



**HAL**  
open science

# Etude de la dynamique d'excitation ro-vibrationnelle de molécules d'intérêt astrophysique par collision avec He ou H<sub>2</sub>

Yosra Ajili

► **To cite this version:**

Yosra Ajili. Etude de la dynamique d'excitation ro-vibrationnelle de molécules d'intérêt astrophysique par collision avec He ou H<sub>2</sub>. Autre. Université Paris-Est; Université de Tunis. Faculté des sciences de Tunis, 2014. Français. NNT : 2014PEST1057 . tel-01127409

**HAL Id: tel-01127409**

**<https://theses.hal.science/tel-01127409>**

Submitted on 7 Mar 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse présentée pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université Paris-Est**

Spécialité : Chimie

École doctorale SCIENCES, INGENIERIE ET ENVIRONNEMENT

**Docteur de la Faculté des Sciences de Tunis**

Spécialité : Physique

Par

**Yosra AJILI**

**Étude de la dynamique d'excitation ro-vibrationnelle  
de molécules d'intérêt astrophysique par collision  
avec He ou H<sub>2</sub>**

Thèse soutenue le 20 Juin 2014 devant le jury composé de :

<b>Samia Kaddour</b>	<b>Professeur à la Faculté de Sciences de Tunis</b>	<b>Président de jury</b>
<b>Salima Boughdiri</b>	<b>Maître de conférences à la Faculté de Sciences de Tunis</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Thierry Leininger</b>	<b>Professeur des Universités, HDR, Université Paul Sabatier, Toulouse</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Thierry Stoecklin</b>	<b>Directeur de Recherche CNRS, HDR, Université Bordeaux 1</b>	<b>Examineur</b>
<b>Majdi Hochlaf</b>	<b>Professeur des Universités, HDR, Université Paris-Est</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>Nejm-Eddine Jaïdane</b>	<b>Professeur à la Faculté de Sciences de Tunis</b>	<b>Directeur de thèse</b>

# Remerciement

Cette thèse de Doctorat a été réalisée dans le cadre d'une convention de cotutelle entre la **Faculté des Sciences de Tunis** et l'**Université Paris Est Marne-La-Vallée**. Ma thèse a été un moment vraiment enrichissant de ma vie. J'ai appris à me questionner, à analyser, à prendre du recul pour mieux comprendre les tenants et les aboutissants de mes travaux. Bien sûr, Je n'aurai pas pu faire ces découvertes sans l'entourage qui m'a encadré, que je souhaite bien évidemment remercier.

J'ai tout d'abord une pensée émue pour mon directeur de thèse tunisien **Pr. Nejm-Eddine Jaidane** pour la confiance qu'il m'a accordée en m'acceptant au sein du laboratoire de Spectroscopie Atomique Moléculaire et Applications (LSAMA) depuis mon stage de mastère en 2010, et pour m'avoir fait partager son enthousiasme communicatif pour la recherche scientifique. Je tiens aussi à saluer sa gentillesse qui a permis d'installer une atmosphère de convivialité toute particulière dans ce laboratoire. Je lui remercie de m'encadrer, de m'accorder soutien et disponibilité de tous les instants et pour avoir contribué en bonne partie au succès de ce travail. Merci pour les multiples conseils et pour toutes les heures qu'il a consacrées pour répondre à mes questions. Enfin, j'étais extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail doctoral.

Mes remerciements vont également à mon directeur de thèse français **Pr. Majdi Hochlaf** qui a eu la patience de m'encadrer durant ces trois années et qui est parvenue à me faire terminer ce projet de thèse malgré les nombreux moments de découragement. Par sa vision de la recherche, son encadrement constructif, ses connaissances, son expertise, et son soutien sans faille, il m'a permis de traverser sans encombre ces trois années de thèse, et a contribué de façon décisive au succès de

ce travail de thèse. J'aimerais également lui dire à quel point j'ai apprécié sa grande disponibilité pour la lecture et la relecture des documents que je lui ai adressés.

A vous deux, je voudrais transmettre mes plus chaleureux remerciements. Travailler avec vous a été un grand plaisir aussi bien sur le plan humain que scientifique.

Je tiens aussi à remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail et d'être présents lors de la soutenance. Je remercie **Pr. Samia Kaddour** pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de juger ce travail et de présider le jury de soutenance. Mes sincères remerciements vont aussi à **Pr. Thierry Leininger** et **Dr. Salima Boughdiri** pour avoir accepté la relecture critique et constructive de ce manuscrit. Je remercie également **Dr. Thierry Stoecklin** pour avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail.

J'ai une pensée particulière pour **Dr. Kamel Hammami** qui a toujours suivi mon travail avec intérêt. Je voudrais lui remercier pour me donner un coup de main, pour m'encourager, pour me remonter le moral et pour me débloquer quand je n'arrivais plus à avancer dans mes calculs de dynamique. Je tiens aussi à lui remercier pour sa contribution dans l'avancement de mes travaux et pour les longues discussions fructueuses dans le laboratoire LSAMA.

Merci à tous les thésards du LSAMA, dont certains sont devenus de véritables amis. Une Mention particulière à **Olfa, Dorra, Khaouter, Yosra, Amira, Insaf, sandra, Rahma Achref, Khaled, Yassine et Sameh** pour tant de bons moments passés ensemble.

J'adresse mes sincères remerciements à **Pr. Najia Komaha** pour l'accueil chaleureux au Maroc et à **Pr. Khadija Marakchi** pour sa gentillesse et pour les agréables moments passés ensembles à Rabat.

Merci aux diverses personnes avec qui j'ai pu collaborer, parmi lesquelles **François Lique** et **Yulia Kaliguna**.

Merci au **Ministère tunisien de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique** pour avoir financé mes séjours en France et à l'**Ecole Doctorale SIE de l'Université Paris-Est Marne La Vallée** pour avoir financé mon séjour au Maroc dans le cadre du projet Européen **CAPZEO**.

Et puis la famille est certainement un soutien indispensable. Je remercie du fond du cœur mes parents **Khemais** et **Fatma** qui m'ont toujours encouragé à aller plus loin sans exercer une quelconque pression. Leur fierté a toujours été une source d'encouragement. Je n'oublie pas, bien sûr, ma sœur et mes frères : **Myriam, Adel et Haroun**. J'ai une pensée toute particulière pour mon oncle **Reda**, Merci du fond du cœur pour ta gentillesse et l'accueil chaleureux à Paris, ainsi que pour les crises de rire lors de nos sorties ensemble. Dans ce cercle, j'inclus encore plusieurs membres de ma famille : **Khadija, Aziza, Aymen**.

Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets sans remercier mon très cher mari **Mohamed Elarbi** qui a été toujours présent pour m'encourager et me soutenir. Ses sacrifices, son soutien moral et matériel, sa gentillesse sans égal et son profond attachement m'ont permis de réussir ces trois années de thèse.

Merci enfin à tous ceux, nombreux sans doute, que j'ai oublié de nommer mais mériteraient de l'être. Puissent-ils se satisfaire de cette citation collégiale.

A toutes ces personnes, je suis énormément reconnaissante pour tout ce qu'elles ont pu m'apporter tant sur le plan professionnel que personnel.

# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>4</b>
<b>Table des figures</b>	<b>8</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>12</b>
<b>1 Introduction générale</b>	<b>18</b>
<b>I Cadre théorique</b>	<b>28</b>
<b>2 Méthodes et outils théoriques</b>	<b>29</b>
2.1 Approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	30
2.1.1 Approximation adiabatique . . . . .	31
2.2 Bases d'orbitales atomiques . . . . .	33
2.2.1 Classification des bases . . . . .	35
2.2.2 Bases explicitement corrélées . . . . .	37
2.2.3 Extrapolation à la limite des bases complètes . . . . .	38
2.3 Résolution de l'équation de Schrödinger électronique . . . . .	40
2.3.1 Méthode Hartree-Fock . . . . .	40
2.3.2 Limites de la méthode HF . . . . .	43
2.3.3 Corrélation électronique . . . . .	43
2.3.4 Méthodes Post-Hartree-Fock . . . . .	44
2.3.5 Théorie de Møller-Plesset . . . . .	44
2.3.6 Méthode des clusters couplés . . . . .	46

2.3.7	Théorie de perturbation à symétrie adaptée . . . . .	49
2.3.8	Méthodes explicitement corrélées . . . . .	51
2.3.9	Motivation des méthodes explicitement corrélées . . . . .	52
2.3.10	Concept des méthodes explicitement corrélées . . . . .	53
<b>3</b>	<b>Etude théorique de l'interaction d'un complexe moléculaire</b>	<b>63</b>
3.1	Calcul de la SEP . . . . .	63
3.1.1	Energie d'interaction . . . . .	63
3.1.2	Erreur de superposition des bases . . . . .	63
3.1.3	Méthode de contreponds . . . . .	64
3.1.4	Erreur de la consistance en taille . . . . .	64
3.2	Etude de l'interaction à longue portée . . . . .	65
3.2.1	Méthode du champ fini . . . . .	67
3.2.2	Etude de l'interaction de deux molécules dans un champ élec- trique . . . . .	68
3.2.3	Cas particulier : interaction entre deux molécules linéaires . .	73
<b>4</b>	<b>Théorie de diffusion moléculaire</b>	<b>75</b>
4.1	Méthode de close coupling . . . . .	77
4.2	Sections efficaces de l'élargissement des raies par pression . . . . .	82
4.3	Taux de collision . . . . .	84
4.4	Résolution numérique des équations couplées . . . . .	85
4.4.1	Code MOLSCAT . . . . .	85
4.4.2	Implémentation de la surface de potentiel . . . . .	86
4.4.3	Propagateur "log dérivative" . . . . .	86
4.4.4	Paramètres de calcul . . . . .	88
4.5	Calcul des énergies des états liés . . . . .	89
4.5.1	Description du code BOUND . . . . .	89
4.5.2	Paramètres de calcul . . . . .	90

## **II Application 92**

### **5 Excitation rotationnelle des ions moléculaires $^{12}\text{CF}^+$ et $^{13}\text{CF}^+$ par collision avec He 93**

5.1	Introduction . . . . .	93
5.2	Calcul de la SEP . . . . .	94
5.3	Interpolation du potentiel d'interaction du système $\text{CF}^+\text{-He}$ . . . . .	99
5.4	Etude de la dynamique de collision . . . . .	104
5.5	Sections efficaces . . . . .	107
5.5.1	Test de convergence . . . . .	107
5.5.2	Calcul des sections efficaces . . . . .	108
5.6	Taux de collision . . . . .	112
5.7	Comparaison entre les résultats de dynamique de collision des isotopes $^{12}\text{CF}^+$ et $^{13}\text{CF}^+$ par He . . . . .	114
5.8	Conclusion . . . . .	117

## **III Résultats 119**

### **6 Excitation rotationnelle de la molécule HCl par collision avec He 120**

6.1	Introduction . . . . .	120
6.2	Surface d'interaction du système HCl-He . . . . .	124
6.2.1	Description de la géométrie du système . . . . .	124
6.2.2	Calcul de la SEP . . . . .	126
6.2.3	Comparaison avec la littérature . . . . .	130
6.2.4	Caractéristiques techniques . . . . .	134
6.2.5	Développement analytique du potentiel d'interaction . . . . .	135
6.2.6	Aspect asymptotique de la SEP . . . . .	137
6.3	Excitation rotationnelle de la molécule HCl par collision avec He . . . . .	141
6.3.1	Sections efficaces . . . . .	141
6.3.2	Tests de convergence . . . . .	142
6.3.3	Calcul des sections efficaces intégrales . . . . .	142

6.3.4	Sections efficaces de l'élargissement des raies spectrales . . . .	143
6.3.5	Taux de collision . . . . .	146
6.4	Conclusion . . . . .	147
<b>7</b>	<b>Etude du dimère de CO<sub>2</sub></b>	<b>150</b>
7.1	Introduction . . . . .	150
7.2	Etude de l'interaction du dimère de CO <sub>2</sub> . . . . .	155
7.2.1	Système de coordonnées . . . . .	155
7.2.2	Propriétés de symétrie . . . . .	156
7.2.3	Spectroscopie vibrationnelle du dimère de CO <sub>2</sub> . . . . .	157
7.2.4	Etude du dimère de CO <sub>2</sub> pour des configurations particulières	158
7.2.5	Etude asymptotique . . . . .	163
7.2.6	comparaison avec la littérature . . . . .	167
7.3	Génération de la SEP . . . . .	169
7.3.1	Analyse de la SEP du dimère de CO <sub>2</sub> . . . . .	170
7.3.2	Représentation analytique de la SEP . . . . .	170
7.4	Validation de la SEP . . . . .	173
7.4.1	Second coefficient du viriel . . . . .	174
7.4.2	Premier moment spectral . . . . .	176
7.4.3	Etats liés du dimère de CO <sub>2</sub> . . . . .	176
7.5	Conclusion . . . . .	178
<b>8</b>	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>181</b>
8.1	Conclusion générale . . . . .	181
8.2	Perspectives . . . . .	183
	<b>Bibliographie</b>	<b>185</b>
<b>A</b>	<b>Coefficients radiaux <math>V_\lambda</math></b>	<b>197</b>
<b>B</b>	<b>Taux de collision</b>	<b>201</b>
<b>C</b>	<b>Publication scientifique</b>	<b>226</b>

# Table des figures

1.1	Vue d'ensemble de l'expérience de faisceaux croisés [9]. . . . .	21
1.2	Vue interne de la chambre de collision : les deux faisceaux moléculaires ( $O_2$ et $H_2$ ) se croisent dans la zone d'ionisation du spectromètre utilisé pour détecter les différentes espèces [9]. L'angle de croisement peut être ajusté entre $90$ et $12,5^\circ$ . L'ionisation des molécules d'oxygène est réalisée par irradiation UV (Laser). . . . .	21
1.3	Couverture du journal Physical chemistry Chemical Physics (PCCP) en 2013. . . . .	25
2.1	Illustration des fonctions de polarisation. . . . .	37
2.2	Illustration de l'amélioration de l'énergie de corrélation de l'atome Be par l'utilisation des bases explicitement corrélées [36]. . . . .	38
2.3	Illustration de l'extrapolation CBS par le calcul de l'énergie totale de la molécule $H_2O$ par la méthode de Møller Plesset MP2 (voir ci-après). . . . .	39
2.4	Condition "cusp" électron-électron. . . . .	52
3.1	Coordonnées $R$ , $\theta_1$ , $\theta_2$ et $\phi$ décrivant la configuration de deux molécules linéaires. . . . .	73
4.1	Coordonnées du système dans le repère fixe. . . . .	76
5.1	Coordonnées de Jacobi du système $CF^+-He$ . . . . .	95
5.2	Coupes à 1D de la SEP du système $CF^+(X^1\Sigma^+)-He(1S)$ pour les valeurs d'angle $\theta = 0^\circ$ , $\theta = 90^\circ$ et $\theta = 180^\circ$ en fonction de la distance $R$ . . . . .	97

5.3	Coupe à 2D de la SEP du système $CF^+(X^1\Sigma^+) - He(1S)$ calculée au niveau de la méthode CCSD(T) avec la base aug-cc-pV5Z, $r_e=2.1812 a_0$ . Les énergies sont en $cm^{-1}$ . . . . .	98
5.4	Comparaison entre l'énergie potentielle ab initio et analytique à longue portée du système $^{12}CF^+-He$ pour $\theta = 90^\circ$ . . . . .	101
5.5	Coefficients radiaux du développement de la SEP ( $\lambda=0, 1, 2, 3$ ) en fonction de la coordonnée R du système $^{12}CF^+-He$ . . . . .	102
5.6	Distribution de Boltzmann des vitesses des particules pour une température donnée. . . . .	106
5.7	Comparaison entre les sections efficaces de l'excitation rotationnelle des isotopes $^{12}CF^+$ et $^{13}CF^+$ par collision avec He en fonction de l'énergie cinétique pour les transitions $0-j'$ avec $j'=1-2$ . . . . .	111
5.8	Sections efficaces de l'excitation rotationnelle de $^{12}CF^+$ et $^{13}CF^+$ par collision avec He en fonction des niveaux $j'$ pour une sélection des valeurs d'énergie cinétique. . . . .	111
5.9	Taux de collision de la désexcitation de $^{12}CF^+$ et $^{13}CF^+$ par collision avec He en fonction de la température cinétique pour les transitions $j-0, j=1-4$ . . . . .	113
5.10	Taux de collision de la désexcitation de $^{12}CF^+$ et $^{13}CF^+$ par collision avec He en fonction des niveaux $j$ pour les transitions $j-j'$ avec $j' = 0$ pour une sélection de valeurs de température cinétique. . . . .	113
6.1	Coordonnées de Jacobi du système HCl-He . . . . .	126
6.2	Contours des SEP en fonction de R et $\theta$ calculées par la méthode CCSD(T)-F12 avec les bases aug-cc-pVTZ (tracé a), cc-pVDZ-F12 (tracé b), cc-pVTZ-F12 (tracé c) et la méthode CCSD(T) avec l'extrapolation CBS (tracé d). Les énergies sont en $cm^{-1}$ . . . . .	129
6.3	Approximation d'une fonction de Slater par une, deux trois et quatre gaussiennes. . . . .	130
6.4	Coupes unidimensionnelles de la SEP du système $O_2-He$ calculées à différents niveaux de la théorie [134]. . . . .	131

6.5	Comparaison des coefficients $V_\lambda$ ( $\lambda=0, 1, 2, 3$ ) du développement des SEPs CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ et CCSD(T)/CBS en fonction de la coordonnée R. .	136
6.6	Comparaison entre l'énergie potentielle ab initio et celle obtenue à partir de la représentation analytique en fonction de la coordonnée R pour une sélection d'angles $\theta$ . . . . .	137
6.7	Potentiel d'interaction $V(R,\theta)$ de l'arrangement HCl-He ( $\theta = 180^\circ$ tracé supérieur) et de l'arrangement ClH-He ( $\theta=0^\circ$ tracé inférieur). .	138
6.8	Sections efficaces totales de la désexcitation de la molécule HCl par collision avec He pour quelques transitions en fonction de l'énergie cinétique . . . . .	144
6.9	Comparaison entre nos taux de la désexcitation de HCl par collision avec He avec ceux de Neufeld et al. [107] pour différentes transitions en fonction de la température cinétique . . . . .	148
7.1	Système de coordonnées du dimère de CO <sub>2</sub> . . . . .	156
7.2	Modes de vibration intermonomères du dimère de CO <sub>2</sub> . . . . .	159
7.3	Structures de quelques configurations d'interaction du dimère de CO <sub>2</sub> . . . . .	161
7.4	Coupes d'énergie potentielle de l'interaction du complexe CO <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> en fonction de la coordonnée R pour la configuration linéaire (0-0-0) (tracé supérieur) et celle d'équilibre (60-60-0)(tracé inférieur). . . . .	162
7.5	Coupes des énergies potentielles ab initio (calcul CCSD(T)-F12b) du complexe CO <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> en fonction de la coordonnée R à longue portée pour les configurations d'équilibre (60-60-0) (tracé supérieur) et linéaire (60-60-0) (tracé inférieur) en comparaison avec les potentiels multipolaires. . . . .	165
7.6	Contours bidimensionnelles de la SEP d'interaction du dimère de CO <sub>2</sub> calculée au niveau CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ. Les autres variables sont fixées à leurs valeurs d'équilibre dans la configuration parallèle glissée (60-60-0) (c.f. tableau 7.2.6). . . . .	171

- 7.7 Contours bidimensionnelles de la SEP d'interaction du dimère de  $\text{CO}_2$  calculée au niveau CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ pour  $R=7.8 a_0$ ,  $\varphi=0^\circ$  (tracé supérieur) et pour  $R=10,6 a_0$ ,  $\varphi=0^\circ$  (tracé inférieur). 172
- 7.8 Variation du second coefficient du viriel en fonction de la température pour le dimère de dioxyde de carbone. Voir Ref [200] pour plus de détails sur les résultats correspondants à EPM2, TraPPE et GCPCDO. 175
- 7.9 Variation du premier moment spectral en fonction de la température pour les bandes rototranslationelles du dimère de dioxyde de carbone. 177

# Liste des tableaux

5.1	Distribution de la charge positive dans l'ion $CF^+$ calculé par le code MOLPRO en utilisant la méthode CCSD(T) associée à la base aug-cc-pV5Z . . . . .	96
5.2	Comparaison entre l'énergie potentielle <i>ab initio</i> et celle obtenue à partir de l'ajustement analytique. . . . .	103
5.3	Test de convergence sur les sections efficaces (en $\text{\AA}^2$ ) pour différentes tailles de la base rotationnelle pour quelques énergies de collision (en $\text{cm}^{-1}$ ) . . . . .	109
5.4	Paramètres de calcul utilisés dans le code MOLSCAT. . . . .	109
5.5	Energies des niveaux rotationnels (en $\text{cm}^{-1}$ ) des ions moléculaires $^{12}CF^+$ et $^{13}CF^+$ . . . . .	114
5.6	Comparaison entre les sections efficaces (en $\text{\AA}^2$ ) des systèmes $^{12}CF^+-\text{He}$ et $^{13}CF^+-\text{He}$ . . . . .	116
6.1	Comparaison des minima d'énergie potentielle entre nos résultats et celles de la littérature pour différentes orientations de HCl-He. . . . .	133
6.2	Caractéristiques des calculs d'un point singulier en utilisant différentes méthodes et bases pour le calcul de la SEP. . . . .	134
6.3	Paramètres moléculaires utilisés dans le calcul analytique. Toutes les valeurs sont en u.a. . . . .	140
6.4	Paramètres de calcul introduits dans le code MOLSCAT . . . . .	142
6.5	Comparaison entre les sections efficaces théoriques et expérimentales de l'élargissement des raies de la molécule HCl par He à 300 K. . . . .	145

6.6	Comparaison entre les sections efficaces théoriques et expérimentales de l'élargissement des raies de la molécule DCl par He à 300 K. . . . .	146
7.1	Propriétés moléculaires du CO <sub>2</sub> calculées au niveau CCSD(T)/aug-cc-pVQZ. . . . .	166
7.2	Comparaison entre les caractéristiques du présent potentiel avec celles précédemment publiées pour une sélection d'orientation du système CO <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> . . . . .	168
7.3	Caractéristiques du calcul d'une énergie d'interaction du complexe CO <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> . . . . .	169
7.4	Paramètres de calcul utilisés dans le code BOUND. . . . .	178
7.5	Energies des niveaux A <sub>1</sub> <sup>+</sup> (en cm <sup>-1</sup> ) du dimère de CO <sub>2</sub> . . . . .	179
A.1	Coefficients radiaux V <sub>λ</sub> du système <sup>12</sup> CF <sup>+</sup> -He. . . . .	198
A.2	Coefficients radiaux V <sub>λ</sub> de la surface CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ du système HCl-He. . . . .	199
A.3	Coefficients radiaux V <sub>λ</sub> de la surface CCSD(T)/CBS du système HCl-He. . . . .	200
B.1	Taux de la désexcitation (en cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ) de l'isotope <sup>12</sup> CF <sup>+</sup> par collision avec He en fonction de la température cinétique (en K) . . . . .	202
B.2	Taux de la désexcitation (en cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ) de l'isotope <sup>13</sup> CF <sup>+</sup> par collision avec He en fonction de la température cinétique (en K) . . . . .	208
B.3	Taux de la désexcitation (en cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ) de la molécule HCl par collision avec He en fonction de la température cinétique (en K). Résultats générés à partir de la surface CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ. . . . .	214
B.4	Taux de la désexcitation (en cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ) de la molécule HCl par collision avec He en fonction de la température cinétique (en K). Résultats générés à partir de la surface CCSD(T)CBS. . . . .	220

# Liste des abréviations

- SEP** : Surface d'énergie potentielle
- vdW** : van der Waals
- CCSD(T)** : Méthodes clusters couplés standards avec simple, double et un traitement perturbatif des excitations triples
- CCSD(T)-F12** : Méthodes clusters couplés explicitement corrélée avec simple, double et un traitement perturbatif des excitations triples
- CBS** : extrapolation dans l'ensemble des bases complètes
- SAPT** : Théorie de perturbation à symétrie adaptée
- MIS** : Milieu interstellaire
- 2D** : Bidimensionnelle
- 4D** : quadridimensionnelle
- BO** : Born-Oppenheimer
- OM** : Orbitale moléculaire
- OA** : Orbitale atomique
- LCAO** : Combinaison linéaire d'orbitales atomiques
- STO** : Orbitale de type Slaterienne
- GTO** : Orbitale de type Gaussienne
- HF** : Hartree-Fock
- DS** : Déterminant de Slater
- MP<sub>n</sub>** : Møller Plesset d'ordre n
- RI** : Résolution de l'identité
- BSSE** : Erreur de superposition de bases

## Abstract

The main goal of this work is to examine the capabilities of explicitly correlated coupled cluster (CCSD(T)-F12) methods for the mapping of multidimensional potential energy surfaces (PESs) at short, medium and long intermolecular ranges and therefore their use in the determination of accurate collisional data for a wide range of collision energies after dynamical computations. This is done through close comparisons of these PESs and corresponding data to those deduced using standard coupled cluster approaches with perturbative treatment of triple excitations (CCSD(T)). Therefore, we definitely establish that CCSD(T)-F12 in connection with the aug-cc-pVTZ basis set is the method of choice for the generation of such accurate PESs with strong reduction of computational cost (CPU and disk occupancy). As a benchmark, we treated the rotational excitation induced by collision of HCl/DCI-He and CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> van der Waals molecular systems, which are relevant for astrophysics and planetary atmospheres, respectively. For HCl-He and DCI-He, we closely compared the results deduced from PESs calculated with explicitly correlated and standard coupled cluster methods. These PESs were generated over the intermonomer degrees of freedom. Through these comparisons, we have shown that the use of explicitly correlated CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ method overcomes the accuracy of the reference approach CCSD(T) associated with the complete basis set (CBS) with a very low computational cost (2 orders of magnitude less). The quality of the explicitly correlated potential surface was verified by cross sections and collision rate calculations. Then, we extended our findings to the CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> larger molecular systems. Hence, we generated four-dimensional (4D) PES of the carbon dioxide dimer (CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> using the CCSD(T)-F12 method and we compared it with other surfaces specially with that generated by the CCSD(T)/CBS and SAPT approaches. Again, we established the performance of explicitly correlated method to account fully for electron correlation. This was validated after dynamical calculations, where second virial coefficient, first spectral moment and vibrational energies of the CO<sub>2</sub> dimer were computed and compared to previous experimental and theoretical data. In total, we recommend the use of CCSD(T)/aug-cc-pVTZ method for the investigation

of weak interactions occurring between polyatomic-polyatomic systems for a wide range of applications.

## Résumé

Le but principal de ce travail est d'examiner la capacité des méthodes clusters couplés explicitement corrélés (CCSD(T)-F12) pour la génération des surfaces d'énergie potentielle (SEPs) multidimensionnelles à courte, moyenne et longue portées intermoléculaires et leur utilisation dans la détermination des spectres des systèmes van der Waals (vdW) et des données de collision sur une large gamme d'énergie de collision. Ceci a été fait par une comparaison directe des surfaces de potentiel et des résultats générés à partir de l'utilisation des méthodes clusters couplés standards avec simple, double et un traitement perturbatif des excitations triples (CCSD(T)) et explicitement corrélée CCSD(T)-F12. En effet, nous démontrons que la méthode CCSD(T)-F12 en connection avec la base aug-cc-pVTZ est la méthode de choix pour la génération de ces surfaces de potentiel avec une réduction du coût de calcul (temps CPU et occupation disque). Ceci est illustré à travers l'étude des systèmes vdW HCl/DCl-He et CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> qui sont importants pour l'astrophysique et les atmosphères planétaires. Pour HCl/DCl-He, nous avons comparé les résultats issus des SEPs explicitement corrélés et celles calculées avec les méthodes cluster couplés standards. Ces SEP ont été générées le long des coordonnées intermonomères. A travers ces comparaisons, nous avons montré que l'utilisation des méthodes CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ explicitement corrélés permet de dépasser la précision de l'approche CCSD(T)/CBS (prise comme référence) avec un coût de calcul très réduit. La qualité de la surface de potentiel explicitement corrélée a été vérifiée par le calcul des sections efficaces et des taux de collision d'excitation rotationnelle de HCl/DCl par He. Par la suite, Nous étendons, notre étude aux systèmes moléculaires plus larges à travers l'étude du dimère de dioxyde de carbone, (CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Ainsi, nous avons généré une SEP d'interaction à 4 dimensions pour le dimère de dioxyde de carbone en utilisant la méthode CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ qui a été comparée avec d'autres surfaces et spécialement avec celle générée par les approches

de référence CCSD(T)/CBS et SAPT. Cette comparaison a bien prouvé la performance des méthodes explicitement corrélées pour la description de la corrélation électronique. Ceci, a été validé par des calculs de dynamique qui ont permis de déterminer le second coefficient du viriel, le premier moment spectral et les niveaux vibrationnels du dimère de CO<sub>2</sub> et leur comparaison aux résultats expérimentaux et théoriques existants. Nous recommandons donc l'utilisation de la méthode CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ pour l'étude des interactions moléculaires impliquant des systèmes polyatomique-polyatomique faiblement liés.

# Chapitre 1

## Introduction générale

L'étude des collisions inélastiques nécessite la génération des SEPs qui décrivent l'interaction entre les particules en collision suivie par le traitement de la dynamique collisionnelle des noyaux sur ces surfaces. Pour faire correspondre les investigations expérimentales aux exigences de précision astrophysique, un calcul précis de la surface d'interaction du système en collision à courtes, moyennes et longues distances internucléaires est obligatoire. Actuellement, le télescope Herschel et l'interféromètre ALMA ouvrent de nouveaux horizons d'observations pour les longueurs d'onde dans l'infrarouge lointain et le submillimétrique avec des résolutions spatiales et spectrales inégalées. Pour tirer le maximum d'information de ces observations, une connaissance précise des processus physiques et chimiques (y compris l'excitation collisionnelle) qui se produisent dans le milieu interstellaire (MIS) est requise. Ceci est également le cas des systèmes importants pour la physico-chimie des atmosphères planétaires.

Généralement, une étude des surfaces d'interaction en utilisant l'approche CCSD(T) en connexion avec les bases à valence augmentée, polarisée, corrélée et consistante de type Triple et Quadruple Zêta (en anglais augmented correlated consistent polarised Valence Triple and Quadruple Zêta "aug-cc-pVTZ and aug-cc-pVQZ"), CCSD(T)/aug-cc-pVTZ et CCSD(T)/aug-cc-pVQZ respectivement, donne des résultats suffisamment précis (après calculs de dynamique). Cependant, en tenant compte des présentes et futures investigations expérimentales et des observations spectrales à très

haute résolution, nous devons aller au-delà de ce niveau de théorie. C'est notamment le cas pour les mesures des faisceaux croisés qui permettent d'identifier les résonances dans les sections efficaces inélastiques [1] à faible énergie de collision. En effet, la localisation des résonances est fortement dépendante de la forme et de la profondeur du puits de potentiel (de nature vdW) formé entre les partenaires en collision. A priori, une bonne description de l'interaction collisionnelle des systèmes diatomique-gaz rare ou triatomique-gaz rare dans ce puits nécessite la génération des surfaces précises extrapolées à l'ensemble des bases complètes CBS. Néanmoins, le coût de tels calculs théoriques est très élevé et peut être un vrai handicap si on a à faire à des systèmes polyatomiques lourds ou à des systèmes à potentiels multiples ou multidimensionnels (par exemple, pour des systèmes moléculaires Renner-Teller ou Jahn-Teller).

D'un point de vue expérimental, l'étude du transfert d'énergie rotationnelle induit par collision a reçu beaucoup d'attention et a connu des avancées inégalées au cours des quarante dernières années. L'obtention des résultats expérimentaux de très haute précision de la spectroscopie et de l'excitation rovibrationnelle des systèmes moléculaires à la fois à couches fermées et ouvertes par collision avec des gaz rares ou avec des petites molécules diatomiques est devenue aujourd'hui possible. En effet, les techniques de double résonance permettent la préparation des molécules dans un seul état rotationnel excité [2, 3, 4]. Par exemple, ceci est effectué à travers l'expérience de la Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme (CRESU) à des températures allant jusqu'à 7 K pour  $\text{NO}_4$  [5] et 15 K pour CO [6]. Dans ces expériences, le gaz principal considéré comme le partenaire de collision est l'atome He. Ceci est également réalisable avec l'utilisation de l'hydrogène moléculaire  $\text{H}_2$  comme un bain de gaz. Pour les collisions impliquant des molécules dans leurs états électroniques fondamentaux, les sources de jet supersoniques constituent des moyens efficaces pour la préparation de l'état initial puisque toutes les molécules sont refroidies dans les états rovibrationnels les plus bas. Pour les molécules ayant une grande constante de rotation, la population de l'état rovibrationnel est conséquente. Ceci a été effectué par exemple dans les expériences des faisceaux moléculaires croisés

(voir figures 1.1) de Meulen [7] ou Scharfenberg et al. [8]. En outre, ce faisceau moléculaire a été croisé avec un second faisceau. Après la mesure de la distribution des molécules sur les états finaux, il est possible de déterminer les sections efficaces intégrales relatives, en utilisant soit la fluorescence induite par laser soit l'ionisation multiphotonique par résonance renforcée. Récemment, Chefdeville et al. [1] ont utilisé ces expériences pour mesurer les sections efficaces de la transition inélastique de la molécule CO par collision avec H<sub>2</sub> pour des énergies en-dessous de 4 cm<sup>-1</sup>.

Afin d'avoir un excellent accord entre les spectres et les sections efficaces théoriques et ceux mesurés expérimentalement, un calcul très précis de la surface de potentiel d'interaction est essentiel. Il a été montré que l'approche CCSD(T)/aug-cc-pVQZ permet d'atteindre une telle bonne précision. Néanmoins, l'application de cette méthode est généralement limitée à des systèmes de petite taille tels que les complexes diatomique-He/H<sub>2</sub> et certains systèmes triatomique-He/H<sub>2</sub>. Les restrictions résident essentiellement dans le coût computationnel exorbitant afin de générer le potentiel d'interaction intermonomères. En effet, les méthodes standards ab initio, en dépit de leur précision, sont assez coûteuses particulièrement lorsque le système moléculaire contient plus de trois atomes. Récemment, les méthodes explicitement corrélées développées par Adler et al. [10] et Knizia et al. [11] et implémentées dans le code MOLPRO [12] ont été utilisées avec succès pour la détermination des énergies de réactions, des structures d'équilibre, des propriétés spectroscopiques [10, 11, 13] et pour la génération des SEPs multidimensionnelles pour des applications spectroscopiques au-delà de l'approximation harmonique [14] avec un coût de calcul très réduit. Ceci été le cas pour les systèmes moléculaires rigides. Dans cette thèse, nous avons établi une stratégie pour utiliser les méthodes explicitement corrélées pour la génération des SEPs multidimensionnelles des systèmes moléculaires vdW. La validation étant basée sur la vérification de la sensibilité des calculs de dynamique quantique, qui sont exacts, à la qualité de la SEP calculée. Nous avons également comparé les SEPs multidimensionnelles hautement corrélées basée sur la comparaison des résultats issus d'un calcul clusters couplés standard et explicitement corrélé. Pour cela, nous avons effectué des calculs de structure électronique de haute précision sur des

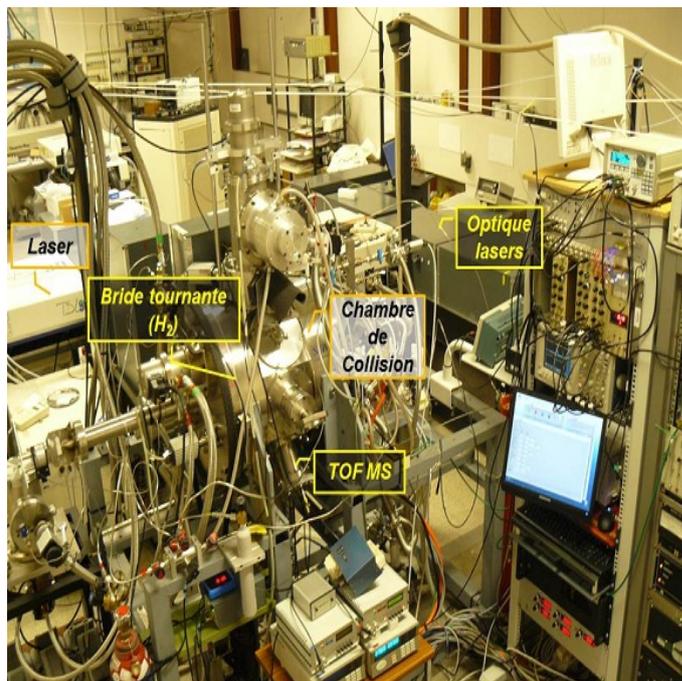


FIGURE 1.1 – Vue d'ensemble de l'expérience de faisceaux croisés [9].

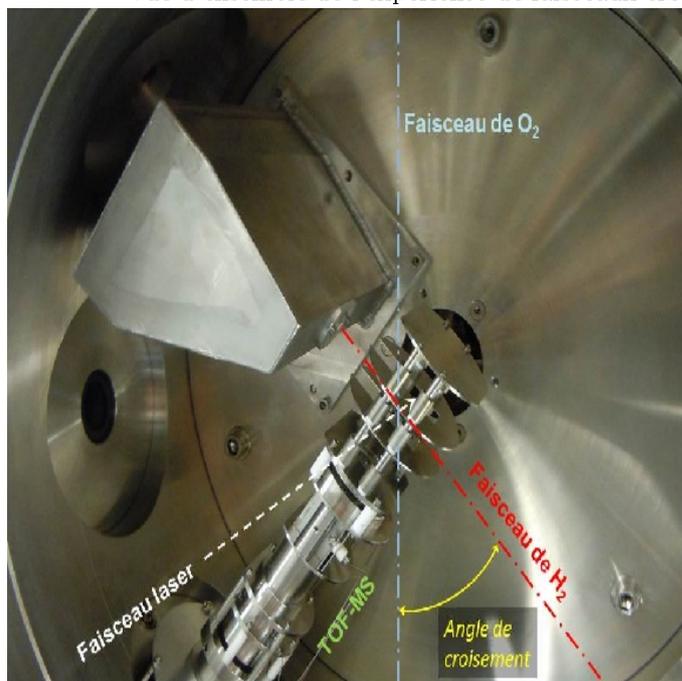


FIGURE 1.2 – Vue interne de la chambre de collision : les deux faisceaux moléculaires ( $O_2$  et  $H_2$ ) se croisent dans la zone d'ionisation du spectromètre utilisé pour détecter les différentes espèces [9]. L'angle de croisement peut être ajusté entre  $90$  et  $12,5^\circ$ . L'ionisation des molécules d'oxygène est réalisée par irradiation UV (Laser).

systèmes de trois et six atomes, et ainsi, établi une méthodologie pour l'étude des systèmes plus grands.

Pour illustrer les méthodes clusters couplés standard, nous avons étudié l'interaction moléculaire des isotopes  $^{12}\text{CF}^+$  et  $^{13}\text{CF}^+$  avec He. Ces systèmes sont d'intérêt astrophysique. Le but de l'étude est de déterminer les taux de l'excitation rotationnelle induite par collision. Ces grandeurs physiques sont d'une grande importance pour l'identification de ces molécules dans le MIS ainsi que pour la compréhension de la chimie du fluor. Ces données sont très utiles pour les observations astrophysiques et expérimentales. L'obtention d'excellents résultats pour les taux de collision exige un calcul très précis de la surface de potentiel d'interaction. Cette étude constitue une introduction à la démonstration de l'effet des méthodes de calcul théoriques dans la génération des surfaces de potentiel multidimensionnelles utilisées dans les calculs de dynamique quantique. Ce travail a fait l'objet d'un article publié dans le journal *Astronomy & Astrophysics (A&A)* [15] qui sera présenté dans ce manuscrit en Annexe.

Par la suite, nous présentons l'étude du système HCl-He que nous avons menée. Nous avons donc examiné l'efficacité des méthodes explicitement corrélées CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ pour générer des surfaces bidimensionnelles à courtes, moyennes et longues distances internucléaires tout en ayant un bon compromis entre la précision des résultats et le coût de calcul. Le choix de ce système est motivé par son importance en astrophysique [16, 17, 18, 19, 20, 21] où des données de collision entre HCl et  $\text{H}_2$  ou He sont nécessaires pour bien interpréter les observations. En outre, le système moléculaire HCl-He constitue un système de référence pour tester l'exactitude des approches théoriques pour modéliser les interactions bimoléculaires en particulier les interactions électrostatiques, d'induction et dipolaires. Les surfaces de potentiel calculées sont utilisées dans l'étude de la dynamique collisionnelle sur une large gamme d'énergies de collision. Une comparaison entre les résultats obtenus suite à l'utilisation des approches standard CCSD(T)/CBS et explicitement corrélée CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ est effectuée. Un excellent accord est observé alors que le coût des calculs électroniques est fortement réduit. Cette étude est parue dans

un article publié dans le journal *Physical Chemistry Chemical Physics* (PCCP) [22] qui sera présenté dans ce manuscrit en Annexe. La figure 1.3 ci-dessous a fait la couverture du journal *Physical chemistry Chemical Physics* en 2013.

Nous profitons, par la suite, de la haute performance de la méthode CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ pour la génération des surfaces de potentiel multidimensionnelles à courte, moyenne et longue portée intermoléculaire, pour calculer une SEP quadri-dimensionnelle (4D) pour le dimère de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2\text{-CO}_2$ ). Le choix de l'étude de ce système est justifié par la pertinence du dioxyde de carbone dans un large champ d'applications industrielle, chimiques, atmosphérique, etc. En effet, la compréhension des propriétés thermochimiques et physiques de  $\text{CO}_2$  et de son interaction avec les entités environnantes est d'une grande importance dans la physique et la chimie fondamentale pour une vaste gamme d'applications. De plus, le  $\text{CO}_2$  est présent dans les atmosphères de la terre (0,035%), Venus (96,5%) et Mars (96%), où il est parmi les gaz à effet de serre responsables du réchauffement de la planète. Le  $\text{CO}_2$  contribue également à l'absorption induite par collision des gaz atmosphériques. En particulier, la modélisation précise de l'absorption bimoléculaire en raison de dioxyde de carbone est d'une grande valeur pour les simulations des atmosphères dans ces régions. Ici la SEP du dimère de  $\text{CO}_2$  couvre les régions intermonomères de courte, moyenne et longue portées. La qualité de la SEP explicitement corrélée est vérifiée, après des calculs de dynamique, en comparant avec un ensemble de données expérimentales et théoriques relatives au spectre de vibration, le second coefficient du viriel et le premier moment spectral de  $(\text{CO}_2)_2$ . Une analyse comparative de ces calculs montre que l'approche CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ est une méthode privilégiée (à la fois précise et peu coûteuse en temps de calcul) pour la production de surfaces de potentiel multidimensionnelles pour les systèmes vdW faiblement liés polyatomique-polyatomique. Ce travail étend nos constatations pour le complexe triatomique vdW HCl-He [22] à des systèmes moléculaires plus larges. Ce travail a été accepté pour la publication dans *Journal of Chemical Physics* (JCP). La dernière version soumise et accepté de cet article sera présentée dans ce manuscrit en Annexe.

En somme, ce travail étend les récents travaux de Hochlaf et collaborateurs [23, 24] à des systèmes polyatomique-polyatomique faiblement liés multidimensionnels. Ces auteurs ont récemment établi la validité de la méthodologie CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ pour la génération des potentiels d'interaction polyatomique-gaz rare unidimensionnels à travers l'étude systématique sur des agrégats molécule-gaz rare (M-GR). Ils ont montré que les nouvelles méthodes explicitement corrélées CCSD(T)-F12x (x=a,b) [10, 11] peuvent fournir une description précise de la SEP à proximité des minima vdW ou de transfert de charge des agrégats (M-GR). Par exemple, les niveaux rovibroniques du système Ar-NO<sup>+</sup> [24] sont bien reproduits, à travers la comparaison directe avec le spectre expérimental, par la SEP explicitement corrélée.

## Plan de la thèse

Cette thèse est composée de trois parties :

- Une première partie est consacrée à la présentation du cadre théorique. Cette partie comporte trois chapitres :
  1. Dans le premier chapitre, nous avons présenté les méthodes et les outils théoriques permettant de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Après la présentation des approximations employées, nous détaillons les méthodes Hartree-Fock et Post-Hartree-Fock nécessaires pour la résolution du problème électronique. Nous introduisons, également, une présentation détaillée des méthodes explicitement corrélées assurant une prise en compte d'une grande partie de l'énergie de corrélation électronique. Avec ce large éventail de méthodes de calcul, il nous est possible d'étudier la structure électronique des systèmes moléculaires choisis et de valider l'utilisation des méthodes explicitement corrélées.
  2. Le deuxième chapitre est consacré à l'étude théorique de l'interaction d'un complexe moléculaire. Cette étude comprend, d'une part, une présentation de la stratégie du calcul de la SEP. D'autre part, elle inclut l'étude de l'interaction à longue portée et les méthodes permettant le calcul des

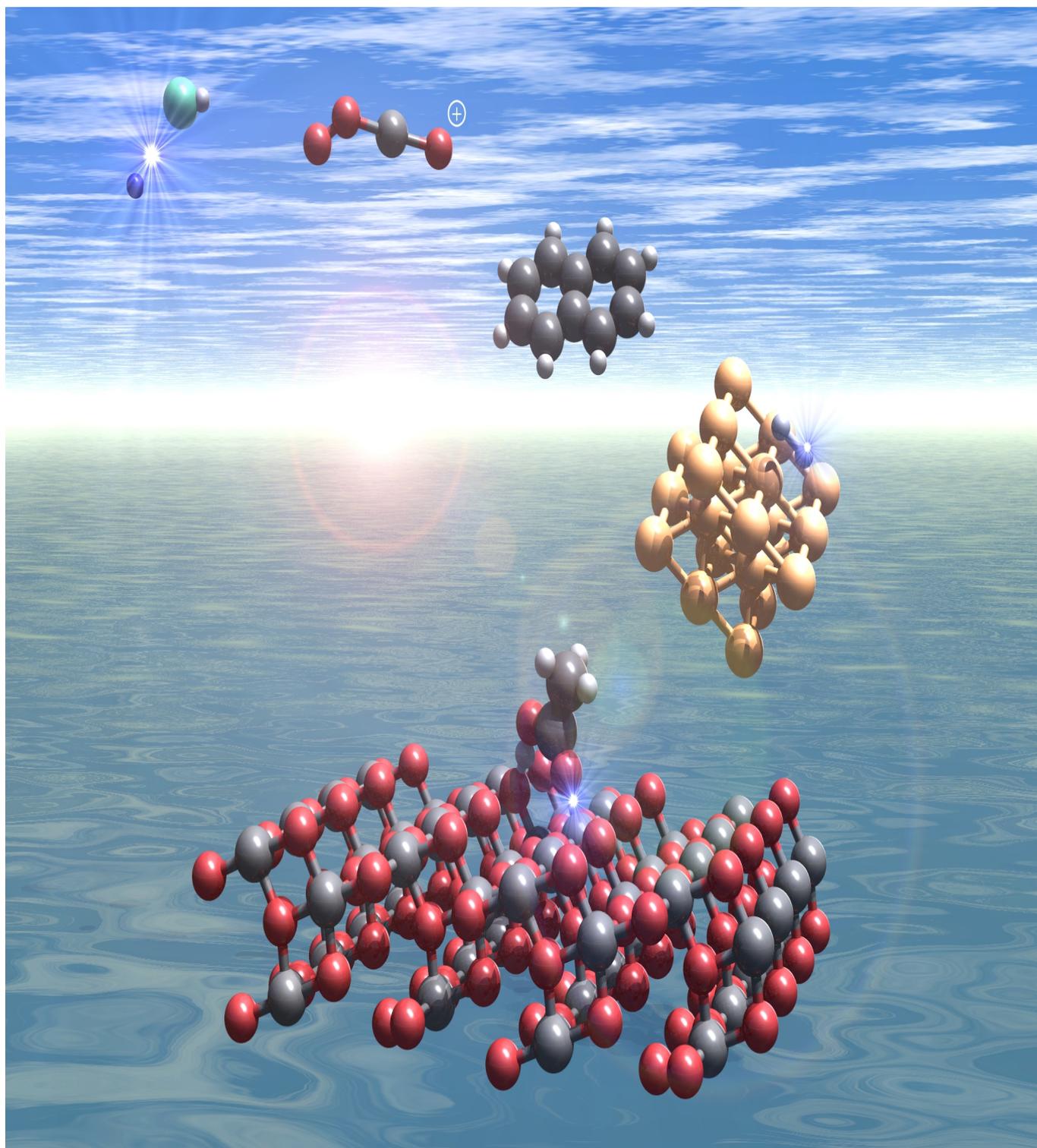


FIGURE 1.3 – Couverture du journal Physical chemistry Chemical Physics (PCCP) en 2013.

propriétés moléculaires.

3. Le troisième chapitre traite la théorie de diffusion moléculaire. Cette théorie est basée sur les méthodes quantiques permettant le calcul des sections efficaces de collision et de l'élargissement des raies par pression menant au calcul des taux de collision. Ce chapitre comprend, aussi, une présentation des codes de calcul dynamique permettant de calculer les sections efficaces et les énergies des états liés.
- La deuxième partie traite l'application des méthodes de calcul électronique standard présentées dans les chapitres de la première partie via l'étude de l'excitation rotationnelle des isotopes  $^{12}\text{CF}^+$  et  $^{13}\text{CF}^+$  en collision avec He. Nous donnons, en outre, la stratégie de calcul de la SEP du système en interaction  $^{12}\text{CF}^+\text{-He}$ , puis nous étendons nos calculs à l'étude de  $^{13}\text{CF}^+\text{-He}$  par déplacement du centre de masse à cause de l'effet isotopique. Nous validons la qualité de la surface ab initio à courte et longue portées intermoléculaires par une comparaison avec un modèle analytique. Par la suite, cette surface est utilisée pour calculer les taux de collision à travers un calcul de sections efficaces de l'excitation rotationnelle des isotopes  $^{12}\text{CF}^+$  et  $^{13}\text{CF}^+$  par collision avec He. Une étude comparative entre les résultats de dynamique des deux isotopes est menée dans le but de préciser les différences entre les données de collision (sections efficaces et taux de collision) des deux ensembles moléculaires.
  - La troisième partie est dédiée aux résultats. Cette partie comporte deux chapitres :
    1. Dans le premier chapitre, nous allons tester et valider l'utilisation des méthodes explicitement corrélées pour la génération des surfaces de potentiel bidimensionnelles pour le système moléculaire HCl-He. La validation est basée sur une stratégie de comparaison directe des SEPs et des résultats obtenus par les méthodes explicitement corrélées et ceux générés en utilisant l'approche de référence CCSD(T)/CBS ainsi que les précédents résultats expérimentaux et théoriques. En effet, la qualité de la surface de potentiel explicitement corrélée a été vérifiée par un calcul de dynamique quantique.

Nous avons généré, ainsi, les sections efficaces de collision, de l'élargissement des raies par pression et les taux d'excitation rotationnelle de la molécule HCl par collision avec He. Un très bon accord entre les grandeurs déduites à partir de la surface explicitement corrélée par rapport à celles obtenues à partir de la surface CCSD(T)/CBS et précédemment calculées reflète la haute qualité de cette surface. Cette étude a montré ainsi que l'utilisation des méthodes explicitement corrélées permet de générer des surfaces de potentiel hautement corrélée et précise avec un coût de calcul très réduit par rapport aux approches ab initio standards. La qualité des résultats obtenus pour le système test HCl-He, nous pousse, par conséquent, à recommander l'utilisation des méthodes explicitement corrélées pour la génération des surfaces de potentiel pour des systèmes moléculaires à plusieurs atomes.

2. Dans le deuxième chapitre, nous allons profiter de la haute performance des méthodes explicitement corrélées pour étudier le dimère de CO<sub>2</sub>. Nous avons, ainsi, calculé une surface de potentiel 4D en utilisant la méthode explicitement corrélée CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ. La qualité de cette surface a été vérifiée par la comparaison avec d'autres surfaces précédemment calculées. D'autre part, nous avons étudié l'aspect asymptotique de la surface à longue portée et nous l'avons validé par une comparaison avec une représentation analytique. La performance de la surface explicitement corrélée calculée a été validée après un calcul de dynamique et la comparaison aux résultats théoriques et expérimentaux précédents du second coefficient du viriel, du premier moment spectral et des énergies des états liés du dimère de CO<sub>2</sub>. Par conséquent, l'approche explicitement corrélées est recommandée comme alternative pour la génération des SEPs des systèmes moléculaires et pour l'interprétation des expériences de diffusion aussi bien que pour la production des données de collision astrophysiques et atmosphériques nécessaires pour l'identification des molécules dans ces milieux.

Première partie

Cadre théorique

# Chapitre 2

## Méthodes et outils théoriques

Notre système (nommé supermolécule) est un ensemble de  $n$  électrons et de  $N$  noyaux de masses respectives  $m_e$  et  $m_N$ . L'information quantique sur cet ensemble est complètement définie par la donnée de sa fonction d'onde  $\Psi(R, r)$  qui décrit les états stationnaires du système.  $\Psi(R, r)$  est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi(R, r) = E_{tot}\Psi(R, r) \quad (2.1)$$

$E$  est l'énergie totale du système moléculaire.

En absence de toute perturbation extérieure, champ électrique ou magnétique, l'hamiltonien non relativiste de la molécule s'écrit :

$$H = T_n + T_N + V_{n-n} + V_{n-N} + V_{N-N} \quad (2.2)$$

(Dans toute la suite nous adoptons le système d'unités atomiques pour lequel  $\hbar=m_e=1$  et  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}=1$ ).

- $T_n$  est l'opérateur énergie cinétique des électrons :

$$T_n = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2$$

- $T_N$  est l'opérateur énergie cinétique des noyaux :

$$T_N = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2$$

- $V_{n-n}$  est l'opérateur énergie potentielle de répulsion électronique :

$$V_{n-n} = \sum_i^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

- $V_{n-N}$  est l'opérateur énergie potentielle d'attraction des électrons par les noyaux :

$$V_{n-N} = - \sum_i^n \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}}{R_{i\alpha}}$$

- $V_{N-N}$  est l'opérateur énergie potentielle de répulsion des noyaux :

$$V_{N-N} = \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta<\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}$$

Les indices  $i$  et  $j$  symbolisent les électrons alors que les indices  $\alpha$  et  $\beta$  symbolisent les noyaux dont  $Z_{\alpha}$  et  $Z_{\beta}$  sont leurs charges relatives.  $r_{ij}$  est la distance entre les coordonnées de l'électron  $i$  et celles de l'électron  $j$ . De même  $R_{\alpha\beta}$  est la distance entre les coordonnées du noyau  $\alpha$  et celles du noyau  $\beta$ .

$$r_{ij} = |r_i - r_j| \text{ avec } i, j = 1, 2, \dots, n \text{ et } i > j$$

$$R_{\alpha\beta} = |R_{\alpha} - R_{\beta}| \text{ avec } \alpha, \beta = 1, 2, \dots, N \text{ et } \alpha > \beta$$

La résolution de l'équation (2.1) n'est possible que dans le cas d'un atome à un seul électron. Dans ce cas, vu l'aspect multicorps de notre système il est impossible de trouver des solutions analytiques à cette équation en utilisant les méthodes de calcul habituelles. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrices en faisant un certain nombre d'approximation dans le but de rendre possible une résolution analytique de cette équation.

## 2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) [25], que nous adoptons tout au long de ce travail, les noyaux sont considérés quasiment immobiles par rapport au mouvement des électrons étant donné que leur masse est beaucoup plus grande devant celle des électrons ( $\frac{m_p}{m_e} \approx 1836$ ). En se basant sur cette approximation,

on peut découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. Ceci permet de scinder l'hamiltonien total du système en deux parties : un hamiltonien électronique  $H_e$  et un hamiltonien nucléaire  $H_N$ .

$$H = H_e + H_N$$

La fonction d'onde  $\Psi(R, r)$  s'écrit donc comme le produit d'une fonction d'onde électronique  $\Psi_e(R, r)$  par une fonction d'onde nucléaire  $\Psi_n(R, r)$  :

$$\Psi(R, r) = \Psi_e(R, r)\Psi_N(R) \quad (2.3)$$

telle que la fonction propre  $\Psi_e(R, r)$  de l'hamiltonien électronique  $H_e$ , appelée fonction d'onde électronique, dépend explicitement des coordonnées électroniques et paramétriquement des coordonnées des noyaux. La valeur propre de  $H_e$  s'interprète comme l'énergie potentielle du mouvement nucléaire caractérisé par la fonction d'onde  $\Psi_N(R)$ .

Dans le cadre de cette approximation, la fonction d'onde  $\Psi(R, r)$  du système s'écrit comme une combinaison linéaire infinie des fonctions d'onde électroniques  $\Psi_e(R, r)$  dont les coefficients sont des fonctions d'onde nucléaires  $\Psi_N(R)$ .

$$\Psi(R, r) = \sum_{i=1}^n \Psi_{N_i}(R)\Psi_{e_i}(R, r) \quad (2.4)$$

Cette écriture stipule que les noyaux se déplacent dans un champ électronique moyen créé par les électrons.

L'approximation fondamentale BO reste valable tant que la molécule n'est pas dans les états électroniques, de vibration et de rotation élevés, autrement dit, les noyaux sont tellement lents que l'on ne peut pas négliger leur vitesse.

### 2.1.1 Approximation adiabatique

En remplaçant dans l'équation (2.1) la fonction d'onde  $\Psi(R, r)$  par son expression (2.4) et en injectant les expressions des hamiltoniens électroniques et nucléaires on obtient :

$$\sum_{i=1}^n (H_e + T_N)\Psi_{e_i}(R, r)\Psi_{N_i}(R) = E_{tot} \sum_{i=1}^n \Psi_{e_i}(R, r)\Psi_{N_i}(R) \quad (2.5)$$

En multipliant à gauche par  $\langle \Psi_{ej} |$  et en tenant compte de l'orthogonalité des fonctions d'onde, on obtient le système d'équations couplées suivant :

$$-\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \{ \nabla_{\alpha}^2 \Psi_{Nj} + \sum_{i=1}^n (2 \langle \Psi_{ej} | \nabla_{\alpha} | \Psi_{ei} \rangle (\nabla_{\alpha} \Psi_{Ni}) + \langle \Psi_{ej} | \nabla_{\alpha}^2 | \Psi_{ei} \rangle \Psi_{Ni}) \} + E_{ej} \Psi_{Nj} = E_{tot} \Psi_{Nj} \quad (2.6)$$

On a un couplage entre les différents états électroniques par l'opérateur énergie cinétique des noyaux. La résolution directe de cette équation est très difficile. Il est donc nécessaire d'introduire d'autres approximations. La technique approximative adaptée à l'approximation BO est celle dite adiabatique [26] qui consiste à négliger les termes de couplage entre les différents états électroniques. L'équation (2.6) devient :

$$-\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N [\langle \Psi_{ej} | \nabla_{\alpha}^2 | \Psi_{ej} \rangle + \nabla_{\alpha}^2] \Psi_{Nj} + E_{ej} \Psi_{Nj} = E_{tot} \Psi_{Nj} \quad (2.7)$$

Le terme  $\langle \Psi_{ej} | \nabla_{\alpha}^2 | \Psi_{ej} \rangle$  est négligé dans le cadre de l'approximation BO à cause de sa faible valeur et la faible variation de la fonction d'onde électronique  $\Psi_{ej}$  en fonction de R. Les deux termes négligés, dans cette approximation, sont appelés termes de couplage non adiabatique.

L'équation de Schrödinger se met alors sous la forme suivante :

$$(T_N + E_{ej}) \Psi_{Nj} = E_{tot} \Psi_{Nj} \quad (2.8)$$

Cette approximation est valide lorsque les états électroniques sont éloignés des régions critiques (croisements évités, interaction de configuration, etc.).

Adopter les approximations de BO et adiabatique revient donc à décomposer l'étude d'un système moléculaire en deux étapes :

- ★ Une première partie qui consiste à résoudre le problème électronique à noyaux supposés fixes, afin de trouver l'énergie  $E_{ei}(R)$  pour chaque état électronique et pour différentes configurations nucléaires. Ceci constitue la SEP.
- ★ Une deuxième partie qui consiste à étudier la dynamique nucléaire sur cette surface dans le but de caractériser les mouvements de vibration et de rotation

pour les systèmes moléculaires liés, ou simuler le mouvement des noyaux lors d'une collision pour les systèmes moléculaires non liés.

## 2.2 Bases d'orbitales atomiques

La détermination des orbitales moléculaires (OMs) d'une molécule donnée est très difficile. Ceci nécessite un développement de ces OMs sur une base de fonction bien choisie. La méthode la plus utilisée est la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO) [27]. Elle consiste à écrire les OMs qui sont les fonctions de base  $\phi_i$  décrivant un électron d'une molécule comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (OAs)  $\chi_i$ , fonction de base à un seul électron centré sur les noyaux de la molécule.

$$\phi_i = \sum_{j=1}^K C_{ij} \chi_j \quad (2.9)$$

avec K est le nombre de fonctions de base des OAs tel que  $K \geq \frac{m}{2}$ , avec  $\frac{m}{2}$  est le nombre d'OMs (cas des systèmes à couches fermées) et  $\chi_j$  est l' OA numéro j telle que :

$$\chi_j(\vec{r}) = R_n(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.10)$$

$R_n(r)$  est la partie radiale des OAs qui peut être décrite par plusieurs types de fonctions de bases.

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$  sont les harmoniques sphériques qui représentent la partie angulaire des OAs.

Pour décrire la partie radiale  $R_n(r)$ , deux types de fonctions de base peuvent être utilisées :

- \* Les orbitales de Slater (STO) (en anglais Slater Type Orbital) [28, 29] qui sont de la forme :

$$S_n(r) = N r^{n-1} e^{-\alpha r} \quad (2.11)$$

N est un facteur de normalisation.

n est le nombre quantique principal qui désigne le numéro de la couche.

$\alpha$  est un paramètre qui représente l'exposant orbitalaire de la STO.

$r$  est la distance de l'électron au noyau.

Les fonctions de Slater ont un bon comportement à l'origine, i.e. quand la distance électron-noyau est nulle. Le problème est que ces fonctions sont très coûteuses en temps de calcul. Elles sont donc souvent utilisées pour les petits systèmes linéaires en se limitant aux domaines des distances internucléaires de courte portée.

\* Les orbitales gaussiennes (GTO) (en anglais Gaussian Type Orbital) [30] qui s'écrivent :

$$G_{ijk}(r) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\alpha r^2} \quad (2.12)$$

$N$  est un facteur de normalisation.

$\alpha$  est un paramètre spécifique de l'orbitale monoélectronique.

$r^2=x^2+y^2+z^2$  telles que  $x$ ,  $y$  et  $z$  sont les coordonnées cartésiennes de l'électron par rapport au centre du noyau.

$l_x+l_y+l_z=l$  est le nombre quantique azimutal qui détermine le type d'orbitale (par exemple  $l_x+l_y+l_z=0, 1, 2$ , etc. représentent respectivement une orbitale de type s, p, d, etc.).

Les fonctions gaussiennes sont les plus utilisées. Elles sont introduites pour accélérer les calculs. En effet, les gaussiennes possèdent une propriété très avantageuse : le produit de deux gaussiennes centrées en deux points A et B différents est une troisième gaussienne centrée en un point C. Par conséquent, le calcul des intégrales biélectroniques à plusieurs centres qui utilisent les OMs décrites par des fonctions gaussiennes est ramené à un calcul des intégrales monocentriques. L'inconvénient des fonctions gaussiennes est qu'elles ne décrivent pas bien les OAs au voisinage du noyau et à grande distances. Cependant, vu que ces fonctions offrent un gain majeur en temps de calcul, elles sont souvent utilisées mais sous forme contractée [31] :

$$G^{contr}(r) = \sum_{p=1}^w d_p G_p(\alpha_p, r) \quad (2.13)$$

Les fonctions  $d_p$  désignent les coefficients de contraction.

$\omega$  est le nombre de gaussiennes contractées.

$G_p$  sont les gaussiennes primitives.

La contraction est particulièrement importante pour les orbitales décrivant les électrons de cœur, car elles sont peu dépendantes de l'environnement extérieur.

### 2.2.1 Classification des bases

La qualité de la base dépend de trois facteurs : le nombre de gaussiennes primitives, l'exposant  $\alpha$  et le type de la contraction. Une base est dite minimale si elle contient une seule fonction exponentielle par sous-couche. Ce type de base est utilisé pour représenter les orbitales des couches internes peu dépendantes de l'environnement chimique de l'atome. Ainsi, nous ne retiendrons qu'une fonction de type "s" pour représenter par exemple l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène. Ce choix est loin d'être le meilleur du fait de la mauvaise représentation de la densité électronique à proximité et à grande distance du noyau.

Dans la pratique, on utilise des bases étendues dont le nombre de fonctions utilisées est plus grand que celui de la base minimale. Si pour un atome donné on veut représenter les orbitales s, p, d, etc., par  $n_1, n_2, n_3, \dots$ , fonctions cela revient à choisir  $n_1, n_2, n_3, \dots$ , exposants de gaussiennes différents telles que les bases correspondantes seront notées  $n_1s n_2p n_3d, \dots$ .

L'avantage des bases étendues est qu'on peut se rapprocher rapidement de la limite HF dans des calculs SCF fait sur des atomes ou des molécules diatomiques à peu d'électrons. Mais, si on a affaire à des molécules de grande taille, on se heurte à plusieurs problèmes liés au grand nombre d'intégrales électroniques à calculer. Ceci nécessite un temps de calcul et des capacités de stockage sur les ordinateurs très importants.

Etant donné, que ces bases ne sont pas suffisamment flexibles pour représenter correctement les orbitales de valence fortement déformées lors de la formation des liaisons chimiques, nous utilisons pour mieux décrire cette région la démultiplication de la couche de valence ou multiple zêta de valence. Les bases usuelles sont repré-

sentées par des fonctions gaussiennes contractées optimisées par Dunning & Woon [32, 33, 34] (elles sont appelées en anglais "Correlation Consistant Polarized Valence X zêta (cc-pVXZ) telles que X=D,T,Q, etc.). Selon le nombre d'OAs utilisées par sous-couche, 2, 3, 4, etc., il s'agit de doubler, tripler, quadrupler, etc., le nombre de fonctions de base initiales pour représenter les OAs contractées. Cette augmentation des fonctions permet de mieux représenter la densité électronique à courte et longue portées. Ces bases présentent l'avantage d'être très compactes notamment par rapport aux OAs naturelles. Afin d'assurer une meilleure représentation des OAs, deux types de fonctions de bases sont classiquement ajoutées : les fonctions de polarisation et les fonctions diffuses.

### **Fonctions de polarisation**

Le but de ces fonctions est de décrire une modification de la forme de la densité électronique autour du noyau. Il s'agit pratiquement de modifier la forme des OAs. Ceci se fait en ajoutant à la couche de valence des fonctions du nombre azimutal "l" d'ordre supérieur. Par exemple, il suffit d'ajouter des orbitales de type p aux atomes d'hydrogène ou des orbitales de type d aux atomes de carbone. Pratiquement, la base considérée est préfixée par un "p" qui indique l'ajout des orbitales de polarisation (voir figure 2.1). Le nom des bases à corrélation consistante polarisées commence par "cc-p".

### **Fonctions diffuses**

Les bases polarisées peuvent être augmentées par des fonctions diffuses dont le but est de décrire une modification de la densité électronique à longue distance du noyau, au-delà de la couche de valence. Il s'agit d'ajouter une fonction avec un plus petit exposant permettant une "extinction" moins rapide de la fonction. Ceci est indispensable pour les atomes chargés ou radicalaire pour lesquels les électrons sont généralement localisés dans des orbitales plus diffuses. Par exemple, dans le cas d'un anion, l'électron tend à s'éloigner sensiblement du noyau. Il faut donc fournir des fonctions permettant d'optimiser cette situation. La polarisation est moins impor-

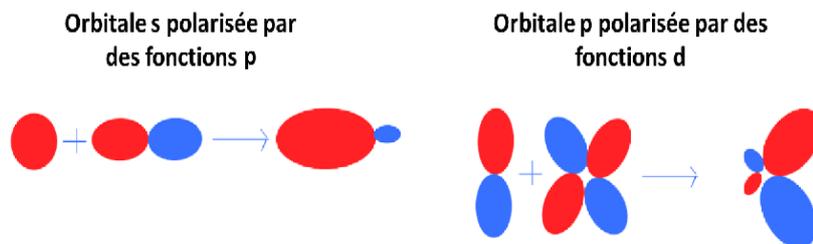


FIGURE 2.1 – Illustration des fonctions de polarisation.

tante pour ces OAs et un ensemble s et p est généralement suffisant. Pratiquement, pour inclure les fonctions diffuses, il suffit d'ajouter à l'orbitale considérée une orbitale de même type mais de nombre quantique principal plus grand. Ainsi, à la base considérée, nous rajoutons le préfixe "aug" pour indiquer l'ajout de ces orbitales diffuses.

### 2.2.2 Bases explicitement corrélées

Des progrès significatifs ont été réalisés au cours des dernières années annonçant le développement de nouveaux ensembles de bases allant du double au quadruple zêta pour utilisation avec les méthodes explicitement corrélées (voir ci-après). Ces bases sont notées cc-pVXZ-F12 (X=D,T,Q) [35]. Elles ont été élaborées en utilisant une méthodologie de corrélation consistante qui présente une convergence régulière vers la limite CBS dans les calculs MP2-F12 pour plusieurs petites molécules contenant des éléments de la première et la deuxième colonne du tableau périodique. Par rapport aux bases standard aug-cc-pVXZ et aug-cc-pV(X+D)Z, qui sont de mêmes taille et composition, les nouveaux ensembles de bases F12 permettent d'améliorer

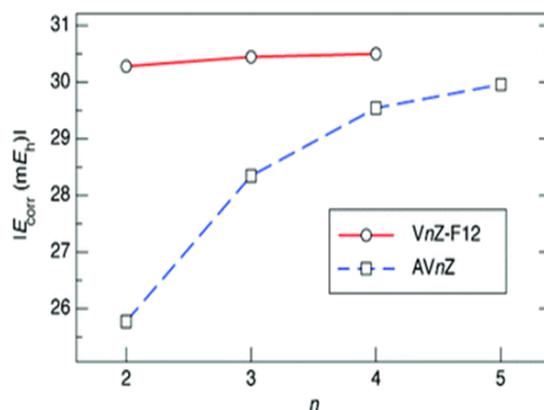


FIGURE 2.2 – Illustration de l'amélioration de l'énergie de corrélation de l'atome Be par l'utilisation des bases explicitement corrélées [36].

considérablement l'énergie de corrélation (voir figure 2.2). Ces ensembles de bases de corrélation ont été optimisés pour décrire avec précision les effets de corrélation des orbitales "cœur-cœur" et "cœur-valence" en se basant sur les méthodes explicitement corrélées F12.

### 2.2.3 Extrapolation à la limite des bases complètes

L'extrapolation CBS (en anglais Complete Basis Set extrapolation) est une technique de calcul empirique basée sur un minimum de trois calculs séparés avec des bases de plus en plus grandes telles que les bases de type cc-pVXZ ou aug-cc-pVXZ (X=D,T,Q,5, etc.). Cette technique est une estimation approchée d'un résultat obtenu en utilisant une base infinie. Ceci est bien illustré dans la figure 2.3 qui décrit la convergence de l'énergie de corrélation du système H<sub>2</sub>O en fonction de la taille de la base. La courbe en rouge montre les propriétés de convergence pour les bases de type cc-pVXZ (X=D,T,Q,5, etc.) et celle en vert correspond aux bases aug-cc-pVXZ. Par exemple, l'extrapolation "CBS[23]" est obtenue en reliant les deux premiers points de la courbe rouge (ou verte) et en les faisant converger vers la limite. En principe, cette procédure supprime toute erreur due à l'approximation LCAO. Si on a intérêt à calculer des énergies (comme c'est le cas présent) à un niveau donné de la théorie, en

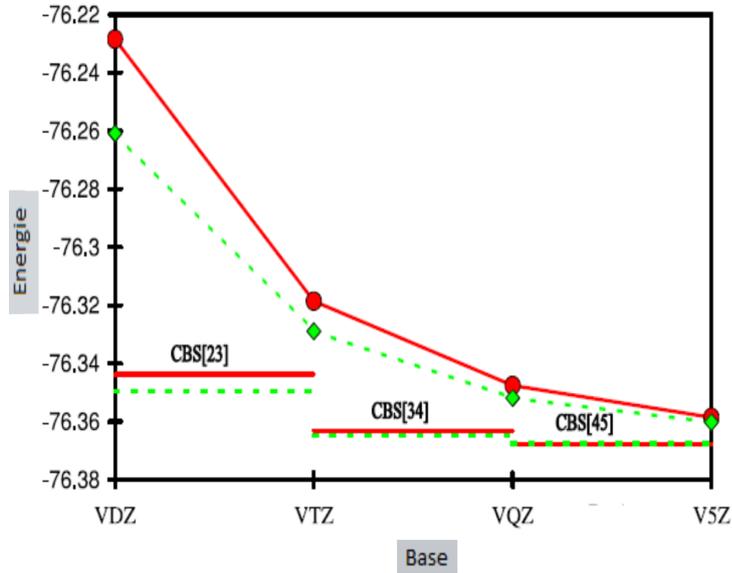


FIGURE 2.3 – Illustration de l’extrapolation CBS par le calcul de l’énergie totale de la molécule  $H_2O$  par la méthode de Møller Plesset MP2 (voir ci-après).

utilisant au moins trois ensembles de base (par exemple aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ et aug-cc-pV5Z), la procédure d’extrapolation CBS décrite en 1994 par Peterson et al. [37] et plus tard par Feller & Sordo [38] est la plus appropriée pour ce calcul.

L’énergie ab-initio extrapolée est exprimée par la formule suivante :

$$E_X = E_{CBS} + A \times e^{(-X-1)} + B \times e^{(-X-1)^2} \quad (2.14)$$

telles que  $X=3,4,5,6$  pour la base aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ, aug-cc-pV5Z et aug-cc-pV6Z respectivement.

$E_{CBS}$ , A et B sont des paramètres à déterminer par résolution du système d’équations (2.14).

En remplaçant X à chaque fois par l’une des valeurs données, on obtient un système de trois équations.

$$\begin{aligned}
A &= \frac{E_4 - E_5 - B \times (e^{-9} - e^{-16})}{e^{-3} - e^{-4}} \\
B &= \frac{(e^{-9} - e^{-4}) \times (e^{-3} - e^{-4}) \times (e^{-9} - e^{-16})}{E_4 - E_5 - \frac{E_3 - E_4}{e^{-2} - e^{-3}} \times (e^{-3} - e^{-4})} \quad (2.15)
\end{aligned}$$

$$E_{CBS} = E_5 - A \times e^{-4} - B \times e^{-16}$$

L'extrapolation CBS permet de converger vers l'énergie correspondante à une base complète. Cette technique permet, donc, d'atteindre la limite de précision de la méthode de calcul la plus performante.

## 2.3 Résolution de l'équation de Schrödinger électro- nique

### 2.3.1 Méthode Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock (HF) [39, 40] est une méthode variationnelle, elle permet de déterminer les orbitales et les énergies associées d'un atome ou d'une molécule, en tenons compte de manière moyenne des interactions électrostatiques entre les électrons. Elle est le point de départ pour la plupart des calculs ab initio actuels [41, 42].

Cette méthode consiste à déterminer la meilleure fonction d'onde, décrivant l'état fondamental d'une molécule, qui minimise l'énergie électronique. Cette fonction d'onde est exprimée sous la forme d'un déterminant de Slater (DS) qui est un produit antisymétrique des spin-orbitales satisfaisant, ainsi, le principe de Pauli.

$$\Psi_e(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \cdots & \phi_1(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(1) & \phi_n(2) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

Les spin-orbitales sont orthonormalisées telle que  $\langle \phi_a | \phi_b \rangle = \delta_{ab}$ .

$n = 2m$ , avec  $n$  est le nombre d'électrons et  $m$  est le nombre des orbitales. Les spins-

orbitales  $\phi_i(j)$  sont le produit d'une fonction de spin  $\alpha(j)$  ou  $\beta(j)$  par une fonction purement spatiale  $\varphi_i$  appelée orbitale d'espace :

$$\phi_i(j) = \sigma(j)\varphi_i(j) \text{ avec } \sigma(j) = \alpha(j) \text{ ou } \beta(j) \quad (2.17)$$

$i$  et  $j$  désignent respectivement le numéro et la position spatiale de l'électron.

$\alpha(j)$  et  $\beta(j)$  peuvent prendre comme valeurs soit  $\frac{1}{2}$  (spin up) soit  $-\frac{1}{2}$  (spin down).

Le principe de cette méthode est de remplacer l'interaction instantanée entre les électrons supposés indépendants les uns des autres par un champ moyen ressenti par chaque électron de la part de tous les autres électrons.

L'énergie HF s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{HF} = \langle \Psi_e | H_e | \Psi_e \rangle \quad (2.18)$$

avec  $H_e$  est l'hamiltonien électronique qui peut être décomposé de la façon suivante :

$$H_e = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \hat{g}_{i,j} + V_{N-N} \quad (2.19)$$

$\hat{h}$  et  $\hat{g}$  représentent les opérateurs monoélectroniques et biélectroniques qui s'écrivent respectivement :

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^Z \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \quad (2.20)$$

et

$$\hat{g}_{i,j} = \frac{1}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.21)$$

Le terme biélectronique ( $\frac{1}{r_{ij}}$ ), qui provoque le couplage de tous les mouvements des électrons, constitue la difficulté et le défi de toutes les méthodes de chimie quantique. Etant donné que ce terme ne peut pas être résolu exactement, les méthodes de la chimie quantique diffèrent chacune par la façon de l'approcher. La méthode Hartree-Fock ou méthode du champ auto-cohérent permet d'approcher la solution en introduisant l'opérateur monoélectronique de Fock  $F_i$ . Elle consiste à écrire la contribution biélectronique comme une somme d'opérateurs monoélectroniques. Chacun des  $n$  opérateurs monoélectroniques représente l'influence moyenne du champ électrostatique des  $n-1$  autres électrons. On définit ainsi l'opérateur monoélectronique

de Fock  $F_i$  :

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_j^1 (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \quad (2.22)$$

En explicitant l'équation (2.18) on peut exprimer l'énergie HF en fonction des intégrales mono- et biélectroniques :

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) + V_{N-N} \quad (2.23)$$

avec :

$$\begin{aligned} \hat{h}_i &= \langle \phi_i(i) | \hat{h}_i | \phi_i(i) \rangle \\ \hat{J}_{ij} &= \langle \phi_i(i) \phi_j(j) | \hat{g}_{ij} | \phi_i(i) \phi_j(j) \rangle \\ \hat{K}_{ij} &= \langle \phi_i(i) \phi_j(j) | \hat{g}_{ij} | \phi_j(i) \phi_i(j) \rangle \end{aligned}$$

telles que :

- ★  $\hat{h}_i$  est l'intégrale de cœur, elle représente l'énergie cinétique additionnée avec l'énergie potentielle d'attraction coulombienne de l'électron  $i$  occupant l'orbitale moléculaire  $\phi_i$ .
- ★  $\hat{J}_{ij}$  est l'intégrale coulombienne, elle représente l'énergie moyenne de répulsion électronique des électrons occupant les orbitales moléculaires  $\phi_i$  et  $\phi_j$ .
- ★  $\hat{K}_{ij}$  est l'intégrale d'échange, elle n'a pas de signification physique au sens classique, mais elle provient de la nécessité d'antisymétriser la fonction d'onde. Une partie importante de l'opérateur d'échange est une correction de l'erreur d'auto-interaction présente dans le terme de Coulomb. Le signe (-) vient de l'antisymétrisation de la fonction d'onde  $\Psi_e$  par échange de deux électrons.

L'un des avantages du déterminant de Slater est qu'il décompose la fonction d'onde à plusieurs électrons à des fonctions d'onde à un seul électron. Dans ce cas la résolution de l'équation de Schrödinger se fait par la résolution de plusieurs équations dont la solution donne la fonction d'onde d'un seul électron appelée orbitale électronique et l'énergie correspondante.

Les électrons de la molécule peuplent les  $N$  orbitales orthonormalisées de plus basse énergie avec l'appariement des spins sur chaque orbitale. Dans ce cas, on parle de l'approche HF restreinte (en anglais Restricted Hartree-Fock RHF) qui s'applique

aux systèmes à couches fermées et permet de décrire une paire d'électrons en fonction d'une même orbitale d'espace  $\varphi_i$  et deux fonctions de spin différentes (up et down).

Dans le cas contraire, on parle de l'approche HF non restreinte (en anglais Unrestricted Hartree-Fock UHF) qui s'applique aux systèmes à couches ouvertes. Le traitement de chaque spin "up" et "down" se fait indépendamment, ce qui double le nombre d'intégrales à calculer.

Dans cette thèse, nous avons limité notre étude aux systèmes à couches fermées.

### 2.3.2 Limites de la méthode HF

L'inconvénient de la méthode HF est qu'elle sous-estime l'énergie d'interaction entre les électrons puisqu'elle remplace l'interaction réelle inter-électronique par une interaction moyenne des électrons où le mouvement d'un électron particulier ne dépend pas explicitement de celui des autres. L'énergie HF représente 99% de l'énergie exacte, le 1% restant représente l'énergie de corrélation électronique. La contribution de l'énergie de corrélation est très faible par rapport à l'énergie exacte, mais elle reste très importante pour décrire les propriétés physico-chimiques des systèmes considérés telles que la formation et la rupture des liaisons, la structure 3D des molécules, etc.

### 2.3.3 Corrélation électronique

La corrélation des mouvements électroniques n'est pas prise en compte par un DS construit dans l'approximation orbitalaire. Pour récupérer une grande partie de l'énergie de corrélation il faut introduire une flexibilité aux OMs représentées par le DS généré. Ceci est réalisé en permettant à la fonction d'onde d'être décrite par plus qu'un DS et, ainsi, d'autoriser le mélange de configuration. Il existe deux contributions de la corrélation électronique : La corrélation dynamique et la corrélation statique.

- Corrélation statique : c'est la corrélation relative à la nature multiconfigurationnelle de la fonction d'onde. Elle existe dans un système lorsqu'au moins

deux des déterminants sur lesquels s'exprime la fonction d'onde interagissent. La récupération de cette forme de corrélation requière l'utilisation des méthodes multiconfigurationnelles pour obtenir une description qualitativement correcte de la structure électronique. De tels cas se présentent lorsque les orbitales sont dégénérées. Les situations de quasi-dégénérescence se rencontrent notamment dans des états excités ou à la limite de dissociation. Cette forme de corrélation est récupérable à longue portée et elle se corrige facilement car les états quasi-dégénérés sont très peu nombreux. De tels cas se présentent lorsque l'état considéré est un état à couches ouvertes de bas spin ou lorsque plusieurs orbitales sont dégénérées.

- Corrélation dynamique : Cette forme de corrélation est liée à la séparation électronique qui est un effet à courte portée. Le rôle des déterminants rendant compte de la corrélation dynamique est de diminuer la probabilité de trouver deux électrons au même endroit.

### 2.3.4 Méthodes Post-Hartree-Fock

Dans cette section, nous présentons les méthodes post Hartree-Fock que nous avons utilisées le long de notre étude.

### 2.3.5 Théorie de Møller-Plesset

La théorie de perturbation de Møller-Plesset (MP<sub>n</sub>) [43] (n est l'ordre de la perturbation) est une formulation particulière de la théorie des perturbations à plusieurs corps MBPT (en anglais Many Body Perturbation Theory) [44]. Son principe est de considérer l'hamiltonien d'un système moléculaire H comme la somme d'un hamiltonien non perturbé  $H^0$  (l'hamiltonien de HF) et une perturbation  $\lambda V$  qui inclut la corrélation électronique, avec  $\lambda$  est un paramètre qui désigne la force de la perturbation ( $0 < \lambda \leq 1$ ).

Considérons  $\lambda=1$ , dans ce cas, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$(H^0 + V)\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (2.24)$$

avec

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \hat{F}(i)$$

$\hat{F}(i)$  est l'opérateur de Fock.

L'énergie et la fonction d'onde du système perturbé solution de l'équation (2.24) sont développées suivant le formalisme de la série de Taylor tel que :

$$E_i^{MPn} = \lambda^0 E_i^{(0)} + \lambda^1 E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots$$

$$\Psi_i = \lambda^0 \Psi_i^{(0)} + \lambda^1 \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \dots$$

avec  $E_i^{(k)}$  et  $\Psi_i^{(k)}$  sont respectivement les corrections à l'ordre k à l'énergie et à la fonction d'onde.

$\Psi_i^{(k)}$  est une combinaison linéaire des fonctions d'onde  $\Psi_n^{(0)}$  de l'hamiltonien non perturbé  $H_0$  telle que :

$$\Psi_i^{(k)} = \sum_n C_n^{(k)} \Psi_n^{(0)} \quad (2.25)$$

Les coefficients  $C_n^{(1)}$  du premier ordre sont :

$$C_n^{(1)} = \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (2.26)$$

Les énergies de corrélation  $E^{MP1}$  et  $E^{MP2}$  sont données par :

$$E^{MP1} = E^{HF} = E^{(0)} + E^{(1)} = E^{(0)} + \langle \Psi^{HF} | V | \Psi^{HF} \rangle \quad (2.27)$$

$$E^{MP2} = E^{MP1} + E^{(2)} = E^{MP1} + \sum_{i,j} \sum_{a,b} \frac{(ij||ab)^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (2.28)$$

$(ij||ab)$  sont les intégrales biélectroniques impliquant les orbitales occupées (i,j) et virtuelles (a,b) et  $\varepsilon_i$  est l'énergie de l'orbitale i.

Les expressions de l'énergie aux différents ordres s'écrivent :

$$E^{(0)} = \langle \Psi_i^{(0)} | H_0 | \Psi_i^{(0)} \rangle = \sum_{i=1}^{occ} \varepsilon_i \quad (2.29)$$

$$E^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | V | \Psi_i^{(0)} \rangle = E^{HF} - E^{(0)}$$

$$= \sum_{i=1}^n \hat{H}_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) + V_{N-N} - \sum_i \varepsilon_i \quad (2.30)$$

Les fonctions d'onde corrigées au premier ordre sont donc :

$$\Psi_i^{(1)} = \Psi_i^{(0)} + \sum_{n \neq i} \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \Psi_n^{(0)} \quad (2.31)$$

La première correction à l'énergie HF apparaît uniquement dans le deuxième ordre de la théorie de perturbation. L'énergie corrigée au deuxième ordre s'écrit :

$$E_0^{(2)} = \sum_{i \neq 0} \frac{|\langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad (2.32)$$

La méthode MP2 est la plus simple qui tient compte de la corrélation électronique. L'avantage des méthodes perturbatives est qu'elles sont consistantes en taille. Ceci est nécessaire pour un calcul correct des énergies d'interaction. Cependant, les calculs MPn peuvent être de mauvaise qualité, si la corrélation statique est forte. D'autre part, une mauvaise symétrie des orbitales (solution de la fonction d'onde HF) peut engendrer une mauvaise qualité du calcul perturbatif.

### 2.3.6 Méthode des clusters couplés

La méthode des clusters couplés (CC) a été introduite à l'origine par Čížek (1966, 1969) [45, 46] et Bartlett & Purvis (1978) [47]. Elle consiste à introduire la corrélation électronique sous forme d'une correction infinie à la fonction d'onde de référence contrairement aux autres méthodes qui n'incluent la corrélation qu'à un certain ordre bien défini. L'énergie de corrélation "clusters couplés" est donnée sous la forme d'une correction à l'énergie de référence HF. La fonction d'onde correspondante est exprimée comme suit :

$$\Psi_{CC}^e = e^T \Psi^{HF} \quad (2.33)$$

Avec :

$$e^T = 1 + T + \frac{T^2}{2} + \dots + \frac{T^N}{N!} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{T^k}{k!} \quad (2.34)$$

T est appelé l'opérateur des clusters exprimé comme suit :

$$T = T_1 + T_2 + \dots + T_N = \sum_{i=1}^N T_i \quad (2.35)$$

N étant le nombre d'électrons excités par l'opérateur T. L'opérateur  $T_i$  agit sur la fonction d'onde de référence  $\Psi^{HF}$  et permet d'engendrer tous les DSs i-fois excités. L'action des opérateurs d'excitation simple et double sur la fonction d'onde HF est donnée par :

$$T_1 \Psi^{HF} = \sum_i^{occ} \sum_a^{vir} t_i^a \Psi_i^a \quad (2.36)$$

$$T_2 \Psi^{HF} = \sum_i^{occ} \sum_{j>i}^{occ} \sum_a^{vir} \sum_{b>a}^{vir} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \quad (2.37)$$

L'opérateur  $T_1$  (respectivement  $T_2$ ) permet d'engendrer toutes les excitations simples (doubles) par action de l'opérateur d'excitation  $t_i^a$  d'un ( $t_{ij}^{ab}$  de deux) électron(s) occupant une (les) orbitale(s) i (i et j) vers une (les) orbitale(s) virtuelle(s) a (a et b). De la même manière, on peut construire les opérateurs d'excitation triple (T) et quadruple (Q), etc.

En remplaçant l'opérateur des clusters dans l'opérateur  $e^T$  de l'équation (2.34), on obtient :

$$e^T = 1 + T_1 + \left(\frac{T_1^2}{2} + T_2\right) + \left(\frac{T_1^3}{6} + T_1 T_2 + T_3\right) + \dots \quad (2.38)$$

En faisant agir cet opérateur sur la fonction d'onde de référence  $\Psi^{HF}$ , on obtient la fonction d'onde "clusters couplés"  $\Psi^{CC}$  donnée par :

$$\begin{aligned} \Psi_{CC}^e = & \Psi^{HF} + \sum_i^{occ} \sum_a^{vir} t_i^a \Psi_i^a + \sum_i^{occ} \sum_{j>i}^{occ} \sum_a^{vir} \sum_{b>a}^{vir} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b) \Psi_{ij}^{ab} \\ & + \left[ \sum_i^{occ} \sum_{j>i}^{occ} \sum_{k>j>i}^{occ} \sum_a^{vir} \sum_{b>a}^{vir} \sum_{c>b>a}^{vir} \left( \frac{1}{6} (t_i^a t_j^b t_k^c) + t_i^a t_{ij}^{ab} + t_{ijk}^{abc} \right) \right] \Psi^{HF} \end{aligned} \quad (2.39)$$

$t_i^a \Psi_i^a$ ,  $t_i^a t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab}$ ,  $t_i^a t_{ij}^{ab} t_{ijk}^{abc} \Psi_{ijk}^{abc}$ , etc., sont les DSs obtenus à partir de la fonction de référence respectivement par simple, double, triple, etc., excitations. L'équation de Schrödinger relative à la fonction d'onde "clusters couplés" est donnée par :

$$H_e e^T \Psi^{HF} = E_{CC} e^T \Psi^{HF} \quad (2.40)$$

En projetant l'équation de Schrödinger sur les fonctions  $|\Psi^{HF}\rangle$ , on obtient :

$$\langle \Psi^{HF} | H_e e^T | \Psi^{HF} \rangle = E_{CC} \langle \Psi^{HF} | e^T | \Psi^{HF} \rangle = E_{CC} \quad (2.41)$$

avec :

$$E_{CC} = \frac{\langle \Psi^{HF} | H_e e^T | \Psi^{HF} \rangle}{\langle \Psi^{HF} | e^T | \Psi^{HF} \rangle} = \frac{\langle \Psi^{HF} | H_e e^T | \Psi^{HF} \rangle}{\langle \Psi^{HF} | (T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_N) | \Psi^{HF} \rangle} \quad (2.42)$$

Si nous tenons compte que des opérateurs à un et deux électrons, l'énergie  $E_{CC}$  s'écrit :

$$\begin{aligned} E_{CC} &= \langle \Psi^{HF} | H_e (1 + T_1 + \frac{T_1^2}{2} + T_2) | \Psi^{HF} \rangle \\ &= E_0 + \sum_i \sum_a t_i^a \langle \Psi^{HF} | H_e | \Psi_i^a \rangle + \sum_{j>i} \sum_{b>a} (t_i^a t_j^b + t_{ij}^{ab} - t_i^b t_j^a) \langle \Psi^{HF} | H_e | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \end{aligned} \quad (2.43)$$

Les amplitudes  $t_i^a t_j^b$  correspondent aux termes non liés relatifs à la corrélation entre deux électrons distincts, alors que les amplitudes  $t_{ij}^{ab}$  correspondent aux termes liés relatifs à la corrélation simultanée de deux électrons.

D'après le théorème de Brillouin, les éléments de matrice de  $H_e$  correspondants aux excitations simples sont nuls, l'expression de l'énergie "clusters couplés"  $E_{CC}$  devient :

$$E_{CC} = E_{HF} + \sum_i^{occ} \sum_{j>i}^{occ} \sum_a^{vir} \sum_{b>a}^{virt} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) \langle \Psi^{HF} | H_e | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \quad (2.44)$$

L'énergie de corrélation  $E_{CC}$  est entièrement déterminée par l'amplitude simple et double et les intégrales biélectroniques. La fonction d'onde  $\Psi_{CC}$  est une fonction d'onde complète lorsque le développement de l'opérateur  $T$  est infini. Dans ces conditions, on obtient une infinité d'équations couplées entre elles, très difficile à résoudre. En pratique, et pour avoir un compromis entre un temps de calcul raisonnable et une bonne précision, on tronque l'opérateur  $T$  à un certain ordre. La méthode la plus utilisée est la méthode CCSD qui inclut uniquement les opérateurs  $T_1$  et  $T_2$  ainsi que leur produit. L'avantage majeure de cette méthode est que les équations des amplitudes contiennent des termes d'excitation d'ordre plus élevé que celui de la troncature. Une amélioration de cette approche consiste à inclure le terme  $T_3$  comme perturbation, c'est la méthode CCSD(T) qui est aujourd'hui l'une des méthodes de chimie quantique les plus populaire. Elle permet de récupérer 99% de l'énergie de corrélation.

Les méthodes clusters couplés s'appliquent seulement aux systèmes monoconfigurationnels. Elles sont couramment utilisées pour l'étude des systèmes vdW, car elles sont à la fois cohérentes en taille (grâce à l'inclusion des termes d'excitation d'ordre plus élevé) et gardent des temps de calcul raisonnable.

### 2.3.7 Théorie de perturbation à symétrie adaptée

L'une des méthodes prometteuses qui peuvent être appliquées au calcul de l'énergie potentielle des complexes vdW à couches fermées est la Théorie de Perturbation à Symétrie Adapté SAPT (en anglais Symmetry Adapted Perturbation Théorie) [48]. Cette méthode permet de tenir compte des interactions d'échange (répulsives) à courte portée, en plus des interactions attractives à longue portée. Les concepteurs de la méthode ont conclu que la théorie de perturbation de Rayleigh Schrödinger (RSPT) est la plus rentable des différentes variantes de SAPT. L'idée de RSPT est d'introduire un antisymétriseur  $Q^{AB}$  à la fonction d'onde perturbée, telle que A et B sont deux fragments d'un système moléculaire. Dans la méthode SAPT, l'hamiltonien total d'un complexe moléculaire constitué par les monomères A et B, s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{F} + \hat{V} + \hat{W} \quad (2.45)$$

avec  $\hat{F} = \hat{F}_A + \hat{F}_B$  est la somme des opérateurs de Fock des monomères A et B.

$\hat{V}$  est l'opérateur d'interaction moléculaire.

$\hat{W} = \hat{W}_A + \hat{W}_B$  est la somme des opérateurs de Moller-Plesset des monomères A et B.

L'énergie d'interaction s'écrit :

$$E_{int} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} (E_{pol}^{(nj)} + E_{exch}^{(nj)}) \quad (2.46)$$

avec n et j sont les ordres représentatifs utilisés pour développer les opérateurs  $\hat{V}$  et  $\hat{W}$  respectivement.  $E_{pol}^{(nj)}$  est l'énergie de polarisation identique aux corrections obtenues avec la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger [49]. Les corrections d'échange  $E_{exch}^{(nj)}$  proviennent de l'utilisation de l'antisymétriseur  $Q^{AB}$  favorisant

l'échange des électrons entre les monomères lorsqu'ils sont proches les uns des autres. Ils sont parfois désignés comme répulsion de Pauli.

L'adaptation de la fonction d'onde perturbée à l'antisymétrie donne ce qui est nommé dans la littérature SAPT. Les corrections du terme de polarisation au premier ordre  $E_{pol}^{(1j)}$  de l'opérateur  $\hat{V}$  décrivant l'énergie d'interaction électronique classique sont notées  $E_{elst}^{(nj)}$ . Ces contributions sont aussi présentes dans la théorie de perturbation à longue distance. Les corrections au second ordre peuvent être décomposées en une partie d'induction et une partie de dispersion.

$$E_{pol}^{(2j)} = E_{ind}^{(2j)} + E_{disp}^{(2j)} \quad (2.47)$$

$$E_{exch}^{(2j)} = E_{exch-ind}^{(2j)} + E_{exch-disp}^{(2j)} \quad (2.48)$$

La composante d'induction est la somme des énergies d'interaction des moments multipolaires permanents d'un monomère avec les moments multipolaires induits de l'autre monomère. Le terme de dispersion provient de la corrélation induite par le mouvement des électrons d'un monomère sur les électrons de l'autre monomère.

L'énergie d'interaction SAPT peut être calculée à différents niveaux de corrélation intramonomère et une correspondance approximative peut être faite entre ces niveaux et les niveaux de corrélation des méthodes supramoléculaires.

A une distance interatomique  $R$  suffisamment grande pour négliger les termes d'échange, la théorie SAPT est similaire à la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger. Après symétrisation, l'expansion de polarisation de la fonction d'onde donne un développement asymptotique correct de la fonction d'onde précise (non normalisée) :

$$\Psi = Q^{AB} \phi_{pol}^{(0)} + \sum_{n=1}^N Q^{AB} \phi_{pol}^{(n)} + O(R^{-k(N+1)}) \quad (2.49)$$

où  $\phi_{pol}^{(0)}$  est la fonction d'onde d'ordre zéro qui ne respecte pas la symétrie de perturbation de Pauli.

$\phi_{pol}^{(n)}$  est la fonction d'onde de polarisation d'ordre  $n$ .

$k=2$ , si au moins l'un des monomères en interaction est chargé et  $k=3$  si les deux sont neutres.

L'énergie d'interaction SRS (en anglais Symmetrized Rayleigh-Schrödinger) est la suivante :

$$E_{SRS} = \frac{\langle \phi_{pol}^{(0)} | V^{AB} | Q^{AB} \phi^{(0)} \rangle}{\langle \phi_{pol}^{(0)} | Q^{AB} | \phi^{(0)} \rangle} \quad (2.50)$$

Dans l'approche SAPT, l'énergie d'interaction totale est calculée comme la somme du premier et deuxième termes  $E_{pol}^{(1)}$  (électrostatique),  $E_{ind}^{(2)}$  (induction),  $E_{disp}^{(2)}$  (dispersion) et leur termes d'échange relatifs,  $E_{exch}^{(1)}$ ,  $E_{exch-ind}^{(2)}$  et  $E_{exch-disp}^{(2)}$ . L'utilisation de cette théorie pour décomposer l'énergie d'interaction est de plus en plus généralisée pour obtenir des énergies de référence pour des modèles empiriques ou pour comprendre des phénomènes spécifiques comme la nature des interactions.

### 2.3.8 Méthodes explicitement corrélées

Les méthodes des clusters couplés standard permettent d'avoir une excellente précision intrinsèque sur une grande variété d'applications dans la chimie quantique. Cependant, le coût de calcul des calculs clusters couplés standards combiné avec la forte dépendance à la taille de la base limite son applicabilité aux petites molécules. Le problème du coût de calcul peut être évité en utilisant des approximations locales [50, 51, 52], alors que le problème de la base peut être contourné par l'introduction dans la fonction d'onde des termes qui dépendent explicitement des coordonnées interélectroniques.

Récemment, les méthodes explicitement corrélées ont trouvé beaucoup d'attention. Des progrès importants, comprennent l'introduction des bases auxiliaires et des bases complémentaires à titre auxiliaire pour la résolution des approximations d'identité RI (en anglais Resolution Identity), des approximations d'ajustement de la densité DF (en anglais Density fitting) dans plusieurs intégrales, la non linéarité des facteurs de corrélation, le traitement des états excités, les traitement locaux, ont amélioré considérablement la compréhension, l'efficacité et l'applicabilité des méthodes explicitement corrélées.

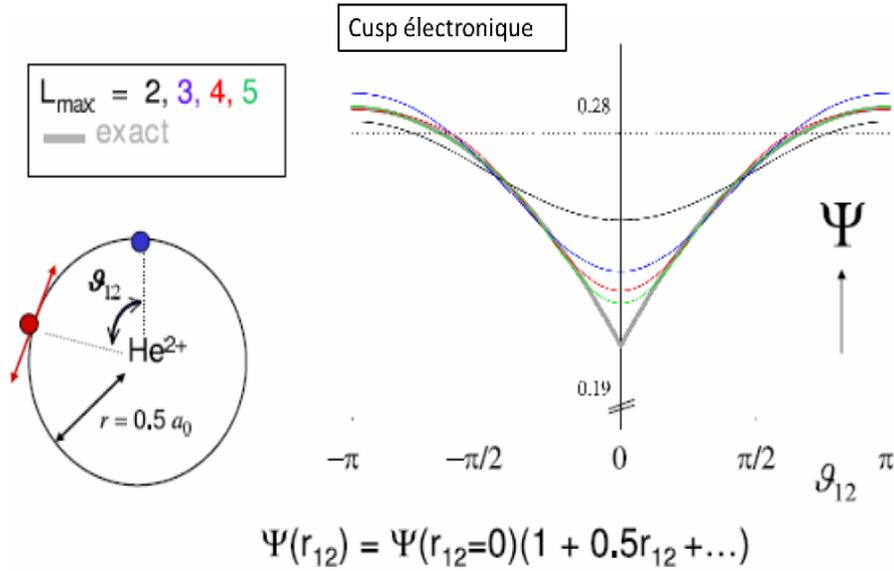


FIGURE 2.4 – Condition "cusp" électron-électron.

### 2.3.9 Motivation des méthodes explicitement corrélées

La convergence de l'énergie totale en fonction de la taille de la base des orbitales est très lente ( $\sim n^{-3}$ ,  $n$  est la taille de la base : Double Zêta, Triple Zêta, etc.), tandis que le coût de calcul augmente significativement ( $O(N^4)$ ,  $N$  désigne le nombre des atomes dans le système étudié) suivant la taille du système étudié. La raison de cette convergence lente vers la limite de la base provient de la difficulté de décrire le point singulier "cusp" (en anglais singular point of a curve) de la courbe représentée dans la figure 2.4 par le développement de la fonction d'onde en terme des produits des orbitales. Cette figure présente la variation de la fonction d'onde  $\Psi$  du système en fonction de la distance  $r_{12}$  (qui varie en fonction de l'angle  $\vartheta^1$ ) de l'électron en rouge vers l'électron en bleu. Les valeurs absolues faibles de la fonction d'onde indiquent également une faible densité de probabilité  $\Psi^2$  pour qu'un électron soit à proximité d'un autre. La condition "cusp" provient de l'annulation de la singularité du potentiel de Coulomb électron-électron à la position  $r_{12}=0$  par une singularité de compensation de l'opérateur énergie cinétique. Ceci permet à  $H\Psi$  d'être fini même

1.  $r_{12} = 2r \left| \frac{\sin(\vartheta_{12})}{2} \right|$

à une coalescence des électrons. On peut voir que la fonction d'onde  $\Psi$  peut être assez bien approchée pour les angles  $\vartheta_{12}$ , mais la zone autour du point singulier n'est jamais représentée avec suffisamment de précision par un développement de la fonction d'onde en terme de produit des orbitales même si un ensemble de jeu de bases de grande taille est utilisé. Pour résoudre ce problème et accélérer la convergence vers la limite des bases, les méthodes explicitement corrélées peuvent être utilisées.

### 2.3.10 Concept des méthodes explicitement corrélées

L'idée centrale des méthodes explicitement corrélées est d'améliorer la convergence de l'énergie de corrélation en fonction de la taille de la base. Dans les procédés F12, ceci est fait en utilisant des termes dans la fonction d'onde qui dépendent explicitement de la distance interélectronique  $r_{12}$ . Ce concept remonte à l'année 1929, quand Hylleraas [53] a utilisé des fonctions qui dépendent explicitement des distances entre les électrons pour décrire l'atome d'hélium. Mais, puisque dans les systèmes à plusieurs électrons les termes explicitement corrélées conduisent à de nombreuses intégrales à 3 et 4 électrons qui sont extrêmement coûteuses en temps de calcul, l'idée F12 était peu pratique pour les molécules plus grosses. Seulement lorsque la technique appelée "Résolution de l'identité (RI) [54, 55, 56] a été introduite, les méthodes F12 sont devenues réalisables. Cette technique a permis de simplifier le calcul des intégrales à plusieurs électrons (voir ci-après).

#### La fonction d'onde CCSD-F12

La fonction d'onde employée dans l'approche CCSD-F12 a la forme suivante :

$$\Psi_{CCSD-F12} = e^{T_1+T_2}\Psi_{HF} \quad (2.51)$$

avec  $\Psi_{HF}$  est la fonction d'onde de référence HF et  $\hat{T}_1$  et  $\hat{T}_2$  sont respectivement les opérateurs des excitations simples et doubles qui s'écrivent comme suit :

$$\hat{T}_1 = t_i^a \hat{E}_i^a \quad (2.52)$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{2} T_{ij}^{ab} \hat{E}_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} \tau_{ij}^{\alpha\beta} \hat{E}_{ij}^{\alpha\beta} \quad (2.53)$$

$\hat{E}_i^\alpha$  et  $\hat{E}_{ij}^\alpha \hat{E}_{ij}^\beta$  sont respectivement les opérateurs habituelles d'excitation à un et deux électrons.

Dans tous ce qui suit, les indices  $\{i,j,\dots,p\}$ ,  $\{a,b,\dots,d\}$  et  $\{r,s,\dots,u\}$  correspondent respectivement aux orbitales occupées, aux orbitales virtuelles et aux orbitales entièrement centrées sur les OAs.  $\{\alpha, \beta, \dots, \gamma\}$  correspondent aux orbitales orthonormales d'un espace complètement virtuel qui peut être partitionné entre les bases d'orbitales virtuelles (externes)  $\{a,b,\dots,d\}$  et les bases d'orbitales complémentaires auxiliaires (CABS) [57, 58]  $\{x,y,\dots,z\}$ . Ainsi, les sommations sur l'espace complètement virtuel sont estimées par :

$$|\alpha\rangle\langle\alpha| = 1 \approx \sum_a |a\rangle\langle a| + \sum_x |x\rangle\langle x|$$

Les opérateurs à un électron  $\hat{o}_n = |i_n\rangle\langle i_n|$  et  $\hat{v}_n = |a_n\rangle\langle a_n|$  projettent respectivement sur les sous-espaces d'orbitales occupées et virtuelles. Les indices réfèrent aux coordonnées électroniques sur lesquels ils agissent.

Les excitations dans les orbitales virtuelles a et b exprimées dans l'équation (2.52) et la première partie de l'équation (2.53) sont les mêmes que celles de la théorie CCSD standard. Les amplitudes additionnelles  $\tau_{ij}^{\alpha\beta}$  sont données implicitement par :

$$\tau_{ij}^{\alpha\beta} = T_{ij}^{mn} \chi_{mn}^{\alpha\beta} \quad \text{avec} \quad \chi_{mn}^{\alpha\beta} = \langle mn | F_{12} \hat{Q}_{12} | \alpha\beta \rangle \quad (2.54)$$

avec :

$$\hat{Q}_{12} = (1 - \hat{o}_1)(1 - \hat{o}_2)(1 - \hat{v}_1 \hat{v}_2) \quad (2.55)$$

$F_{12} \equiv F(r_{12})$  est un facteur de corrélation adapté à courte portée et  $T_{ij}^{mn}$  sont les amplitudes utilisées dans le traitement F12. Le projecteur  $\hat{Q}_{12}$  est nécessaire pour assurer l'orthogonalité des configurations explicitement corrélées avec celles dans l'espace des OMs.

$$|\phi_{ij}^{mn}\rangle = \chi_{\alpha\beta}^{mn} E_{ij}^{\alpha\beta} |\Psi_{HF}\rangle \quad \text{avec} \quad \chi_{rs}^{mn} = 0 \quad \text{avec} \quad \text{et} \quad \tau_{rs}^{ij} = 0 \quad (2.56)$$

Les termes explicitement corrélés ont amélioré la description des électrons très proches les uns des autres dans la fonction d'onde par l'ajout des fonctions additionnelles où le produit des orbitales  $\varphi_i(r_1)\varphi_i(r_2)$  dans la fonction d'onde  $\Psi_{HF}$  est

remplacé par des fonctions de corrélation paires à courte portée.

$$u_{ij}(r_1, r_2) = T_{mn}^{ij} \hat{Q}_{12} F_{12}(r_{12}) \varphi_m(r_1) \varphi_n(r_2) \quad (2.57)$$

Les termes tels que  $mn=ij$  et  $mn=ji$  sont les plus importants.

- \* Si la fonction  $u_{ij}$  est ajoutée à la fonction de référence, elle annule directement la probabilité de trouver les deux électrons  $i$  et  $j$  dans une configuration spatiale où ils sont proches les uns des autres.
- \* Contrairement aux produits des orbitales, le facteur de corrélation à courte portée  $\hat{Q}_{12} F_{12} \varphi_m(r) \varphi_n(r)$  peut décrire correctement la condition "cusp" de la fonction d'onde ( $r_{12} \rightarrow 0$ ).

Ces deux aspects permettent d'éviter l'insuffisance majeure du développement de la fonction d'onde classique en terme de déterminant de Slater. En pratique, nous utilisons un facteur de corrélation en exponentiel ajusté à un ensemble de fonctions gaussiennes :

$$F(r_{12}) = -\frac{1}{\gamma} e^{-\gamma r_{12}} \simeq \sum_i c_i e^{-\alpha_i r_{12}^2} \quad (2.58)$$

L'aspect asymptotique à courte portée de la fonction d'onde exacte (condition "cusp") [59, 60] peut être un grand avantage dans l'étude de la théorie F12. Comme a été signalé par Ten-no [61], une fonction d'onde  $T_{mn}^{ij} \phi_{mn}^{ij}$  dont les amplitudes  $T_{mn}^{ij}$  sont fixées à  $T_{ii}^{ii} = t_s$  et  $T_{ij}^{ij} = \frac{1}{2}(t_s + t_t)$  et  $T_{ji}^{ji} = \frac{1}{2}(t_s - t_t)$  avec  $i \neq j$ ,  $t_s = \frac{1}{2}$ ,  $t_t = \frac{1}{4}$  et les amplitudes restantes sont égales à zéro, satisfait ces conditions asymptotiques. Grâce à l'opérateur  $\hat{Q}_{12}$ , seules les parties des configurations F12 non exprimables par des produits d'orbitales virtuelles sont retenues. Ainsi, même si les configurations F12 sont approchées par une forme fixe dans la région intermédiaire  $r_{12}$ , la forme grossière de la fonction d'onde est traitée avec précision par la méthode CCSD conventionnelle.

## Equations des amplitudes CCSD-F12

Une forme compacte explicitement corrélée des équations CCSD peut être obtenue par l'insertion de la fonction d'onde  $\Psi_{CCSD-F12}$  dans l'équation de Schrödinger indépendante du temps et en projetant à gauche sur les configurations contravariantes

$\tilde{\phi}_i^a$  et  $\tilde{\phi}_{ij}^{ab}$  telles que :

$$\tilde{\phi}_i^a = \frac{1}{2} \hat{E}_i^a \Psi_{HF} \quad (2.59)$$

$$\tilde{\phi}_{ij}^{ab} = \frac{1}{6} (2\hat{E}_{ij}^{ab} - \hat{E}ab_{ji}) \Psi_{HF} \quad (2.60)$$

et qui possèdent les propriétés suivantes :

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\phi}_i^a | \Psi_{CCSD-F12} \rangle &= t_a^i \\ \langle \tilde{\phi}_{ij}^{ab} | \Psi_{CCSD-F12} \rangle &= T_{ab}^{ij} + t_b^i t_b^j \end{aligned} \quad (2.61)$$

Ce qui donne l'énergie  $E$  et les résidus simples et doubles  $R_a^i$  et  $R_{ab}^{ij}$  telles que :

$$E = \langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{CCSD-F12} \rangle \quad (2.62)$$

$$R_a^i = \langle \tilde{\phi}_i^a | \hat{H} - E | \Psi_{CCSD-F12} \rangle \quad (2.63)$$

$$R_{ab}^{ij} = \langle \tilde{\phi}_{ij}^{ab} | \hat{H} - E | \Psi_{CCSD-F12} \rangle \quad (2.64)$$

Les amplitudes  $t_a^i$  et  $T_{ab}^{ij}$  sont déterminées par la condition  $R_a^i=0$  et  $R_{ab}^{ij}=0$ .

Dans certains termes dans les résidus doubles  $R_{ab}^{ij}$ , l'approximation RI suivante :

$$\hat{Q}_{12} |\alpha\beta\rangle \langle \alpha\beta| = \hat{Q}_{12} \quad (2.65)$$

peut être utilisé pour éliminer la sommation sur l'espace des orbitales virtuelles complet. Cependant les termes  $\hat{o}_1 + \hat{o}_2$  dans l'opérateur  $\hat{Q}_{12}$  conduit à des intégrales à plusieurs électrons qui sont très nombreuses et coûteuses en temps de calcul pour être exactement évaluées. Dans le but d'éviter ces intégrales, le projecteur  $\hat{Q}_{12}$  est approché par l'utilisation de l'approximation RI :

$$\hat{Q}_{12} \approx 1 - |rs\rangle \langle rs| - |xi\rangle \langle xi| - |ix\rangle \langle ix| \quad (2.66)$$

L'opérateur identité conduit à de nouvelles intégrales à deux électrons qui peuvent souvent être évaluées analytiquement. Les autres termes conduisent à des sommes de produits des intégrales à deux électrons. Les contributions dominantes sont celles provenant du terme  $1 - |rs\rangle \langle rs|$ . Malheureusement, il y a aussi des contributions où ni les intégrales découlant de l'opérateur unité (eq. 2.66) peuvent être calculées

analytiquement ni l'équation (2.65) peut être utilisée. Dans ce cas, le projecteur  $\hat{Q}_{12}$  doit être approché comme suit :

$$\hat{Q}_{12} \approx |ax\rangle\langle ax| + |xa\rangle\langle xa| + |xy\rangle\langle xy| \quad (2.67)$$

où x et y varient sur la CABS fini.

Les résidus doubles CCSD-F12 (eq. 2.64) peuvent être écrits sous forme matricielle comme suit :

$$\mathbf{R}_{\text{CCSD-F12}}^{\text{ij}} = \mathbf{R}_{\text{MP2-F12}}^{\text{ij}} + \mathbf{K}(\zeta^{\text{ij}}) + \mathbf{K}(\tau^{\text{ij}}) + \alpha_{\text{ij,kl}} \mathbf{D}^{\text{kl}} + \mathbf{G}^{\text{ij}} + \mathbf{G}^{\text{ji+}} \quad (2.68)$$

Dans toute la suite, les quantités écrites en gras sont considérées comme des matrices dans la base des orbitales virtuelles (a,b). Par la suite, nous allons examiner chaque terme à part. L'opérateur de Fock dans les résidus MP2 est inclus dans la matrice  $\mathbf{G}^{\text{ij}}$ .

\* Le premier terme correspond aux résiduelles MP2-F12 des amplitudes conventionnelles qui s'écrivent comme suit :

$$\mathbf{R}_{\text{MP2-F12}}^{\text{ij}} = \mathbf{K}^{\text{ij}} + \mathbf{fT}^{\text{ij}} + \mathbf{T}^{\text{ijf}} - \beta_{\text{ik}} \mathbf{T}^{\text{kf}} - \mathbf{T}^{\text{ik}} \beta_{\text{kj}} + \mathbf{C}^{\text{mn}} \mathbf{T}_{\text{mn}}^{\text{ij}} \quad (2.69)$$

tels que  $\beta_{ab}$  et  $\beta_{ij}$  sont respectivement les blocs virtuelles-virtuelles et occupées-occupées de la matrice de Fock (pour les systèmes à couches fermées).  $K_{ab}^{ij} = \langle ab|r_{12}^{-1}|ij\rangle$  sont les intégrales d'échange usuelles. La différence par rapport aux résiduelles MP2 conventionnelles est dans le dernier terme  $\mathbf{C}^{\text{mn}} \mathbf{T}_{\text{mn}}^{\text{ij}}$  qui décrit le couplage aux configurations explicitement corrélées. Les matrices de couplage  $\mathbf{C}^{\text{ij}}$  sont définies par

$$C_{ab}^{ij} = \langle ab|(\hat{f}_1 + \hat{f}_2)\hat{Q}_{12}F_{12}|ij\rangle \simeq f_{ax}F_{xb}^{ij} + F_{ax}^{ij}f_{xb} \quad (2.70)$$

avec  $F_{\alpha\beta}^{ij} = \langle \alpha\beta|F_{12}|ij\rangle$  et les matrices  $\mathbf{C}^{\text{ij}}$  s'annulent si  $f_{ax}=0$ , ceci a souvent un effet léger sur les énergies MP2-12. Néanmoins, on va inclure entièrement le couplage dans ce travail.

\* Le second terme dans l'équation (2.68),  $\mathbf{K}(\zeta^{\text{ij}})$  qui est l'opérateur d'échange externe, inclut toutes les contractions des amplitudes doubles avec les intégrales impliquant 3 ou 4 orbitales virtuelles. Ces opérateurs sont définis par

$$[\mathbf{K}(\zeta^{\text{ij}})]_{\text{ab}} = \langle ab|r_{12}^{-1}|rs\rangle_{\zeta_{\text{rs}}^{\text{ij}}} \quad (2.71)$$

avec  $\zeta^{ij}$  sont les matrices d'amplitudes composées :

$$\zeta_{cd}^{ij} = T_{cd}^{ij} + t_c^i t_d^j \quad (2.72)$$

$$\zeta_{kd}^{ij} = \delta_{ki} t_d^j \quad , \quad \zeta_{cd}^{ij} = \delta_{jk} t_c^i \quad , \quad \zeta_{kl}^{ij} = 0 \quad (2.73)$$

Les sous-blocs virtuelles-occupées dans la matrice  $\mathbf{K}(\zeta^{ij})$  sont définis de manière analogue et ils sont utilisés dans les résidus simples. On note qu'il y a d'autres contractions des intégrales impliquant 3 orbitales externes avec les amplitudes simples, mais ceux-ci ne sont pas affectés par les termes explicitement corrélés dans la fonction d'onde.

- \* La correction des opérateurs d'échange externe due aux termes explicitement corrélés est décrite par l'opérateur  $\mathbf{K}(\tau^{ij})$ . En utilisant les équations (2.65 et 2.54) , ces opérateurs s'écrivent :

$$[\mathbf{K}(\tau^{ij})]_{ab} = V_{ab}^{mn} T_{mn}^{ij} \quad (2.74)$$

avec

$$V_{ab}^{mn} = \langle ab | r_{12}^{-1} \hat{Q}_{12} F_{12} | mn \rangle$$

En utilisant l'approximation RI dans l'équation (2.66), ceci peut être évalué comme :

$$\begin{aligned} V_{ab}^{mn} = & \langle ab | r_{12}^{-1} F_{12} | mn \rangle - \langle ab | r_{12}^{-1} | rs \rangle \langle rs | F_{12} | mn \rangle \\ & - \langle ab | r_{12}^{-1} | ix \rangle \langle ix | F_{12} | mn \rangle - \langle ab | r_{12}^{-1} | xi \rangle \langle xi | F_{12} | mn \rangle \end{aligned} \quad (2.75)$$

- \* Les quantités  $\alpha_{ij,kl}$  et  $\mathbf{G}^{ij}$  sont des intermédiaires dépendant des amplitudes et des intégrales avec au plus 2 orbitales externes. Si les termes non-linéaires sont négligés alors  $\alpha_{ij,kl} = \langle ij | r_{12}^{-1} | kl \rangle$  et aucune correction ne découle des configurations explicitement corrélées dans ce terme.
- \* Les matrices  $\mathbf{D}^{ij}$  correspondantes aux blocs externes-externes de  $\zeta^{ij}$ , i.e.,  $[\mathbf{D}^{ij}]_{ab} = \zeta_{ab}^{ij}$ .
- \* Omettant pour simplifier les contributions des excitations simples et gardant seulement celles qui sont linéaires dans les amplitudes doubles. Les matrices  $G^{ij}$

s'écrivent ainsi :

$$\begin{aligned}
G_{ab}^{ij} = & (2T_{ac}^{ij} - T_{ac}^{ki})K_{cb}^{kj} - T_{ac}^{ik}J_{cb}^{kj} - J_{ac}^{kj}T_{cb}^{ik} \\
& + (2\tau_{ax}^{ik} - \tau_{ax}^{ki})K_{xb}^{kj} - \tau_{ax}^{ik}J_{xb}^{kj} - J_{ax}^{kj}\tau_{xb}^{ik}
\end{aligned} \tag{2.76}$$

A partir de l'équation (2.76), les matrices des intégrales et des amplitudes sont augmentées par des blocs ax et xb. Ceci permet d'accroître le coût de calcul de  $3N_0^3N_v^3$  à  $3N_0^3N_v^2(N_v + N_{CA})$  où  $N_o$ ,  $N_v$  et  $N_{CA}$  sont respectivement le nombre des orbitales occupées (corrélées), virtuelles et complètement auxiliaires (CA). Typiquement,  $N_{CA} \approx 2N_v$ , ainsi le coût de calcul de ces termes augmenterait d'un facteur 3. Des considérations similaires valent pour tous les autres termes dans les équations CCSD-F12.

Les termes non linéaires dans  $T_{mn}^{ij}$  permettent de multiplier les expansions RI dans l'équation (2.67). Ainsi, le coût de calcul augmente quadratiquement en fonction de  $(N_v + N_{CA})$ . Il est d'environ un ordre de grandeur plus important que pour un calcul CCSD standard avec la même base d'orbitales. A part les contributions dans le terme  $\mathbf{R}_{MP2-F12}^{ij}$ , les seuls termes où l'utilisation de l'équation (2.67) peut être évitée sont les matrices  $\mathbf{K}(\tau^{ij})$  discutées ci-dessus. Ces termes s'avèrent être les plus importants car ils sont les seules contributions dans l'approche CCSD qui impliquent des contractions des amplitudes doubles avec des intégrales de plus de 3 ou 4 orbitales externes (de tels termes n'existent pas au niveau MP2).

### Approximation CCSD-F12a

Cette approximation consiste à négliger toutes les contributions des configurations explicitement corrélées aux résiduelles doubles  $\mathbf{R}_{CCSD-F12a}^{ij}$  sauf pour  $\mathbf{K}(\tau^{ij})$  et la matrice de couplage  $\mathbf{C}^{ij}$  dans le terme  $\mathbf{R}_{MP2-F12}^{ij}$ . Ainsi, la correction totale aux résiduelles doubles CCSD peut être écrite comme :

$$\Delta\mathbf{R}_{CCSD-F12a}^{ij} = [\mathbf{V}^{mn} + \mathbf{C}^{mn}]\mathbf{T}_{mn}^{ij} \tag{2.77}$$

avec  $C^{mn}$  et  $V^{mn}$  sont définies respectivement dans les équations (2.70) et (2.75). Le terme  $C_{ij}^{mn}$  est le même que celui dans la théorie MP2-F12 mais l'évaluation du

terme  $V_{ab}^{mn}$  exige des nouvelles intégrales  $\langle ab|r_{12}^{-1}|xi\rangle$ . Plusieurs termes peuvent être négligés dans  $V^{mn}$  tel que leur évaluation exige un temps de calcul significatif et dont plusieurs expériences ont montré que ces termes ont un impact mineur sur l'énergie relative. La matrice  $V^{mn}$  peut être évaluée comme suit :

$$V_{rs}^{mn} = W_{rs}^{mn} - K(F^{mn})_{rs} \quad (2.78)$$

$$W_{rs}^{mn} = \langle rs|r_{12}^{-1}F_{12}|mn\rangle \quad (2.79)$$

$$K(F^{mn})_{rs} = \langle rs|r_{12}^{-1}|tu\rangle F_{tu}^{mn} \quad (2.80)$$

L'opérateur  $K(F^{mn})$  a la même forme que les opérateurs d'échange externe  $K(\zeta^{ij})$  et ainsi la résiduelle totale peut s'écrire comme suit :

$$\mathbf{R}_{\text{CCSD-F12a}}^{\text{ij}} = \mathbf{R}_{\text{MP2}}^{\text{ij}} + \bar{\mathbf{C}}^{\text{ij}} + \bar{\mathbf{W}}^{\text{ij}} + \mathbf{K}(\zeta^{\text{ij}} - \bar{\mathbf{F}}^{\text{ij}}) + \alpha_{\text{ij,kl}} \mathbf{D}^{\text{kl}} + \mathbf{G}^{\text{ij}} + \mathbf{G}^{\text{ji}+} \quad (2.81)$$

avec  $\bar{F}_{rs}^{ij} = F_{rs}^{mn} T_{mn}^{ij}$  (de même pour  $\bar{W}_{rs}^{ij}$  et  $\bar{C}_{ab}^{ij}$ ).

Les blocs interne-externe de la matrice  $\mathbf{K}(\zeta^{\text{ij}} - \tau^{\text{ij}})$  sont aussi utilisés dans les résiduelles simples en remplaçant le bloc correspondant  $\mathbf{K}(\zeta^{\text{ij}})$  dans la CCSD conventionnelle. Les opérateurs  $\mathbf{K}(\zeta^{\text{ij}} - \bar{\mathbf{F}}^{\text{ij}})$  peuvent être calculés directement à partir des intégrales dans la base des OAs et le seul changement exigé dans les sous-routines correspondantes est de remplacer  $\zeta^{\text{ij}}$  par  $\zeta^{\text{ij}} - \bar{F}^{\text{ij}}$  et d'ajouter  $\bar{W}^{\text{ij}}$  aux opérateurs finaux. Etant donné que les matrices  $F^{mn}$ ,  $W^{mn}$  et  $C^{mn}$  sont nécessaires dans le calcul MP2-F12, il n'y a pratiquement aucun effort supplémentaire dans les interactions CCSD-F12a par rapport à la méthode CCSD conventionnelle. Le coût de calcul pour les amplitudes MP2-F12 initiales fixées varie en  $O(N^5)$  et pour les molécules large il prend seulement une fraction du temps d'un calcul CCSD(T).

En résumé, les deux termes de l'équation (2.77) représente le couplage des configurations F12 aux amplitudes doubles conventionnelles au niveau CCSD pour tous les termes impliquant 3 ou 4 orbitales externes et au niveau MP2 dans les termes restants. Il est prévu que le traitement de second ordre de ces termes restants impliquant 0 à 2 orbitales externes est suffisant. Ceci, est relié à la bonne performance de la méthode MP2-F12 employée.

## Energie CCSD-F12

L'énergie CCSD-F12 standard est donnée par l'expression suivante :

$$E = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{CCSD-F12} \rangle = (2D_{ab}^{ij} - D_{ab}^{ji})K_{ab}^{ij} + (2T_{mn}^{ij} - T_{mn}^{ji})V_{mn}^{ij} \quad (2.82)$$

avec

$$V_{mn}^{ij} = \langle mn | F_{12} \hat{Q}_{12} r_{12}^{-1} | ij \rangle$$

Elle diffère de l'énergie MP2-F12 par l'utilisation du terme  $D_{ab}^{ij}$  plutôt que du terme  $T_{ab}^{ij}$ . Cette expression est exacte pour des amplitudes entièrement optimisées. Cependant, pour des amplitudes fixes, cette expression dépend sensiblement de la forme du facteur de corrélation, i.e. la valeur de  $\gamma$ . Ceci, est relié à un couplage fort entre  $\gamma$  et les amplitudes optimisées  $T_{mn}^{ij}$ .

Pour les amplitudes fixées, il est essentiel d'utiliser une fonctionnelle d'énergie qui est approximativement quadratique en amplitude et de minimiser la dépendance en  $\gamma$ . Ceci, peut être fait en remplaçant dans l'équation (2.82) le terme  $V_{kl}^{ij}$  par  $V_{kl}^{ij} + R_{kl}^{ij}$  telles que  $R_{kl}^{ij}$  sont les résiduelles MP2-F12 :

$$R_{kl}^{ij} = V_{kl}^{ij} + [B_{kl,mn} - (\varepsilon_i + \varepsilon_j)X_{kl,mn}]T_{mn}^{ij} + C_{ab}^{kl}T_{ab}^{ij} \quad (2.83)$$

avec  $B_{kl,mn}$  et  $X_{kl,mn}$  sont définies dans les références [62, 63].

Dans le dernier terme, on utilise les amplitudes  $T_{ab}^{ij}$  convergées. Si on envisage d'inclure d'autres termes dans les résiduelles  $R_{kl}^{ij}$  qui découlent du traitement CCSD-F12, on peut le faire seulement pour les termes découlant de l'opérateur d'échange externe  $\mathbf{K}(\zeta^{ij})$  comme pour les résiduelles  $R_{ab}^{ij}$ . Ceci, conduit à une correction d'énergie additionnelle :

$$\Delta E = (2T_{mn}^{ij} - T_{nm}^{ij}) + tr[(\mathbf{W}^{mn} - \mathbf{K}(\mathbf{F}^{mn}))\mathbf{D}^{ji}] \quad (2.84)$$

L'approximation résultante est notée CCSD-F12b.

On trouve donc que l'inclusion de ce terme qui double à peu près le couplage entre les amplitudes conventionnelles et explicitement corrélées ne conduit pas à une amélioration de la convergence du jeu de base pour les bases de petites et moyennes

tailles. Habituellement, ceci conduit à une sous-estimation considérable des énergies de corrélation en particulier pour les systèmes à couches ouvertes. D'autre part, les tests de Knizia et al. [11] ont montré que, contrairement à l'énergie de corrélation F12a, qui souvent surestime légèrement la limite du jeu de base, les valeurs absolues des énergies de corrélations F12b convergent systématiquement à la limite CBS.

### Excitation triple

La correction perturbative triple d'énergie est calculée exactement comme dans le calcul CCSD(T) standard. Ainsi, le traitement F12 décrit dans les sections précédentes n'a pas d'effet direct sur la correction d'énergie triple. Cependant, il existe un petit effet indirect résultant de la variation des amplitudes doubles  $T_{ab}^{ij}$  due au couplage avec les amplitudes corrélées (ce qui réduit légèrement la correction de l'énergie due à l'excitation triple). Même si la correction triple est relativement faible, l'erreur relative à la base de cette correction peut être plus grande que celle provenant de la méthode CCSD-F12, ce qui a pour effet de minimiser la précision de la méthode CCSD(T)-F12. Malheureusement, une inclusion directe des termes F12 dans l'excitation triple n'est pas simple et n'est pas encore disponible, pour cela, les corrections triples sont décalées par un facteur  $\frac{E_{corr}^{MP2-F12}}{E_{corr}^{MP2}}$ . Cela suppose que l'incomplétude du jeu de base affecte l'énergie de la perturbation triple par le même facteur que celui de la correction d'énergie MP2. Comme toutes les corrections F12, l'approche (T) finira par converger vers la limite CCSD(T) par l'augmentation de la taille de la base puisque la correction F12 s'annule si l'ensemble des bases d'orbitales devient complet.

# Chapitre 3

## Etude théorique de l'interaction d'un complexe moléculaire

### 3.1 Calcul de la SEP

#### 3.1.1 Energie d'interaction

L'énergie d'interaction de deux monomères A et B peut être calculée en se basant sur l'approche supermoléculaire. Elle est donnée par la différence entre l'énergie de la supermolécule, complexe formé par l'assemblage des deux fragments du système A-B, et de celle des fragments A et B pris séparément et isolés.

$$E = E_{A-B} - E_A - E_B \quad (3.1)$$

#### 3.1.2 Erreur de superposition des bases

On associe à la supermolécule A-B, le fragment A et le fragment B respectivement les bases  $b_{A-B}$ ,  $b_A$  et  $b_B$ . L'erreur de superposition de bases (BSSE) (en anglais Basis Set Superposition Error) est due principalement à l'utilisation d'une base plus élargie et complète  $b_{A-B}$  pour la supermolécule et en contrepartie les deux fragments du système ne bénéficiant que des orbitales propres de leur bases relatives  $b_A$  et  $b_B$  ce qui permet de diminuer l'énergie du système par rapport à celle des deux fragments

pris séparément.

La correction à l'énergie d'interaction du système A-B due à cette erreur est de l'ordre de  $50 \text{ cm}^{-1}$  en valeur absolue (cette erreur peut varier selon le système étudié et la méthode de calcul employée).

### 3.1.3 Méthode de contreponds

Dans le but de corriger la BSSE, Boys & Bernaldi [64] ont proposé en 1970 la méthode dite de contreponds qui consiste à utiliser la même base la plus complète  $b_{A-B}$  pour le complexe ainsi que pour ses fragments. L'énergie d'interaction corrigée est donc donnée par l'expression suivante :

$$E^{CP} = E_{A-B}^{b_{A-B}} - E_A^{b_{A-B}} - E_B^{b_{A-B}} \quad (3.2)$$

Dans ces conditions, les électrons de chaque fragment du système bénéficient de la base d'orbitales des autres fragments. La correction de la BSSE est par définition la différence entre l'énergie d'interaction non corrigée et l'énergie corrigée :

$$\Delta E^{CP} = E - E^{CP} = E_{A-B}^{b_{A-B}} + E_B^{b_{A-B}} - E_A - E_B \quad (3.3)$$

Etant donnée que les bases ayant une extension spatiale finie, cette erreur est ainsi, d'autant moins importante que les molécules sont éloignées les une des autres. La BSSE étant nulle dans la limite des bases infinies.

### 3.1.4 Erreur de la consistance en taille

La consistance en taille est une propriété spéciale pour certaines méthodes de calcul. En effet, si l'énergie du complexe évaluée à une distance intermoléculaire infinie (i.e.  $100 a_0$ ) séparant les deux fragments du système est équivalente à la somme de l'énergie de chaque fragment pris isolé, on dit que la méthode avec laquelle on a calculé ces énergies est consistante en taille. L'erreur de consistance en taille (en anglais "Size Consistency error") est donnée par :

$$\Delta E^{SC} = E_{A-B}(\infty) - E_A - E_B \quad (3.4)$$

Les méthodes clusters couplés sont des méthodes consistantes en taille, par contre cette propriété n'est pas vérifiée pour les méthodes explicitement corrélées CCSD(T)-F12. Néanmoins la méthode CCSD-F12 est consistante en taille. Les surfaces de potentiel calculées avec une méthode explicitement corrélée sont donc corrigées en retranchant la valeur de l'énergie potentielle à grande distance.

## 3.2 Etude de l'interaction à longue portée

A longue portée, et lorsque les systèmes peuvent être représentés comme des objets ponctuels en maintenant toutes leur propriétés électriques anisotropes, l'énergie potentielle des deux systèmes en interaction peut être écrite comme suit :

$$E = E_{elec} + E_{ind} + E_{disp} \quad (3.5)$$

avec  $E_{elec}$ ,  $E_{ind}$  et  $E_{disp}$  sont respectivement les contributions électrostatiques, d'induction et de dispersion de l'énergie d'interaction telles que :

- La contribution électrostatique provient de l'interaction entre deux espèces possédant des moments dipolaires permanents non nuls.
- La contribution de dispersion est présente lorsque la distribution de charge dans une molécule n'est pas statique mais elle fluctue même pour des positions fixes des noyaux. La distribution du nuage électronique à un instant  $t$  peut être différente de la distribution moyenne. La molécule présente alors un moment dipolaire instantané qui influence la distribution du nuage électronique des molécules proches induisant des nouveaux moments dipolaires. L'énergie de dispersion est d'autant plus importante que les molécules sont volumineuses (i.e. la polarisabilité des deux molécules est grande).
- La contribution d'induction provient des interactions entre des molécules possédant un moment dipolaire permanent et des molécules polarisables. Le champ électrique produit par le dipôle permanent déforme le nuage électronique de la molécule non polaire et provoque chez elle l'apparition d'un dipôle induit. Toute molécule non polaire placée dans un champ électrique  $E$  se polarise avec l'apparition d'un moment dipolaire induit d'intensité  $\vec{\mu} = \alpha\vec{E}$  telle que  $\alpha$  est

la polarisabilité de la molécule. Cette interaction est d'autant plus forte que la molécule polaire est polaire et que la molécule apolaire est polarisable.

Le calcul de ces contributions à l'énergie d'interaction passe par le calcul des différentes grandeurs telles que le moment dipolaire, quadripolaire, octopolaire, la polarisabilité, les hyperpolarisabilités, etc.

De point de vue physique, un atome ou une molécule soumis à un champ électrique externe subit une perturbation qui induit un moment électrique. La réponse du système à une telle perturbation externe est essentiellement linéaire pour des champs d'intensités relativement faibles et elle est caractérisée par la polarisabilité  $\alpha$ .

L'énergie perturbée due à l'application d'un champ électrique statique d'une résistance  $\lambda$  peut être proposée par la série suivante :

$$E_0(\lambda) = E_0^{(0)} + \lambda E_0^{(1)} + \lambda^2 E_0^{(2)} + \lambda^3 E_0^{(3)} + \dots \quad (3.6)$$

Même si cette série est généralement asymptotiquement divergente, chaque terme a une signification physique. Le terme de premier ordre est le moment dipolaire permanent  $\mu_0$ .

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} | V | \Psi_0^{(0)} \rangle = \mu_0 \quad (3.7)$$

Le terme de second ordre est relié à la polarisabilité dipolaire statique :

$$E_0^{(2)} = \langle \Psi_0^{(0)} | V | \Psi_0^{(1)} \rangle = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Psi_0^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} = -\frac{1}{2} \alpha_0 \quad (3.8)$$

Les termes d'ordre supérieur sont reliés aux hyperpolarisabilités.

Expérimentalement, la polarisabilité peut être déterminée par plusieurs techniques telles que l'effet Stark, les champs à émission, l'indice de réfraction, l'interférométrie, la constante diélectrique, etc.

En théorie, le calcul de la polarisabilité dépend des détails sur la fonction d'onde qui peut être difficile à déterminer même pour les atomes les plus simples. Formellement, ce calcul peut être effectué dans le cadre de la théorie de perturbations, où la polarisabilité est liée à l'énergie corrigée au second ordre du système perturbé par le champ électrique. La fonction d'onde résultante et l'énergie dépendent, par conséquent, du champ appliqué et on peut obtenir la polarisabilité en dérivant l'énergie par rapport au champ tout en évitant un traitement perturbatif.

L'inconvénient majeur de l'approche précédente décrite par la série (3.6) est que la solution non perturbée dont la fonction d'onde et l'énergie sont respectivement  $\Psi_0^{(0)}$  et  $E_0^{(0)}$ , n'est pas exacte mais obtenue moyennant quelques approximations. Un traitement non perturbatif est possible de telle sorte que :

$$\mu_0 = E_0^{(1)} = \frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=0} \quad (3.9)$$

$$\alpha_0 = -2E_0^{(0)} = -\frac{\partial^2 E(\lambda)}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=0} \quad (3.10)$$

Par conséquent, les propriétés électriques sont directement liées au champ qui dépend lui-même de l'énergie E. L'avantage majeur de cette approche est que la polarisabilité peut être obtenue à partir d'un programme numérique standard qui calcule l'énergie totale, juste en ajoutant à l'hamiltonien les termes additionnels dus à la polarisabilité.

Plusieurs méthodes qui permettent de déterminer les propriétés moléculaires telles que la polarisabilité et les moments multipolaires ont été développées pendant les 40 dernières années. Parmi ces méthodes, nous avons utilisé, dans ce travail, celle dite du champ fini (en anglais "finite field method").

### 3.2.1 Méthode du champ fini

La technique du champ fini a été décrite par Cohen et Roothaan [65]. Elle est reconnue pour être un outil précieux pour l'évaluation des propriétés moléculaires autres que l'énergie. Plusieurs études ont montré sa capacité à fournir des résultats précis pour le calcul de la polarisabilité et le moment multipolaire des molécules dans des états électroniques purs.

L'énergie d'une molécule non chargée perturbée par un faible champ électrique statique peut être exprimée en fonction des composantes du champ perturbatif comme suit [66, 67] :

$$\begin{aligned} E(F_\alpha, F_{\alpha\beta}, F_{\alpha\beta\gamma}\dots) = & E^0 - \mu_\alpha F_\alpha - \frac{1}{3}\Theta_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} - \frac{1}{15}\Omega_{\alpha\beta\gamma} F_{\alpha\beta\gamma} - \frac{1}{105}\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta} F_{\alpha\beta\gamma\delta} \\ & - \frac{1}{2}\alpha_{\alpha\beta} F_\alpha F_\beta - \frac{1}{3}A_{\alpha,\beta\gamma} F_\alpha F_{\beta\alpha} - \frac{1}{6}C_{\alpha\beta,\gamma\delta} F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta} - \frac{1}{15}E_{\alpha,\beta\gamma\delta} F_\alpha F_{\beta\gamma\delta} \\ & - \frac{1}{6}\beta_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma - \frac{1}{6}B_{\alpha,\beta,\gamma\delta} F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta} + \dots - \frac{1}{24}\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta + \dots \end{aligned} \quad (3.11)$$

avec  $F_\alpha$  et  $F_{\alpha\beta}$ , etc., représentent respectivement le champ perturbatif et son gradient à l'origine, etc.  $E^0$ ,  $\mu_\alpha$ ,  $\Theta_{\alpha\beta}$ ,  $\Omega_{\alpha\beta\gamma}$  et  $\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}$  sont respectivement l'énergie, le moment dipolaire, les moments quadripolaire, octopolaire et hexadecapolaire de la molécule étudiée.  $\alpha_{\alpha\beta}$ ,  $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ ,  $A_{\alpha,\beta\gamma}$  et  $E_{\alpha,\beta\gamma\delta}$ ,  $C_{\alpha\beta,\gamma\delta}$   $B_{\alpha\beta,\gamma\delta}$  sont respectivement la polarisabilité, l'hyperpolarisabilité, la polarisabilité dipolaire-quadripolaire, la polarisabilité dipolaire-octopolaire, la polarisabilité quadripolaire et la polarisabilité quadripolaire dipôle-dipôle.

Les indices grecs désignent les composantes cartésiennes x, y et z et les indices répétés désignent la sommation sur ces composantes.

### 3.2.2 Etude de l'interaction de deux molécules dans un champ électrique

L'hamiltonien décrivant une molécule en interaction faible avec des charges externes fixes est donné par la forme suivante :

$$H = H^{(0)} - \mu_\alpha F_\alpha - \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} - \dots \quad (3.12)$$

avec  $H^{(0)}$  est l'hamiltonien de la molécule isolée.

$\mu_\alpha = \sum_i q_i r_{i\alpha}$  et  $\Theta_{\alpha\beta} = \Theta_{\beta\alpha} = \frac{1}{2} \sum_i q_i (3r_{i\alpha} r_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta} r_i^2)$  sont respectivement les opérateurs moment dipolaire et quadripolaire.

$q_i$  est l'élément de charge numéro i placé à la position  $r_i$ .

Les indices grecs  $\alpha$  et  $\beta$  désignent les composantes d'un vecteur ou d'un tenseur et ils peuvent être égaux à x, y, z.

Une répétition des indices grecs désigne une sommation sur les trois composantes cartésiennes ce qui fait :

$$\frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha\beta=x,y,z} \Theta_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} \quad (3.13)$$

telle que  $F_\alpha$  et  $F_{\alpha\beta}$  sont respectivement le champ électrique et son gradient.

Considérons l'interaction entre deux molécules A et B (ou molécule-atome) placées éloignées l'une de l'autre de telle sorte qu'on peut négliger l'échange électronique

entre elles. Dans ce cas, l'hamiltonien du système s'écrit comme la somme de l'hamiltonien des deux molécules isolées  $H_0=H_0^A+H_0^B$ . L'hamiltonien de perturbation  $H'$  est :

$$\begin{aligned} H' &= \sum_{i_A i_B} q_{i_A} q_{i_B} R_{i_A i_B}^{-1} = q^B \Phi^B - \mu_\alpha^B F_\alpha^B - \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta}^B F_{\alpha\beta}^B - \dots \\ &= q_A \Phi^A - \mu_\alpha^A F_\alpha^A - \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta}^A F_{\alpha\beta}^A - \dots \end{aligned} \quad (3.14)$$

avec  $R_{i_A i_B}$  est la distance qui sépare l'élément de charge  $q_{i_A}$  de la molécule A de celui de la molécule B,  $q_{i_B}$ .

$q^B$ ,  $\mu^B$  et  $\Theta^B$  sont respectivement la charge totale ( $q^B = \sum_{i_B} q_{i_B}$ ), les opérateurs moment dipolaire et quadripolaire de la molécule B.

$\Phi^B$  est le potentiel électrique de la molécule B dû à la distribution de charge instantanée de la molécule A.

Avec

$$\begin{aligned} F_\alpha^B &= -\nabla_\alpha \Phi^B \\ F_{\alpha\beta}^B &= \nabla_\alpha F_\beta^B \end{aligned} \quad (3.15)$$

sont respectivement les opérateurs du champ et de son gradient. Par exemple, le champ  $F_\alpha^B$  créé dans la molécule B par la distribution de charge de la molécule A s'écrit :

$$F_\alpha^B = F_\alpha^0 - q^A T_\alpha + \mu_\beta^A T_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \Theta_{\beta\gamma}^A T_{\alpha\beta\gamma} + \frac{1}{15} \Omega_{\beta\gamma\delta}^A T_{\alpha\beta\gamma\delta} - \frac{1}{105} \Phi_{\beta\gamma\delta\epsilon}^A T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} + \dots \quad (3.16)$$

et le gradient du champ est :

$$F_{\alpha\beta}^B = F_{\alpha\beta}^0 - q^A T_{\alpha\beta} + \mu_\gamma^A T_{\alpha\beta\gamma} - \frac{1}{3} \Theta_{\gamma\delta}^A T_{\alpha\beta\gamma\delta} + \frac{1}{15} \Omega_{\gamma\delta\epsilon}^A T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} - \frac{1}{105} \Phi_{\gamma\delta\epsilon\varphi}^A T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\varphi} + \dots \quad (3.17)$$

avec  $F^0$  est le champ externe appliqué aux deux molécules A et B.  $\Omega^A$  et  $\Phi^A$  sont respectivement le moment octupolaire et hexadécapolaire de la molécule A. Le tenseur  $T_{\alpha\beta\gamma\dots\nu} = \nabla_\alpha \nabla_\beta \nabla_\gamma \dots \nabla_\nu R^{-1}$  est symétrique pour tous les indices et il est nul pour des indices répétés ( $T_{\alpha\alpha} = 0$ ).

Le tenseur d'ordre n est proportionnel à  $R^{-(n+1)}$  telle que :

$$\begin{aligned} T &= R^{-1} \\ T_\alpha &= -R_\alpha R^{-3} \\ T_{\alpha\beta} &= (3R_\alpha R_\beta - R^2 \delta_{\alpha\beta}) R^{-5} \\ T_{\alpha\beta\gamma} &= -3(5R_\alpha R_\beta R_\gamma - R^2(R_\alpha \delta_{\beta\gamma} + R_\beta \delta_{\gamma\alpha} + R_\gamma \delta_{\alpha\beta})) R^{-7} \end{aligned}$$

avec  $\delta_{\alpha\beta}$  est le symbole de Kronecker.

$R_\alpha$  est la composante suivant la direction  $\alpha$  du vecteur  $R$ .

L'hamiltonien d'interaction peut être écrit en fonction d'un développement multipolaire comme suit :

$$\begin{aligned} H' &= Tq^A q^B + T_\alpha(q^A \mu_\alpha^B - q^B \mu_\alpha^A) + T_{\alpha\beta}(\frac{1}{3}q^A \Theta_{\alpha\beta}^B + \frac{1}{3}q^B \Theta_{\alpha\beta}^A - \mu_\alpha^A \mu_\beta^B) \\ &+ T_{\alpha\beta\gamma}(\frac{1}{15}q^A \Omega_{\alpha\beta\gamma}^B - \frac{1}{15}q^B \Omega_{\alpha\beta\gamma}^A - \frac{1}{3}\mu_\alpha^A \Theta_{\beta\gamma}^B + \frac{1}{3}\mu_\alpha^B \Theta_{\beta\gamma}^A + T_{\alpha\beta\gamma\delta}(\frac{1}{9}\Theta_{\alpha\beta}^A \Theta_{\alpha\beta}^B + \dots) \end{aligned} \quad (3.18)$$

En utilisant la théorie de perturbation, on peut obtenir l'énergie de la paire de molécule dans des états non perturbés  $\Psi_{nA}^0$  et  $\Psi_{nB}^0$  :

$$E^{AB} = E_{nA}^0 + E_{nB}^0 + \langle \Psi_{nA}^0 \Psi_{nB}^0 | H' | \Psi_{nA}^0 \Psi_{nB}^0 \rangle - \sum \frac{|\langle \Psi_{nA}^0 \Psi_{nB}^0 | H' | \Psi_{jA}^0 \Psi_{jB}^0 \rangle|^2}{(E_{jA}^0 - E_{nA}^0) + (E_{jB}^0 - E_{nB}^0)} + \dots \quad (3.19)$$

telles que  $E_{nA}^0$  et  $E_{nB}^0$  sont respectivement les énergies des molécules A et B isolées dans les états  $\Psi_{nA}^0$  et  $\Psi_{nB}^0$ .

$\sum$  est une sommation sur tous les états non perturbés  $\Psi_{jA}^0$  et  $\Psi_{jB}^0$ .

L'énergie perturbée du premier ordre est nommée énergie électrostatique :

$$\begin{aligned} E_{elec}^{AB} &= \langle \Psi_{nA}^0 \Psi_{nB}^0 | H' | \Psi_{nA}^0 \Psi_{nB}^0 \rangle = -\mu_\alpha^{A(0)} F_\alpha^A - \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta}^{A(0)} F_{\alpha\beta}^A - \frac{1}{15} \Omega_{\alpha\beta\gamma}^{A(0)} F_{\alpha\beta\gamma}^A \\ &\quad - \frac{1}{105} \Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}^{A(0)} F_{\alpha\beta\gamma\delta}^A - \frac{1}{945} \Xi_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^{A(0)} F_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^A - \dots \end{aligned} \quad (3.20)$$

avec  $\mu_\alpha^{A(0)} = \langle \Psi_{nA}^0 | \mu_\alpha^{A(0)} | \Psi_{nA}^0 \rangle$  et  $\Theta_{\alpha\beta}^{A(0)} = \langle \Psi_{nA}^0 | \Theta_{\alpha\beta}^{A(0)} | \Psi_{nA}^0 \rangle$  sont respectivement les moments dipolaires et quadripolaires permanents de la molécule A.

Si on inclut dans l'équation (7.9), l'expression du champ de l'équation (3.16) on

obtient :

$$\begin{aligned}
E_{elec}^{AB} = & Tq^A q^B + T_\alpha (q^A \mu_\alpha^B - q^B \mu_\alpha^A) + T_{\alpha\beta} \left( \frac{1}{3} q^A \Theta_{\alpha\beta}^B + \frac{1}{3} q^B \Theta_{\alpha\beta}^A - \mu_\alpha^A \mu_\beta^B \right) \\
& + T_{\alpha\beta\gamma} \left( \frac{1}{15} q^A \Omega_{\alpha\beta\gamma}^B - \frac{1}{15} q^B \Omega_{\alpha\beta\gamma}^A - \frac{1}{3} \mu_\alpha^A \Theta_{\beta\gamma}^B + \frac{1}{3} \mu_\alpha^B \Theta_{\beta\gamma}^A \right) \\
& + T_{\alpha\beta\gamma\delta} \left( \frac{1}{9} \Theta_{\alpha\beta}^A \Theta_{\gamma\delta}^B + \frac{1}{315} T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\nu} (\Theta_{\alpha\beta}^A \Phi_{\gamma\delta\epsilon\nu}^B + \Theta_{\alpha\beta}^B \Phi_{\gamma\delta\epsilon\nu}^A) \right) + \dots \quad (3.21)
\end{aligned}$$

L'énergie perturbée de second ordre dans l'équation (3.19) inclut les contributions d'énergie de dispersion et d'induction. L'ensemble des états excités non perturbés  $\Psi_{jA}^0 \Psi_{jB}^0$  et  $\Psi_{nA}^0 \Psi_{nB}^0$  produit l'énergie d'induction  $E_{ind}^{AB}$  et le reste des états excités produit l'énergie de dispersion  $E_{disp}^{AB}$ .

$$E_{ind}^{AB} = E_{ind}^A + E_{ind}^B = - \sum_{jA \neq nA} \frac{|\langle \Psi_{nA}^0 \Psi_{nB}^0 | H' | \Psi_{jA}^0 \Psi_{jB}^0 \rangle|^2}{(E_{jA}^0 - E_{nA}^0)} - \sum_{jB \neq nB} \frac{|\langle \Psi_{nA}^0 \Psi_{nB}^0 | H' | \Psi_{nA}^0 \Psi_{jB}^0 \rangle|^2}{(E_{jA}^0 - E_{nB}^0)} \quad (3.22)$$

L'énergie d'induction de la molécule A, non chargée, perturbée par le champ statique faible de la molécule B peut s'écrire en fonction des composantes du champ et de son gradient comme suit :

$$E_{ind}^A = -\frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta}^A F_\alpha^A F_\beta^B - \frac{1}{3} A_{\alpha,\beta\gamma}^A F_\alpha^A F_{\beta\gamma}^A - \frac{1}{15} E_{\alpha,\beta\gamma\delta}^A F_\alpha^A F_{\beta\gamma\delta}^A - \frac{1}{6} C_{\alpha\beta,\gamma\delta}^A F_{\alpha\beta}^A F_{\gamma\delta}^A \quad (3.23)$$

tels que  $\alpha_{\alpha\beta}$ ,  $A_{\alpha,\beta\gamma}$ ,  $E_{\alpha,\beta\gamma\delta}$  et  $C_{\alpha\beta,\gamma\delta}$  sont respectivement la polarisabilité dipolaire, quadripolaire, dipolaire-quadripolaire et dipolaire-octupolaire.

$F_\alpha^A$  et  $F_{\alpha\beta}^A$  sont respectivement le champ électrique et son gradient au niveau de la molécule A créés par les moments permanents de la molécule B dans son état non perturbé  $\Psi_{nB}^0$ . D'où :

$$F_\alpha^A = -T_\alpha q^A + T_{\alpha\beta} \mu_\beta^B - \frac{1}{3} T_{\alpha\beta\gamma} \Theta_{\beta\gamma}^B + \dots \quad (3.24)$$

$$F_{\alpha\beta}^A = -T_{\alpha\beta} q^B + T_{\alpha\beta\gamma} \mu_\gamma^B - \frac{1}{3} T_{\alpha\beta\gamma\delta} \Theta_{\gamma\delta}^B + \dots \quad (3.25)$$

Le reste de l'énergie perturbée de second ordre de l'équation (3.19) est l'énergie de dispersion :

$$\begin{aligned}
E_{disp}^{AB} &= \sum_{j_A \neq n_A, j_B \neq n_B} \frac{|\langle \Psi_{n_A}^0 \Psi_{n_B}^0 | H' | \Psi_{j_A}^0 \Psi_{j_B}^0 \rangle|^2}{(E_{j_A}^0 - E_{n_A}^0) + (E_{j_B}^0 - E_{n_B}^0)} \\
&= \sum_{j_A \neq n_A, j_B \neq n_B} [T_{\alpha\beta} T_{\gamma\delta} \frac{\langle \Psi_{n_A}^0 \Psi_{n_B}^0 | \mu_{\alpha}^A \mu_{\beta}^B | \Psi_{j_A}^0 \Psi_{j_B}^0 \rangle \langle \Psi_{j_A}^0 \Psi_{j_B}^0 | \mu_{\gamma}^A \mu_{\delta}^B | \Psi_{n_A}^0 \Psi_{n_B}^0 \rangle}{(E_{j_A}^0 - E_{n_A}^0) + (E_{j_B}^0 - E_{n_B}^0)} \\
&+ \frac{2}{3} T_{\alpha\beta} T_{\gamma\delta\epsilon} \frac{\langle \Psi_{n_A}^0 \Psi_{n_B}^0 | \mu_{\alpha}^A \mu_{\beta}^B | \Psi_{j_A}^0 \Psi_{j_B}^0 \rangle \langle \Psi_{j_A}^0 \Psi_{j_B}^0 | (\mu_{\gamma}^A \Theta_{\delta\epsilon}^B - \mu_{\gamma}^B \Theta_{\delta\epsilon}^A) | \Psi_{j_A}^0 \Psi_{j_B}^0 \rangle}{(E_{j_A}^0 - E_{n_A}^0) + (E_{j_B}^0 - E_{n_B}^0)} \\
&+ \frac{1}{9} T_{\alpha\beta\gamma} T_{\delta\epsilon\varphi} \frac{\langle \Psi_{n_A}^0 \Psi_{n_B}^0 | \mu_{\alpha}^A \mu_{\beta}^B | \Psi_{j_A}^0 \Psi_{j_B}^0 \rangle \langle \Psi_{j_A}^0 \Psi_{j_B}^0 | (\mu_{\gamma}^A \Theta_{\epsilon\varphi}^B - \mu_{\gamma}^B \Theta_{\epsilon\varphi}^A) | \Psi_{j_A}^0 \Psi_{j_B}^0 \rangle}{(E_{j_A}^0 - E_{n_A}^0) + (E_{j_B}^0 - E_{n_B}^0)} \\
&+ \frac{2}{9} T_{\alpha\beta} T_{\gamma\delta\epsilon\varphi} \frac{\langle \Psi_{n_A}^0 \Psi_{n_B}^0 | \mu_{\alpha}^A \mu_{\beta}^B | \Psi_{j_A}^0 \Psi_{j_B}^0 \rangle \langle \Psi_{j_A}^0 \Psi_{j_B}^0 | (\Theta_{\gamma\delta}^A \Theta_{\epsilon\varphi}^B) | \Psi_{j_A}^0 \Psi_{j_B}^0 \rangle}{(E_{j_A}^0 - E_{n_A}^0) + (E_{j_B}^0 - E_{n_B}^0)} \quad (3.26)
\end{aligned}$$

La contribution d'énergie de dispersion varie en  $R^{-6}$  à longue portée avec des termes additionnels en  $R^{-7}$ ,  $R^{-8}$ , etc.

Afin de simplifier l'écriture de l'équation (3.26), nous pouvons utiliser l'approche de London [68] basée sur l'approximation de Unsöld [69] tel que le dénominateur de l'équation (3.26) s'écrit :

$$\frac{1}{(E_{j_A}^0 - E_{n_A}^0) + (E_{j_B}^0 - E_{n_B}^0)} = \frac{U^A U^B (\Delta + 1)}{(U^A + U^B)((E_{j_A}^0 - E_{n_A}^0)(E_{j_B}^0 - E_{n_B}^0))}$$

tel que :

$$\Delta = \frac{[(U^A)^{-1} + (U^B)^{-1}] - (E_{j_A}^0 - E_{n_A}^0)^{-1} + (E_{j_B}^0 - E_{n_B}^0)^{-1}}{(E_{j_A}^0 - E_{n_A}^0)^{-1} + (E_{j_B}^0 - E_{n_B}^0)^{-1}}$$

Cette approximation permet d'écrire l'énergie de dispersion en fonction des polarisabilités statiques des deux molécules. Pour cela, on doit négliger  $\Delta$  et fixer  $U^A$  et  $U^B$  aux énergies des états  $\Psi_{n_A}^0$  et  $\Psi_{n_B}^0$ . L'équation (3.26) s'écrit :

$$\begin{aligned}
E_{disp}^{AB} &= -\frac{U^A U^B}{4(U^A + U^B)} [T_{\alpha\beta} T_{\gamma\delta} \alpha_{\alpha\gamma}^A \alpha_{\beta\delta}^B + \frac{2}{3} T_{\alpha\beta} T_{\gamma\delta\epsilon} (\alpha_{\alpha\gamma}^A A_{\beta,\delta\epsilon}^B - \alpha_{\alpha\gamma}^B A_{\beta,\delta\epsilon}^A) \\
&+ T_{\alpha\beta\gamma} T_{\delta\epsilon\varphi} (\frac{1}{3} \alpha_{\alpha\delta}^A C_{\beta\gamma,\epsilon\varphi}^B + \frac{1}{3} \alpha_{\alpha\delta}^B C_{\beta\delta,\epsilon\varphi}^A - \frac{2}{9} A_{\alpha,\epsilon\varphi}^A A_{\delta,\beta\gamma}^B) - \frac{2}{9} T_{\alpha\beta} T_{\gamma\delta\epsilon\varphi} A_{\alpha,\gamma\delta}^A A_{\beta,\epsilon\varphi}^B + \dots] \quad (3.27)
\end{aligned}$$

Si  $\Psi_{n_A}^0$  et  $\Psi_{n_B}^0$  sont les états fondamentaux internes des molécules A et B alors  $U^A$  et  $U^B$  peuvent être définis comme les premiers potentiels d'ionisation ou les énergies

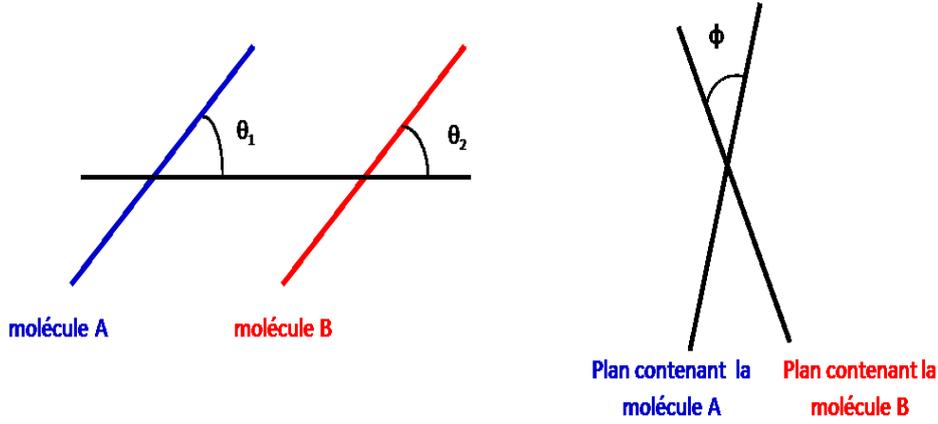


FIGURE 3.1 – Coordonnées  $R$ ,  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  et  $\phi$  décrivant la configuration de deux molécules linéaires.

d'excitation les plus basses des molécules A et B.

L'énergie totale s'écrit alors :

$$E^{AB} = E_0^A + E_0^B + E_{elec}^{AB} + E_{ind}^{AB} + E_{disp}^{AB} \quad (3.28)$$

### 3.2.3 Cas particulier : interaction entre deux molécules linéaires

Dans le cas de deux molécules dipolaires linéaires (voir figure 3.1) les équations précédentes s'écrivent :

$$\begin{aligned}
E_{elec} = & \mu^A \mu^B R^{-3} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \Phi) + \frac{3}{2} \mu^A \Theta^B R^{-4} \\
& \times (\cos \theta_1 (3 \cos^2 \theta_2 - 1) + 2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_2 \cos \Phi) + \frac{3}{2} \mu^B \Theta^A R^{-4} \\
& \times [\cos \theta_2 (3 \cos^2 \theta_1 - 1) + 2 \sin \theta_1 \cos \theta_1 \sin \theta_2 \cos \Phi] + \frac{3}{4} \Theta^A \Theta^B R^{-5} \\
& \times [1 - 5 \cos^2 \theta_1 - 5 \cos^2 \theta_2 + 17 \cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2 + 2 \sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 \cos^2 \Phi \\
& \quad + 16 \sin \theta_1 \cos \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_2 \cos \Phi]
\end{aligned} \quad (3.29)$$

$$\begin{aligned}
E_{ind} = & -\frac{1}{2}\alpha^B[\mu^{2A}R^{-6}(3\cos^2\theta_1 + 1) + 12\mu^A\Theta^A R^{-7}\cos^3\theta_1 + \dots] \\
& -\frac{1}{6}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}^B\mu^{2A}R^{-6}(12\cos^2\theta_1\cos^2\theta_2 \\
& + 3\sin^2\theta_1\sin^2\theta_2\cos^2\Phi - 3\cos^2\theta_1 - 1 + 3\sin^2\theta_1\sin^2\theta_2\cos^2\Phi \\
& - 3\cos^2\theta_1 - 1 + 12\sin\theta_1\cos\theta_1\sin\theta_2\cos\theta_2\cos\Phi) - \frac{3}{2}A_{\parallel}^B\mu^{2A}R^{-7} \\
& \times (6\cos^2\theta_1\cos^3\theta_2 - 2\cos^2\theta_1\cos\theta_2 + 7\sin\theta_1\cos\theta_1\sin\theta_2\cos^2\theta_2\cos\Phi \\
& - \sin\theta_1\cos\theta_1\sin\theta_2\cos\Phi + 2\sin^2\theta_1\sin^2\theta_2\cos\theta_2\cos^2\Phi) + 2A_{\perp}^B\mu^{2A}R^{-7} \\
& \times (6\cos^2\theta_1\cos^3\theta_2 - 2\sin\theta_1\cos\theta_1\sin\theta_2\cos\Phi - 5\cos^2\theta_1\cos\theta_2 \\
& + 7\sin\theta_1\cos\theta_1\sin\theta_2\cos^2\theta_2\cos^2\theta_2\cos\Phi + 2\sin^2\theta_1\sin^2\theta_2\cos\theta_2\cos^2\Phi - \cos\theta_2) + \dots
\end{aligned} \tag{3.30}$$

$$\begin{aligned}
E_{disp} = & -\left[\frac{3U_1U_2}{2(U_1 + U_2)}R^{-6}[\alpha^A\alpha^B + \frac{1}{3}\alpha^A(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})^B(\frac{3}{2}\cos^2\theta_2 - \frac{1}{2}) \right. \\
& + \frac{1}{3}\alpha^B(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})^A(\frac{3}{2}\cos^2\theta_1 - \frac{1}{2}) + 2\alpha^A\alpha_{\parallel}^B R^{-1}\cos^3\theta_2 + 2\alpha^B\alpha_{\parallel}^A R^{-1}\cos^3\theta_1 \\
& \left. + \frac{4}{3}\alpha^A A_{\perp}^B R^{-1}(3\cos^2\theta_2 - 2\cos^3\theta_2) + \frac{4}{3}\alpha^B A_{\perp}^A R^{-1}(3\cos\theta_1 - 2\cos^3\theta_1) + \dots\right] \tag{3.31}
\end{aligned}$$

L'interaction d'un atome sphérique (par exemple He) avec une molécule dipolaire peut être obtenue à partir des expressions précédentes en considérant :

$$\mu^B = 0 = \Theta^B = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})^B = A_{\perp}^B = A_{\perp}^B$$

# Chapitre 4

## Théorie de diffusion moléculaire

Une fois la SEP déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger électronique indépendante du temps, nous pouvons étudier la dynamique de mouvements des noyaux dans ce potentiel. Cette étude est basée sur la théorie quantique des collisions, particulièrement bien adaptée aux problèmes de collision entre particules à basses énergies (de l'ordre de quelques centaines à quelques milliers de  $\text{cm}^{-1}$ ). A faible énergie de collision, le mouvement relatif des noyaux est très lent devant celui des électrons, l'approximation adiabatique de BO est, dans ce cas, bien vérifiée. Les théories des collisions ont été rapidement développées à partir des années 70, grâce au progrès informatique et le développement des moyens de calcul puissants, qui permettaient de faire un traitement quantique précis en résolvant numériquement l'équation de Schrödinger pour deux systèmes en collision. Afin de simplifier la présentation de la théorie de collision, nous présentons le cas de la collision entre une molécule cible linéaire assimilée à un rotateur rigide et un atome perturbateur. Pour ce faire, la SEP calculée est utilisée pour déterminer les sections efficaces et les taux de collision d'une molécule diatomique avec un atome de gaz rare. Nous allons présenter dans ce chapitre les approches permettant de calculer ces grandeurs physiques. L'approche générale et la plus exacte qui traite ce problème est celle de close coupling appliquée pour la première fois, aux collisions moléculaires par Arthur & Dalgarno (1960) [70]. Nous commençons par une description quantique du problème simplifié de collision d'une molécule diatomique A-B dans l'état électronique

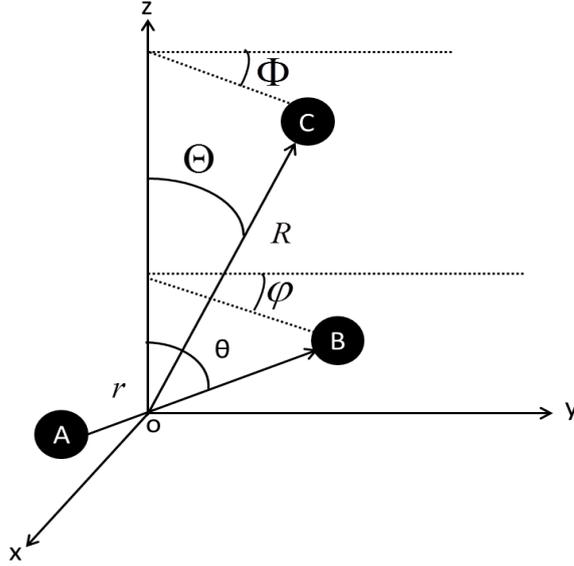


FIGURE 4.1 – Coordonnées du système dans le repère fixe.

$^1\Sigma$  approchée par un rotateur rigide avec un atome C sans structure interne ou dont la structure interne peut être négligée. Dans le repère fixe lié au centre de masse du système, on désigne par  $\vec{r} \equiv (r, \theta, \varphi)$  le vecteur position de la molécule A-B telle que  $r$  est la distance interatomique de la diatomique A-B fixée à sa valeur d'équilibre  $r_e$ ,  $\theta$  et  $\varphi$  sont les angles polaires du rotateur, et  $\vec{R} \equiv (R, \Theta, \Phi)$  est le vecteur position de l'atome perturbateur C relatif au centre de masse de la diatomique A-B (voir figure 4.1).

Dans le centre de masse du système en collision, l'équation de Schrödinger stationnaire s'écrit :

$$[H_{at} + H_{mol} + V_{int} - \frac{\nabla_R^2}{2\mu}] \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{tot} \Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (4.1)$$

avec :

- \*  $H_{at}$  est l'hamiltonien propre de l'atome perturbateur libre, qui est un gaz rare sans structure ; cet hamiltonien est constant et peut être omis au cours du calcul.
- \*  $H_{mol}$  est l'hamiltonien propre de la molécule cible limité à l'hamiltonien de rotation.

$$H_{mol} = \frac{\hat{j}^2}{2I}$$

avec  $\hat{j}$  et  $I$  sont l'opérateur moment angulaire de rotation et moment d'inertie de la molécule cible.

- \*  $V_{int}$  est le potentiel d'interaction entre la molécule diatomique et l'atome.
- \*  $\frac{\nabla_R^2}{2\mu}$  est l'énergie cinétique relative à tout le système molécule-atome de masse réduite  $\mu$  telle que :

$$-\frac{\nabla_R^2}{2\mu} = -\frac{1}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\hat{l}^2}{2\mu R^2}$$

$\hat{l}$  est l'opérateur moment angulaire orbitalaire du mouvement relatif.

Ces grandeurs sont exprimées dans le repère du centre de masse où l'étude d'un problème à deux corps de masse  $M$  et  $m$  se ramène à celui d'un seul corps de masse fictive  $\mu = \frac{Mm}{M+m}$

## 4.1 Méthode de close coupling

Afin de résoudre l'équation de Schrödinger (4.1), nous décomposons la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ , solution de cette équation, en ondes partielles sur une base de nombre quantique  $j, l, J$  et  $J_z$  qui représentent respectivement le moment rotationnel de la cible A-B, le moment angulaire orbitalaire de l'atome C par rapport à la molécule cible, le moment cinétique total du système tel que  $J = l + j$  et la projection de  $J$  sur l'axe  $z$  noté souvent  $M$  telle que  $-J \leq M \leq J$ .

Le moment angulaire total du système en collision avant et après la collision est conservé tel que :

$$\vec{J} = \vec{j} + \vec{l} = \vec{j}' + \vec{l}'$$

Les primes désignent les valeurs après la collision. Nous introduisons la notion du "canal" qui correspond à l'état quantique du système moléculaire désigné par le couple  $(j,l)$ . Ainsi, le canal d'entrée correspond à l'état quantique du système avant la collision décrit par le couple  $(j,l)$  alors que le canal de sortie correspond à celui après la collision décrit par le couple  $(j',l')$ .

La fonction d'onde s'écrit donc :

$$\Psi^{JM}(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{R} \sum_{jl} F_{jl}^{JM}(R) \phi_{jl}^{JM}(\hat{r}, \hat{R}) \quad (4.2)$$

avec  $\hat{r} \equiv (\theta, \varphi)$  et  $\hat{R} \equiv (\Theta, \Phi)$ .

où :

\*  $F(R)$  est une fonction radiale qui ne dépend que de la distance  $R$  entre le centre de masse de la molécule et l'atome perturbateur.

\*  $\phi$  est une fonction angulaire qui s'écrit comme suit :

$$\phi_{jl}^{JM}(\hat{r}, \hat{R}) = \sum_{m_j m_l} \langle j l m_j m_l | j l J M \rangle Y_j^{m_j}(\hat{r}) Y_l^{m_l}(\hat{R}) \quad (4.3)$$

Les fonctions  $Y_j^{m_j}(\hat{r})$  et  $Y_l^{m_l}(\hat{R})$  sont respectivement les fonctions rotationnelles du rotateur rigide et les ondes partielles décrivant le mouvement relatif de l'atome perturbateur par rapport au centre de masse de la molécule.

$m_j$  et  $m_l$  correspondent respectivement aux projections des vecteurs  $\vec{j}$  et  $\vec{l}$  sur l'axe  $z$  du repère fixe.

$\langle j l m_j m_l | j l J M \rangle$  sont les coefficients de Clebsch Gordon qui décrivent le couplage entre  $j$  et  $l$ .

Nous injectons l'expression de la fonction d'onde (4.2) dans l'équation (4.1), on obtient :

$$\sum_{jl} \left( \frac{\hat{j}^2}{2I} + \frac{\hat{l}^2}{2\mu R^2} - \frac{1}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + V(R, \theta) - E \right) \frac{1}{R} F_{jl}^{JM}(R) \phi_{jl}^{JM}(\hat{r}, \hat{R}) = 0 \quad (4.4)$$

L'opérateur  $\frac{\partial^2}{\partial R^2} R$  n'agit pas sur les fonctions angulaires alors que les opérateurs  $\hat{j}^2$  et  $\hat{l}^2$  n'agissent que sur la partie angulaire  $|j l J M\rangle$  de la fonction d'onde  $\Psi_{jl}^{JM}$  telle que :

$$\hat{j}^2 |j l J M\rangle = j(j+1) |j l J M\rangle$$

$$\hat{l}^2 |j l J M\rangle = l(l+1) |j l J M\rangle$$

Ainsi, l'équation (4.4) devient :

$$\sum_{jl} \phi_{jl}^{JM}(\hat{r}, \hat{R}) \left( \frac{1}{R} \frac{d^2}{dR^2} R - \frac{l(l+1)}{R^2} + k_j^2 \right) \frac{1}{R} F_{jl}^{JM}(R) = 2\mu \sum_{jl} \frac{1}{R} F_{jl}^{JM}(R) V(R, \theta) \phi_{jl}^{JM}(\hat{r}, \hat{R}) \quad (4.5)$$

Les  $k_j$  sont les nombres d'onde lorsque la molécule est dans un état initial défini par  $|jm_j\rangle$  tel que :

$$k_j^2 = 2\mu(E - \frac{j(j+1)}{2I}) = 2\mu(E - E_j)$$

Nous notons  $E_c = E - E_j$  l'énergie cinétique du mouvement relatif de l'atome perturbateur par rapport à la molécule.

En multipliant l'équation (4.5) par  $R \int \int \phi_{j'l'}^{*JM}(\hat{r}, \hat{R}) d\hat{r} d\hat{R}$  et en tenant compte de la relation d'orthonormalisation, on obtient le système d'équations couplées close coupling :

$$\left(\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l(l+1)}{R^2} + k_j^2\right) F_{jl}^{JM}(R) = 2\mu \sum_{j'l'} F_{j'l'}^{JM}(R) \int \int \phi_{j'l'}^{*JM}(\hat{R}, \hat{r}) V(R, \theta) \phi_{jl}^{JM}(\hat{R}, \hat{r}) d\hat{r} d\hat{R} \quad (4.6)$$

Cette équation est équivalente à :

$$\left(\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l(l+1)}{R^2} + k_j^2\right) F_{jl}^{JM}(R) = 2\mu \sum_{j'l'} \langle j'l'JM | V(R, \theta) | jlJM \rangle F_{j'l'}^{JM}(R) \quad (4.7)$$

Le potentiel  $V(R, \theta)$  couple le canal de sortie  $j'l'$  au canal d'entrée  $jl$ . Plus ce terme est fort plus on a tendance à coupler les canaux. Ce potentiel peut être développé sur les vecteurs de base des polynômes de Legendre  $P_\lambda(\cos\theta)$  comme suit :

$$V(R, \theta) = \sum_{\lambda=0}^{\lambda_{max}} V_\lambda(R) P_\lambda(\cos\theta) \quad (4.8)$$

Les éléments de matrice de couplage s'écrivent dans ce cas :

$$\langle jlJM | V(R, \theta) | j'l'JM \rangle = \sum_{\lambda} V_\lambda(R) m_\lambda(jl, j'l', J) \quad (4.9)$$

avec  $m_\lambda(jl, j'l', J)$  sont les coefficients de Percival & Seaton [71] définis par :

$$m_\lambda(jl, j'l', J) = (-1)^{j+j'-J} ((2j+1)(2j'+1)(2l+1)(2l'+1))^{\frac{1}{2}} \\ \times \begin{pmatrix} j' & j & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & l & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} j & l & J \\ l' & j' & \lambda \end{matrix} \right\}$$

Les entités entre parenthèses sont les coefficients 3-j et celles entre accolades désignent les coefficients 6-j.

Les équations couplées close coupling (4.7) deviennent :

$$\left(\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l(l+1)}{R^2} + k_j^2\right)F_{jl}^{JM}(R) = 2\mu \sum_{j'l'\lambda} v_\lambda(R)m_\lambda(jl, j'l', J)F_{j'l'}^{JM}(R) \quad (4.10)$$

L'information entière sur la collision est contenue dans le comportement asymptotique à grande distance de la fonction radiale  $F_{jl}^{JM}(R)$  telle que :

$$\lim_{R \rightarrow \infty} F_{jl}^{JM}(R) = \delta_{jj'}\delta_{ll'}e^{(-ik_j R - \frac{l\pi}{2})} - \frac{k_j}{k_{j'}}S^J(jl, j'l')e^{(-ik_{j'} R - \frac{l'\pi}{2})} \quad (4.11)$$

avec  $S^J(jl, j'l') = \langle jl|S^J|j'l'\rangle$  est la matrice qui couple chaque onde entrante  $\langle jl|$  à une onde sortante  $|j'l'\rangle$ . La forme asymptotique décrite dans l'équation (4.11) peut être interprétée comme la superposition d'une onde sphérique entrante  $e^{(-ik_j R - \frac{l\pi}{2})}$  dirigée vers la zone d'interaction et une onde sphérique sortante  $e^{(-ik_{j'} R - \frac{l'\pi}{2})}$  diffusée selon une direction différente de l'onde incidente avec une amplitude proportionnelle à l'élément de matrice de diffusion  $S^J(jl, j'l')$ . Cette matrice caractérise en quelque sorte la réponse de la molécule cible sous l'effet de l'interaction avec l'atome perturbateur vis-à-vis du potentiel  $V(R, \theta)$ . Elle est la base de tous les calculs de sections efficaces telles que l'excitation rotationnelle, l'excitation hyperfine, l'élargissement des raies spectrales par pression, etc.

Après collision, on construit une fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger qui s'écrit à l'infini comme la combinaison de l'onde plane transmise sans action et de l'onde sphérique diffusée.

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = e^{(-ik_j z)}Y_{jm}(\hat{r}) + \sum_{j'm'} f(jm \rightarrow j'm', \hat{R}) \frac{e^{(-ik_{j'} z)}}{R} Y_{j'm'}(\hat{r}) \quad (4.12)$$

avec  $f(jm \rightarrow j'm', \hat{R})$  est l'amplitude de diffusion entre l'état initial  $\langle jm|$  et l'état final  $|j'm'\rangle$  de la molécule cible, exprimée comme suit :

$$f(jm \rightarrow j'm', \hat{R}) = i\left(\frac{\pi}{k_j k_{j'}}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{l=|J-j|}^{J-j} \sum_{l'=|J-j'|}^{J-j'} i^{l-l'} (2l+1)^{\frac{1}{2}} (2J+1) \quad (4.13)$$

$$\times \begin{pmatrix} j & l & J \\ m & 0 & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j' & l' & J \\ m' & -\Delta m & -m \end{pmatrix} T^J(jl, j'l') Y_{l'-\Delta m}(\hat{R})$$

La matrice de transition  $T^J$  est reliée à la matrice de diffusion  $S^J$  par la relation suivante :

$$\langle jl|T^J|j'l'\rangle = i[\langle jl|S^J|j'l'\rangle - \delta_{jj'}\delta_{ll'}]$$

Les matrices  $S^J$  et  $T^J$  sont de même symétrie et elles sont toutes diagonales en  $J$  et indépendantes de  $M$ .

Les sections efficaces du processus ( $jl \rightarrow j'l'$ ) sont obtenues en intégrant le carré de l'amplitude de diffusion, et elles sont exprimées comme suit :

$$\begin{aligned} \sigma(j \rightarrow j') &= \frac{1}{2j+1} \frac{k_{j'}}{k_j} \sum_{m,m'} \int |g(jm \rightarrow j'm', \hat{R})|^2 dR^3 & (4.14) \\ &= \frac{\pi}{k_j^2(2j+1)} \sum_J (2J+1) \sum_{l'} |T^J(jl, j'l')|^2 \end{aligned}$$

A une énergie de collision donnée seulement quelques niveaux rotationnels sont énergétiquement accessibles. Les niveaux de rotation dont l'énergie est supérieure à l'énergie totale sont dits canaux fermés. Pour les canaux ouverts, la fonction radiale doit asymptotiquement décroître en exponentiel. Les éléments de matrice  $S^J$  sont donc nuls.

Bien que les canaux fermés ne peuvent pas contribuer à la fonction d'onde à grande distance, ils peuvent contribuer dans la région de forte interaction. Dans la région de puits de potentiel, un transfert important de moment angulaire du projectile au rotateur permet d'ouvrir certains canaux au début de la collision, et une partie de ce moment est rendue au projectile avant la fin de la collision. Quantiquement, la collision se produit à travers une excitation virtuelle vers un état énergétiquement inaccessible du rotateur. Le couplage entre les niveaux rotationnels de la molécule diminue avec l'énergie des états fermés qui seront de moins en moins accessibles, il faut donc inclure un certain nombre d'états fermés dans la base rotationnelle.

## 4.2 Sections efficaces de l'élargissement des raies par pression

Les collisions moléculaires sont responsables, principalement, d'un élargissement des raies d'absorption, induisant également une modification de la fréquence d'absorption. Bien que ce déplacement de fréquence soit généralement faible et donc difficile à mesurer, sa détermination est d'un grand intérêt pour valider les modèles théoriques de collision moléculaire. La pression et la température ont une grande influence sur l'élargissement des raies par collision (plus on augmente la pression ou la température plus les molécules ont tendance à se rapprocher les unes des autres augmentant ainsi la probabilité de collision).

La théorie fondamentale décrivant ce processus collisionnel est établie depuis longtemps par la théorie de la matrice S. En raison de la complexité du problème de la diffusion moléculaire, seulement quelques calculs ont été tentés. Le progrès dans les machines de calcul et les méthodes numériques permettent aujourd'hui un traitement précis des forces intermoléculaires et de la dynamique de collision au moins pour les systèmes simples.

Une étape clé dans le calcul des sections efficaces de l'élargissement par pression (en anglais Pressure Broadning Cross sections) est de supposer que la matrice densité du système est séparable en deux matrices, une pour le gaz perturbateur et l'autre pour la molécule cible. Après la séparation des matrices densité, l'effet de l'atome perturbateur sur l'évolution de l'opérateur de transition peut être expliqué par une moyenne sur leur variables d'état. Par la suite, il faut considérer l'opérateur de sections efficaces de l'élargissement par pression ( $\sigma_{PB}$ ) (l'indice PB désigne l'abréviation en anglais de Pressure Broadning) comme un opérateur composé d'un produit de deux opérateurs S. La base appropriée pour définir l'opérateur de sections efficaces n'est pas l'ensemble des états moléculaires mais plutôt les paires d'états moléculaires qui décrivent les transitions spectroscopiques. La plupart des opérateurs quantiques, comme l'opérateur S agit sur l'état du système et par conséquent ces états sont les bases appropriées utilisées pour le calcul des valeurs moyennes de cet opérateur. En

revanche, l'opérateur de sections efficaces agit sur la paire des états connectés à une transition spectroscopique.

A titre d'illustration, considérons le cas d'un rotateur rigide linéaire dans un état  $|j_\alpha m_\alpha\rangle$  telle que la transition vers l'état  $|j_\beta m_\beta\rangle$  est notée par  $|j_\alpha m_\alpha j_\beta m_\beta\rangle$  et l'énergie de transition associée est donnée par  $E_{\alpha\beta}=(E_{j_\beta}-E_{j_\alpha})$ . La matrice des sections efficaces de l'élargissement par pression possède une forme générale [72], mais nous sommes plus intéressés par la forme qui s'applique à notre système. Cette forme tient compte de la dégénérescence en  $m_j$  et les règles de sélection spectroscopiques d'un rotateur rigide linéaire. Elle suppose également que l'atome perturbateur est sans structure. Dans ces hypothèses, les sections efficaces de l'élargissement par pression s'écrivent :

$$\begin{aligned} \sigma_{PB}(j'_\alpha, j'_\beta, j_\alpha, j_\beta, E) &= \left(\frac{\pi}{k^2}\right) \sum_{l' j_\alpha j_\beta} (-1)^{j_\alpha - j'_\beta + l - l'} (2J_\alpha + 1)(2J_\beta + 1) \left(\frac{2j'_\alpha + 1}{2j_\alpha + 1}\right)^{\frac{1}{2}} \\ &\times \left\{ \begin{matrix} j'_\alpha & n & j'_\beta \\ J_\beta & l' & J_\alpha \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_\alpha & n & j_\beta \\ J_\beta & l & J_\alpha \end{matrix} \right\} [\delta_{j_\alpha j'_\alpha} \delta_{l' l} - \langle j'_\beta l' | S^{J_\beta}(E_\beta) | j_\beta l \rangle^* \langle j'_\alpha l' | S^{J_\alpha}(E_\alpha) | j_\alpha l \rangle] \end{aligned} \quad (4.15)$$

Les éléments entre accolades représentent les symboles 6-j.

L'entier  $n$  est l'ordre de l'opérateur tenseur qui décrit l'interaction radiative ( $n=1$  pour une transition dipolaire,  $n=2$  pour le spectre Raman).

L'astérisque indique la conjugaison complexe. Les énergies sont reliées par la formule  $E=E_\alpha-E_{j_\alpha}=k_{j_\alpha}^2\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)$  où  $E_{j_\alpha}$  est l'énergie interne de la molécule dans un état  $j_\alpha$ .

Un développement en ondes partielles est utilisé pour séparer les contributions à la diffusion pour différents états du moment angulaire. Les symboles 6-j expriment le couplage de ces moments angulaires. Dans la pratique, la contribution aux éléments de la matrice  $S$  au-dessus d'un  $J$  particulier sont négligeables. La gamme de  $J$  incluse dans le calcul détermine la précision des calculs des sections efficaces d'élargissement par pression. Pour les niveaux de rotation les plus élevés, les sections efficaces d'élargissement par pression diminuent lentement avec l'augmentation des niveaux de rotation. L'inélasticité des sections efficaces diminue pour les niveaux de rotation les plus élevés en raison de l'importance du transfert d'énergie requis pour

une transition  $\Delta j$  donnée.

L'utilisation de deux éléments de matrice  $S$  distincts, l'un pour la diffusion de la molécule à l'état initial  $j_\alpha$  et l'autre pour sa diffusion à l'état final  $j_\beta$  est justifiée puisque l'atome perturbateur entre en collision avec une molécule qui se trouve dans une superposition de ces deux états.

### 4.3 Taux de collision

Les taux de collision sont définis comme la moyenne thermique des sections efficaces d'excitation ou de désexcitation du niveau  $j$  vers un niveau  $j'$  pondérées par la vitesse du projectile sur la distribution de Boltzmann à une température  $T$  donnée. Ils sont définis par l'expression suivante :

$$\tau_{j \rightarrow j'}(T) = \left(\frac{8}{\pi\mu\beta}\right)^{\frac{1}{2}} \beta^2 \int_0^\infty E_c \sigma_{j \rightarrow j'}(E_c) e^{-\beta E_c} dE_c \quad (4.16)$$

avec  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  telle que  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

$T$  est la température cinétique des particules supposées thermalisées en vitesse de translation.

$E_c$  est l'énergie cinétique relative au mouvement de l'atome perturbateur par rapport à la molécule cible.

$\mu$  est la masse réduite du système.

Les taux de collision ont la dimension d'un débit ( $\text{cm}^3/\text{s}$ ). Si on multiplie par une densité de particules dans un état donné, on obtient le nombre de transition par seconde.

Lorsqu'on connaît les taux de collision pour une transition d'un état initial  $j$  vers un état final  $j'$ , on peut également retrouver ceux de  $j'$  vers  $j$  en utilisant la relation dite de micro-réversibilité suivante :

$$\tau_{j' \rightarrow j}(T) = \frac{g_j}{g_{j'}} \tau_{j \rightarrow j'}(T) e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (4.17)$$

avec  $\Delta E = E_j - E_{j'}$  est la différence d'énergie rotationnelle entre le niveau initial  $j$  et le niveau final  $j'$ .

Les entités  $g_j$  et  $g_{j'}$  sont les poids statistiques respectivement des niveaux  $j$  et  $j'$  dont les expressions sont  $2j+1$  et  $2j'+1$ .

## 4.4 Résolution numérique des équations couplées

Le calcul des sections efficaces intégrales de collision qui servent par la suite à calculer les taux de collision du système moléculaire AB-C se fait par la résolution des équations différentielles couplées de second ordre (équation 4.9) en utilisant le code MOLSCAT [73].

### 4.4.1 Code MOLSCAT

Tout d'abord, nous présentons succinctement le programme qui nous a permis de calculer les sections efficaces des transitions rotationnelles de la molécule AB par collision avec un atome C. Le code MOLSCAT "MOLEcular SCATtering", est un logiciel libre écrit en Fortran. C'est l'un des programmes de calcul de collisions les plus utilisés et les plus polyvalents. En effet, il traite presque tous les types des systèmes collisionnels, du plus simple (bâton-atome) au plus complexe (toupie asymétrique-bâton). Le calcul de la section efficace peut être effectué avec diverses méthodes, du calcul précis (close coupling [70]) à d'autres approximations (Coupled State [74], Infinite Order Sudden [75], etc.). Ce code permet de résoudre les équations différentielles couplées du second ordre, pour déterminer la matrice de diffusion  $S$ , à partir de laquelle nous déduisons les sections efficaces intégrales.

Le fonctionnement de ce code est le suivant : on lui fournit la routine du potentiel sous une forme compatible (une routine "POTENL") et un fichier d'entrée (en anglais input list) où l'on spécifie le reste des paramètres de calcul. Ce fichier est l'assemblage de 3 blocs :

- Dans le premier bloc on donne la masse réduite du système, l'énergie de collision, le moment angulaire total JTOT (que l'on peut tronquer manuellement pour gagner en temps de calcul), les paramètres de l'intégrateur et les critères de convergences sur les sections efficaces.

- Dans le second bloc, on spécifie la base rotationnelle des deux fragments du systèmes et leur constantes spectroscopiques.
- Dans le dernier bloc, on spécifie le potentiel analytique.

Les deux premiers blocs contiennent des paramètres ajustables afin d'optimiser les calculs. Certains paramètres de calcul seront discutés dans la section suivante.

#### 4.4.2 Implémentation de la surface de potentiel

Pour introduire la surface d'énergie potentielle dans le code MOLSCAT, deux procédures sont possibles :

- La procédure VSTAR qui exige d'introduire le potentiel sous forme de coefficients radiaux  $V_\lambda(R)$  du développement du potentiel d'interaction. La partie longue portée du potentiel peut être donnée sous forme d'expression analytique en puissance inverse de la distance  $R$ .
- La procédure VRTP qui demande la valeur du potentiel d'interaction pour des paramètres donnés de la surface (typiquement  $R, r, \theta$ ) pour les collisions atome-diatome).

Le code MOLSCAT fournit par la suite le développement en  $V_\lambda(R)$  du potentiel. Dans notre travail nous avons employé la première procédure.

#### 4.4.3 Propagateur "log dérivative"

Plusieurs algorithmes implémentés dans le code MOLSCAT peuvent résoudre les équations couplées en s'appuyant sur un choix bien précis du propagateur à utiliser selon le type du potentiel ou la précision recherchée et le temps de calcul souhaité. Pour ce faire nous avons choisi le propagateur "log dérivative" de Manolopoulos [76] qui est une variante de l'algorithme de Johnson [77].

Les équations couplées peuvent s'écrire avec les notations matricielles sous la forme suivante :

$$K''(R) = W(R)K(R) \quad (4.18)$$

où

$$W(R) = 2\mu V(R) - M^2 \quad (4.19)$$

$K$  est une matrice carré dont chaque colonne est une solution indépendante de l'équation de schrödinger.

$V(R)$  est le potentiel d'interaction incluant le potentiel centrifuge.

$\mu$  est la masse réduite du système en collision.

$M$  est la matrice diagonale comportant les vecteurs d'onde asymptotiques des différentes voies de collision.

La matrice dérivée logarithmique  $Y$  de  $K$  est déterminée par :

$$Y(R) = K'(R)K^{-1}(R) \quad (4.20)$$

Dans l'approche "log dérivative", c'est la matrice  $Y$  qui est propagée directement plutôt que la fonction d'onde radiale afin d'éviter les problèmes éventuels de stabilité dus à l'intégration qui commence dans la région classiquement interdite. En partant de l'équation (4.18) et en dérivant l'équation (4.20), on obtient l'équation de Ricatti suivante :

$$Y'(R) = W(R) - Y^2(R) \quad (4.21)$$

On définit un propagateur  $\Omega$  sur chaque intervalle  $[R', R'']$  permettant de propager la matrice  $Y$  en s'affranchissant des problèmes de non existence de  $K^{-1}(R)$ .  $Y$  est obtenu par la résolution d'une équation avec des conditions prises aux limites de l'intervalle  $[R', R'']$

$$\begin{pmatrix} K'(R') \\ K'(R'') \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Omega_1(R', R'') & \Omega_2(R', R'') \\ \Omega_3(R', R'') & \Omega_4(R', R'') \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -K'(R') \\ K'(R'') \end{pmatrix} \quad (4.22)$$

La matrice  $Y$  vérifie la relation de récurrence suivante :

$$Y(R'') = \frac{\Omega_4(R', R'') - \Omega_3(R', R'')}{Y(R') + \Omega_1(R', R'')} \Omega_2(R', R'') \quad (4.23)$$

#### 4.4.4 Paramètres de calcul

Les premiers paramètres à ajuster dans le code MOLSCAT sont les valeurs radiales minimales ( $R_{min}$ ) et maximales ( $R_{max}$ ), qui constituent les bornes d'intégrations des équations couplées.  $R_{min}$  est une valeur de  $R$  en-deçà du rayon classiquement accessible à l'énergie de collision considérée.  $R_{max}$  est choisi suffisamment grand pour qu'il n'y ait plus de couplage par le potentiel (typiquement quelques dizaines d'unités atomiques). La propagation de la fonction d'onde se fait d'un régime fortement couplé ( $R = R_{min}$ ) à un régime découplé, jusqu'à ce que la fonction d'onde se raccorde proprement à la solution asymptotique.

Le pas d'intégration est déterminé par la valeur du STEPS qui est le nombre d'intervalle correspondants à la moitié du nombre d'onde déterminé par le programme pour le canal ouvert avec la plus grande énergie cinétique. Le paramètre STEPS est lié au pas d'intégration par la relation suivante :

$$PAS = \frac{\pi}{2k_{max}STEPS}$$

avec :

$$k_{max} = \sqrt{\frac{2\mu E_c}{\hbar}}$$

Plus on diminue le pas d'intégration (on augmente donc la valeur de STEPS) plus on décrit correctement le potentiel. On doit tester le paramètre STEPS pour chaque gamme d'énergie : la valeur du pas est inversement proportionnelle à la racine carrée de l'énergie de collision, donc on doit ajuster le paramètre STEPS de telle sorte que plus l'énergie augmente plus le paramètre STEPS est réduit de façon à garder un pas d'intégration constant pour toutes les énergies.

La base rotationnelle est définie par le paramètre  $j_{max}$  qui donne le nombre de niveaux rotationnels à inclure dans les équations couplées. Pour ce paramètre, on doit avoir un compromis entre le temps de calcul et la convergence des sections efficaces. Bien que l'énergie totale du calcul détermine le nombre de canaux ouverts  $j+1$ , on sait qu'il est nécessaire d'inclure plusieurs canaux fermés afin d'obtenir la convergence des sections efficaces. Le nombre de canaux à inclure fait l'objet d'un test pour chaque gamme d'énergie afin d'obtenir un compromis entre le temps de

calcul et la précision souhaitée des sections efficaces.

Pour les valeurs du moment angulaire total  $J$  à prendre en compte, on impose à ce code des critères de convergence. En pratique, on incrémente  $J$  jusqu'à ce que les sections efficaces soient convergées. On peut bien entendu modifier ces valeurs et imposer nous-mêmes les critères de convergence en modifiant à la main le paramètre JTOT maximal dans le code d'entrée MOLSCAT.

Finalement, il ne reste que de choisir la grille d'énergie pour laquelle on va calculer les sections efficaces. Ces dernières présentent des résonances pour les faibles valeurs d'énergie, il faut donc bien décrire ces résonances en utilisant un pas très réduit si on s'intéresse aux collisions à basses températures.

## 4.5 Calcul des énergies des états liés

### 4.5.1 Description du code BOUND

Le programme BOUND [78] est un code écrit en langage fortran qui permet de calculer les énergies des états liés pour des systèmes moléculaires faiblement liés. C'est une extension du code MOLSCAT qui effectue des calculs de diffusion moléculaire. En mécanique quantique, l'idée des états liés peut être formulée sous la forme d'un ensemble d'équations différentielles couplées similaires à celles de la théorie de diffusion moléculaire. La seule différence entre les deux cas réside dans les conditions aux limites qui doivent être appliquées. Le programme BOUND utilise la technique développée pour l'étude de la diffusion moléculaire et l'applique pour le calcul des états liés en utilisant la méthode initialement développée par Johnson [79] et développée en avantage par Manolopoulos et Hutson [80, 81].

Le code Bound peut effectuer des calculs close coupling pour divers types de collision allons des systèmes les plus simples (atome-rotateur rigide) vers les plus complexes par l'intermédiaire de la commande ITYPE.

Dans ce travail, nous envisageons calculer les énergies des états liés d'un système rotateur linéaire-rotateur linéaire où chaque fragment est assimilé à un rotateur rigide. Nous utilisons, ainsi, ITYPE=3. Les équations couplées sont résolues en utilisant le

propagateur log-dérivée modifié de Manolopoulos et contrôlé par la commande INTFLG=6. Cette méthode est très efficace et recommandée pour la plupart des systèmes sauf pour les problèmes de couplage très fort ou si une large gamme d'énergie est requise (INTFLG=7).

La surface de potentiel est ajoutée à ce code par l'intermédiaire de la routine VSTAR sous forme de coefficients radiaux.

#### 4.5.2 Paramètres de calcul

Le fichier de données principal est lu sur le canal 5. Il est composé de 3 blocs de données :

- \* Bloc Input : lu en sous-routine DRIVER du code BOUND. Dans ce bloc on spécifie la masse réduite du système en unité atomique, le propagateur utilisé, la commande d'impression convenable permettant d'afficher les énergies  $E_{min}$ ,  $E_{max}$  et la tolérance DTOL, les variables qui contrôlent l'intégration  $R_{min}$  et  $R_{max}$  (en angström).
- \* Bloc Basis : lu en entrée Bassin de la sous-routine Base. Dans ce bloc, on doit spécifier le type de la collision (atome-diatome, diatome-diatome, etc.), les nombres quantiques et les énergies utilisées dans la base.
- \* Bloc POTL : lu dans l'appel d'initialisation de la sous-routine POTENL. Dans ce bloc, la sous-routine POTENL est utilisée par le code BOUND pour évaluer le potentiel intermoléculaire pour des distances  $R$  données comme un développement des fonctions angulaires. Cette routine est adéquate pour les potentiels simples dont les coefficients peuvent être exprimés comme une somme des exponentiels et des puissances inverses, mais pour les plus compliqués il est recommandé par les utilisateurs de fournir leur propre routine. Cela peut être fait soit à l'aide de la procédure VSTAR ou en remplaçant la routine POTENL complètement. Cette dernière méthode est souvent plus efficace car il est généralement nécessaire de répéter un grand nombre de calcul si les différents termes du potentiel doivent être évalués séparément.

Un point de correspondance  $R_{mid}$  est choisi dans la région classiquement per-

mise de telle sorte que la matrice log-dérivée est propagée jusqu'à  $R_{mid}$  à la fois vers l'extérieur de la région à longue portée interdite classiquement. A une énergie d'un état lié, l'une des valeurs propres de la différence entre les deux matrices de log-dérivée est égale à zéro. Le programme BOUND localise les états liés en effectuant une recherche unidimensionnelle des solutions des valeurs propres correspondantes.

# Deuxième partie

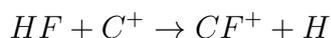
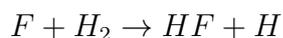
## Application

# Chapitre 5

## Excitation rotationnelle des ions moléculaires $^{12}\text{CF}^+$ et $^{13}\text{CF}^+$ par collision avec He

### 5.1 Introduction

L'étude de la chimie du fluor reportée pour la première fois par Neufeld et al. en 2005 [82] a prédit que l'ion moléculaire fluorométhylidynium  $\text{CF}^+$  constitue la deuxième molécule fluorée la plus abondante dans le MIS (après la molécule HF). Sa formation est régie par les deux réactions suivantes :



La première détection de l'ion  $\text{CF}^+$  vers la région de photodissociation était près de la zone "Orion Bar" par Neufeld et al en 2006 [83]. Cette détection a permis l'observation des transitions rotationnelles 1-0, 2-1, et 3-2. Récemment, Nagy et al. [84] ont étendu les transitions observées dans cette région jusqu'à la transition 5-4. La pertinence astrophysique de cet ion et son importance pour la chimie interstellaire du fluor ont motivé plusieurs chercheurs pour étudier l'ion  $^{12}\text{CF}^+$  et son isotopologue  $^{13}\text{CF}^+$ . Afin d'étendre les connaissances sur la chimie interstellaire du fluor Cazzoli

et al. [85] ont amélioré la précision des paramètres spectroscopiques disponibles dans la littérature pour l'ion  $\text{CF}^+$  en fournissant de nouvelles valeurs pour la première fois pour l'isotope  $^{13}\text{CF}^+$ . Récemment, ils ont étendu leurs travaux en utilisant des mesures THz afin de fournir des informations exactes et fiables sur des fréquences plus élevées [86]). Leurs mesures ont permis la prédiction des transitions de rotation jusqu'à 2,0-2,5 THz avec une bonne précision.

D'un point de vue spectroscopique, les études les plus récentes de  $\text{CF}^+$  n'ont pas tenu compte de sa structure hyperfine étant donnée que les expériences précédentes de Cazzoli et al. [85] n'étaient pas en mesure de résoudre les composantes hyperfines de cette molécule. Récemment, Guzmán et al. [87] ont détecté les transitions de rotation 1-0 et 2-1 de  $\text{CF}^+$  vers la région de photodissociation dans la tête de cheval. Contrairement à d'autres lignes dans la tête de cheval, la ligne  $J=1-0$  (102,587 GHz) de  $\text{CF}^+$  admet un double pic. Afin de déterminer sa structure hyperfine, ils ont fait un calcul quantique de haut niveau et ils ont trouvé que la constante de spin de rotation du fluor est de 229.2 kHz [88]. Cette faible valeur confirme la non-observation de la séparation hyperfine dans les expériences effectuées par Cazzoli et al. [85].

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude de la (dés)-excitation des isotopes  $^{12}\text{CF}^+$  et  $^{13}\text{CF}^+$  par collision avec He. Le but de cette étude est de déterminer les taux de collision des ions moléculaires  $^{12}\text{CF}^+$  et  $^{13}\text{CF}^+$  perturbés par He. Ces taux constituent des outils puissants pour étudier les conditions physico-chimiques des espèces astrophysiques.

## 5.2 Calcul de la SEP

Nous nous sommes intéressés aux excitations à basses températures où la vibration de la molécule peut être négligée et les deux partenaires de collision sont considérés comme des rotateurs rigides. L'étude de l'interaction entre ces partenaires nécessite la détermination d'une SEP dans laquelle se meuvent les noyaux. Pour ce faire, la première étape consiste à choisir un système de coordonnées où on peut décrire notre système. Le choix le plus adéquat pour les systèmes de type vdW est d'utiliser les coordonnées de Jacobi ( $r, R, \theta$ ) (voir figure 5.1). La coordonnée  $r$  est relative à la

distance intermoléculaire de  $\text{CF}^+$  qui correspond à sa géométrie d'équilibre  $r_e$  et fixée dans notre travail à sa valeur expérimentale  $r_{exp}=r_e=2,1812 a_0$  [89]. La coordonnée  $R$  est la distance entre le centre de masse de  $\text{CF}^+$  et celui de l'atome He. L'angle  $\theta$  repère la direction de la collision, i.e. l'angle entre l'axe principal de la molécule et l'axe qui passe par les deux centres de masse. La position colinéaire  $\text{CF}^+\dots\text{He}$  correspond à  $\theta=0^\circ$ .

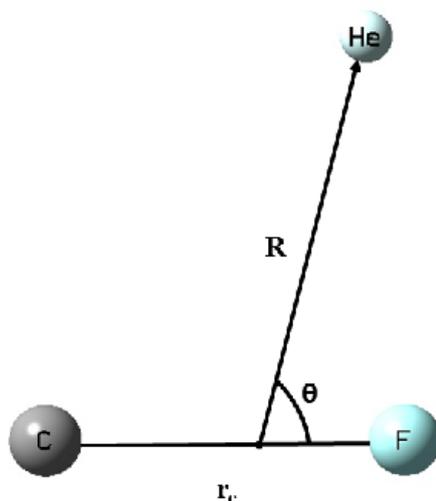


FIGURE 5.1 – Coordonnées de Jacobi du système  $\text{CF}^+\text{-He}$ .

L'étape suivante consiste à choisir la méthode de calcul et la base les plus adéquates pour le calcul de la SEP. Un calcul préliminaire CASSCF a montré que l'état fondamental de notre système est décrit par une configuration dominante  $1a'^2 2a'^2 3a'^2 4a'^2 5a'^2 1a''^2 6a'^2 7a'^2$ , avec un coefficient supérieur à 0,96 pour toutes les configurations. Ceci nous a permis d'utiliser la méthode CCSD(T) qui est mono-configurationnelle et consistante en taille et l'une des méthodes les plus rigoureuses pour le calcul des SEPs. Ainsi, notre SEP du système est calculée à l'aide de la méthode CCSD(T) en connexion avec la base aug-cc-pV5Z. La BSSE a été corrigée pour toutes les géométries à l'aide de la procédure de contreponds de Boys & Ber-

naldi [64]. L'énergie d'interaction est calculée en variant la distance  $R$  de 3 à 15  $a_0$  avec un pas de 0,25  $a_0$  puis avec un pas de 1  $a_0$  entre 15 et 25  $a_0$  et en variant l'angle  $\theta$  de 0 à 180 ° avec un pas uniforme de 15°. Au total, la SEP est construite avec 767 géométries ab initio traitées dans le groupe de symétrie  $C_s$ .

Dans la figure 5.2, nous avons représenté 3 coupes unidimensionnelles (1D) de la SEP :  $V(r_e, R_{CF+\dots He}, \theta=0^\circ)$ ,  $V(r_e, R_{CF+\perp He}, \theta = 90^\circ)$  et  $V(r_e, R_{He\dots CF+}, \theta = 180^\circ)$  telles que  $R_{CF+\dots He}$  est la valeur de  $R$  pour une approche de He du côté de l'atome de fluor et  $R_{He\dots CF+}$  est celle du côté de l'atome de carbone. D'après cette figure, le minimum global est placé à proximité de la position perpendiculaire  $CF+\perp He$ . En effet, pour  $\theta=0^\circ$  le minimum de potentiel est localisé à  $R_{CF+\dots He} \sim 6 a_0$  avec une profondeur de puits de potentiel de  $-116,55 \text{ cm}^{-1}$ , pour  $\theta=90^\circ$  le minimum est à  $R_{CF+\perp He} \sim 5,25 a_0$  avec une profondeur de  $-201,09 \text{ cm}^{-1}$  et pour  $\theta=180^\circ$  il est à  $R_{He\dots CF+} \sim 7,25 a_0$  avec une profondeur de  $-79,55 \text{ cm}^{-1}$ . L'approche de l'atome He du côté de l'atome de fluor conduit donc à un minimum plus profond que celui du côté de l'atome de carbone. Ceci est dû principalement au déplacement du nuage électronique de l'ion  $CF^+$  vers l'atome de fluor puisqu'il est plus électronégatif que l'atome de carbone.

D'après le tableau 5.1, on illustre bien l'idée précédente puisque plus que 85 % de la charge positive de l'ion  $CF^+$  est concentrée sur l'atome de carbone.

TABLE 5.1 – Distribution de la charge positive dans l'ion  $CF^+$  calculé par le code MOLPRO en utilisant la méthode CCSD(T) associée à la base aug-cc-pV5Z

atom	C	F
charge	0,90116	0,09884

Dans la figure 5.3, nous avons représenté les contours de la surface de potentiel 2D d'interaction du système  $CF^+-He$  dont le minimum global est situé à  $R=5,17 a_0$  et  $\theta=99,4^\circ$  avec une énergie d'interaction de  $-211,89 \text{ cm}^{-1}$ .

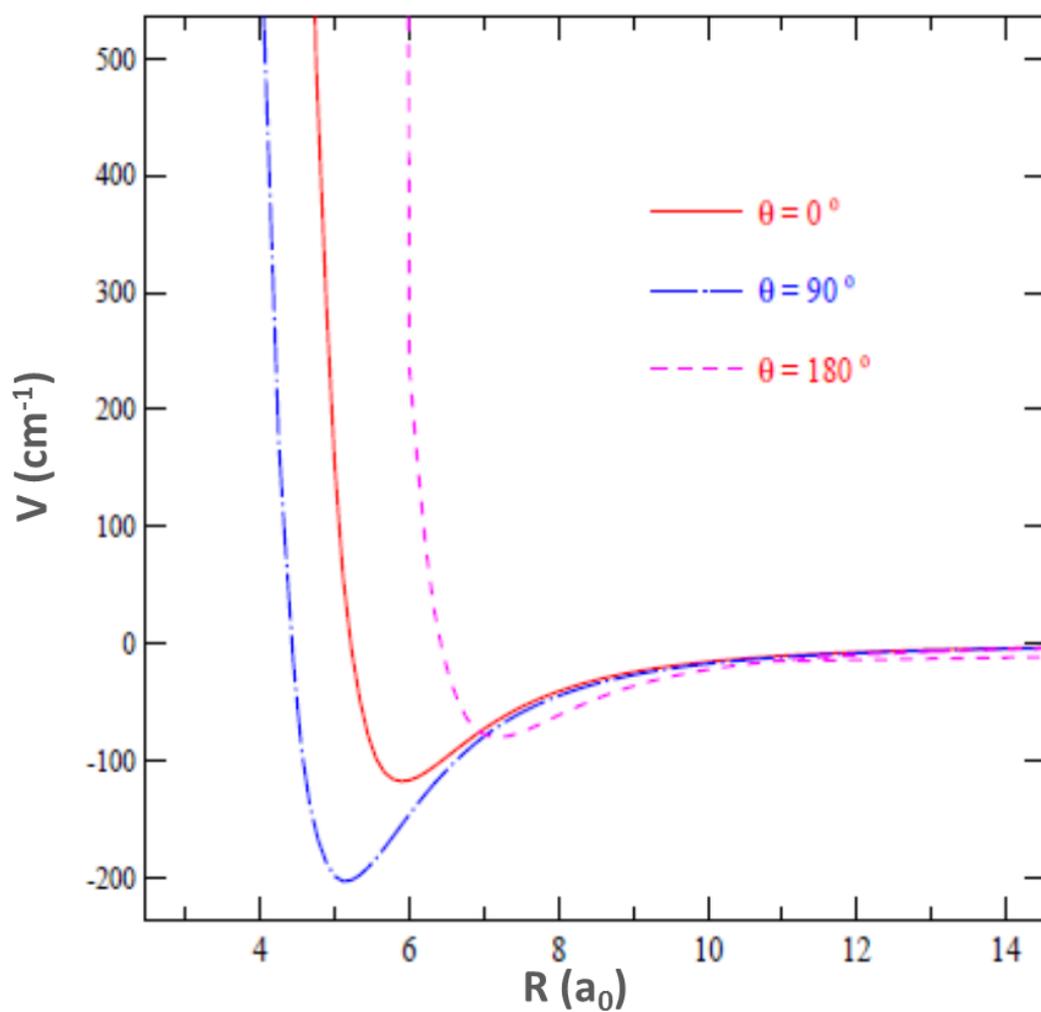


FIGURE 5.2 – Coupes à 1D de la SEP du système  $CF^+(X^1\Sigma^+) - He(1S)$  pour les valeurs d'angle  $\theta = 0^\circ$ ,  $\theta = 90^\circ$  et  $\theta = 180^\circ$  en fonction de la distance  $R$ .

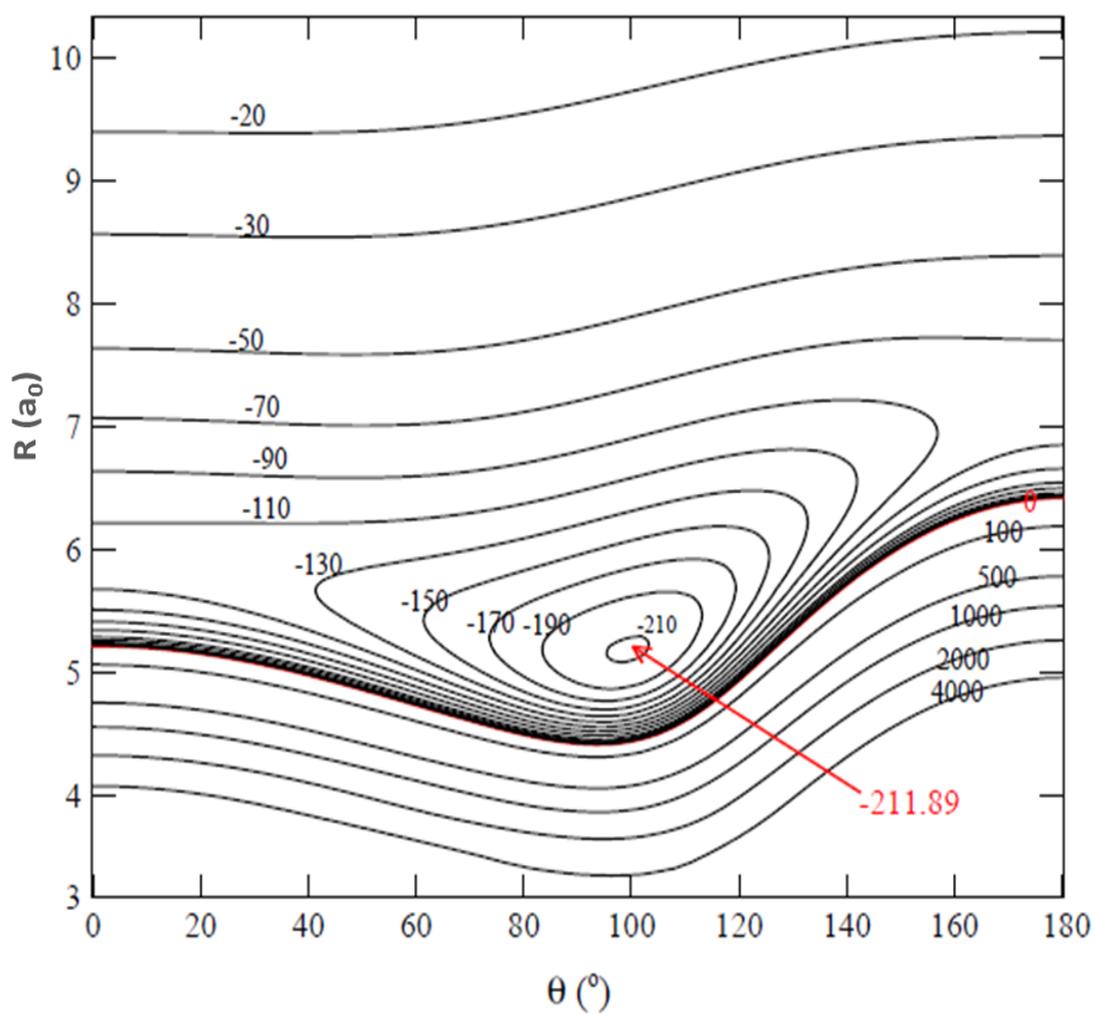


FIGURE 5.3 – Coupe à 2D de la SEP du système  $CF^+(X^1\Sigma^+) - He(1S)$  calculée au niveau de la méthode CCSD(T) avec la base aug-cc-pV5Z,  $r_e=2.1812 a_0$ . Les énergies sont en  $cm^{-1}$ .

### 5.3 Interpolation du potentiel d'interaction du système CF<sup>+</sup>-He

Dans le cadre de l'approximation à longue portée [90], l'énergie d'interaction est réduite à la contribution d'induction. En effet, nous traitons le cas de l'interaction d'une molécule possédant un moment dipolaire permanent avec un atome sans moment dipolaire permanent. Dans ces conditions, la contribution électrostatique est nulle et celle de dispersion est négligeable devant l'induction. La contribution d'induction dominante traduit l'interaction entre une molécule polaire avec une molécule apolaire. Le champ électrostatique créé par CF<sup>+</sup> va redistribuer la charge de l'atome He non-polaire produisant un moment dipolaire induit. L'énergie d'induction  $E_{ind}$  du moment dipolaire induit  $\vec{\mu}_{ind}$  dans un champ électrostatique  $\vec{E}$  s'écrit ainsi :

$$E_{ind} = - \int_0^e \vec{\mu} d\vec{E} = - \int_0^e \mu dE = - \int_0^e \alpha E dE = -\frac{1}{2} \alpha E^2 \quad (5.1)$$

avec  $\vec{\mu}_{ind} = \alpha \vec{E}$  telle que  $\alpha$  est la polarisabilité de l'atome He.

Le potentiel d'interaction en un point P appartenant au plan de la molécule possédant le moment dipolaire  $\vec{\mu}$ , la charge q et repérée par la position  $\vec{R}$  dirigé vers son centre de masse s'écrit :

$$V(R) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{R} + \frac{\mu \cos\theta}{R^2} + \frac{Q(3\cos^2\theta - 1)}{2R^3} + \dots \quad (5.2)$$

où  $\theta$  est l'angle que fait le moment dipolaire  $\vec{\mu}$  de la molécule avec le vecteur  $\vec{R}$ .

Dans le système de coordonnées polaires le module du champ électrostatique est défini par :

$$E = \left[ \left( \frac{\partial V(R)}{\partial R} \right)^2 + \left( \frac{1}{R} \frac{\partial V(R)}{\partial \theta} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.3)$$

En tenant compte de l'expression du potentiel (5.2), le champ électrostatique sera donné par :

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{q^2}{R^4} + \frac{4\mu q \cos\theta}{R^5} + \frac{\mu^2(3\cos^2\theta - 1)}{R^6} + \dots \right\} \quad (5.4)$$

L'énergie d'induction s'écrit alors :

$$E_{ind} = -\frac{1}{2} \frac{\alpha}{\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{q^2}{R^4} + \frac{4\mu q \cos\theta}{R^5} + \frac{\mu^2(3\cos^2\theta - 1)}{R^6} + \dots \right\} \quad (5.5)$$

ou encore :

$$E_{ind} = -\frac{1}{2} \frac{\alpha}{\pi \varepsilon_0} \left\{ \left( \frac{q^2}{R^4} + \frac{2\mu^2}{R^6} \right) - \frac{4q\mu \cos\theta}{R^5} - \frac{\alpha\mu^2}{R^6} (3\cos^2\theta - 1) + \dots \right\} \quad (5.6)$$

Dans le cas de l'interaction de l'ion  $CF^+$  de charge  $q=1$ , de moment dipolaire  $\mu=1,06$  D avec l'atome d'He sans charge, sans moment dipolaire et avec une polarisabilité  $\alpha=1,38$  u.a., l'énergie électrostatique est nulle et l'énergie d'induction domine.

L'interaction à longue portée de notre potentiel a été étudiée en comparant le potentiel ab initio avec celui de l'expression analytique (5.6) pour l'angle  $\theta=90^\circ$  avec :

$$E_{ind}(R, \theta = 90) = -\frac{\alpha}{2R^4} \quad (5.7)$$

Dans la figure 5.4, nous avons représenté la variation de l'énergie potentielle ab initio et analytique en fonction de la distance  $R$  pour  $\theta=90^\circ$ . Cette figure montre un bon accord entre les deux calculs, ce qui rassure sur la fiabilité du potentiel ab initio d'interaction du système  $CF^+$ -He. Une fois que nous avons calculé la SEP d'interaction du système  $^{12}CF^+$ -He, nous pouvons procéder à la détermination de celle du système  $^{13}CF^+$ -He. En effet, les seules différences entre les deux systèmes sont leur masses réduites et les constantes spectroscopiques des deux molécules. Puisque la structure rotationnelle des molécules n'intervient pas dans le calcul de la SEP, ainsi, le calcul de la surface d'interaction du système  $^{13}CF^+$ -He peut se faire directement en translatant le centre de masse du système  $^{12}CF^+$ -He dans la surface initialement calculée.

Cette SEP sera introduite pour effectuer un calcul de dynamique quantique de l'ion moléculaire  $CF^+$  sous l'effet de sa perturbation par l'atome He. Afin de faciliter la tâche, il est recommandé de séparer les deux variables angulaires et radiales du potentiel d'interaction. L'idée la plus simple est de développer le potentiel  $V(R, \theta)$  sur les vecteurs de base des polynômes de Legendre  $P_\lambda(\cos\theta)$  puisqu'ils forment une base orthonormée complète. Dans ce cas, le potentiel d'interaction s'écrit :

$$V(R, \theta) = \sum_{\lambda=0}^{\lambda_{max}} V_\lambda(R) P_\lambda(\cos\theta) \quad (5.8)$$

Pour une grille de 13 valeurs de  $\theta$  on peut inclure des coefficients radiaux allant jusqu'à  $\lambda_{max}=12$ . Ceci est prévisible à partir du système d'équations linéaires ci-

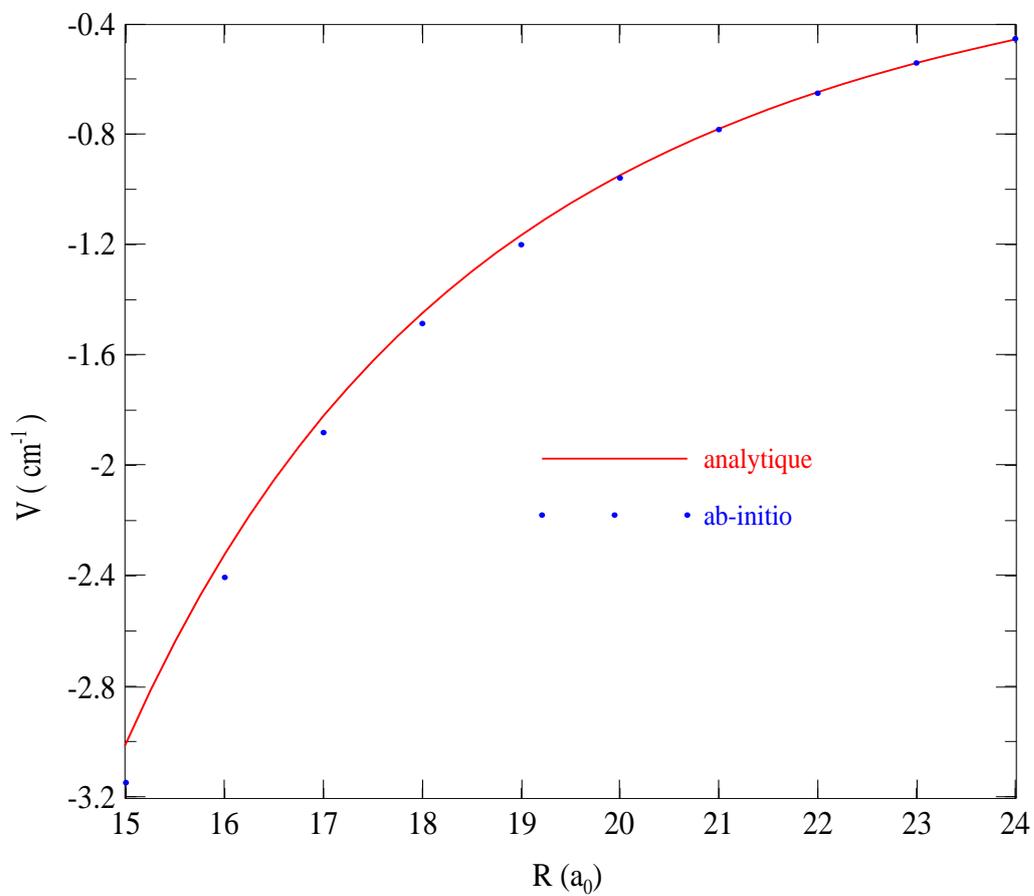


FIGURE 5.4 – Comparaison entre l'énergie potentielle ab initio et analytique à longue portée du système  $^{12}\text{CF}^+\text{-He}$  pour  $\theta = 90^\circ$ .

dessous :

$$V(R_i, \theta_j) = \sum_{\lambda=0}^{\lambda_{max}} V_{\lambda}(R_i) P_{\lambda}(\cos\theta_j) \quad (5.9)$$

L'idée consiste à déterminer les coefficients radiaux  $V_{\lambda}(R_i)$  pour chaque valeur de  $R$ . Dans la figure 5.5, nous avons représenté les coefficients  $V_{\lambda}$  en fonction de la distance

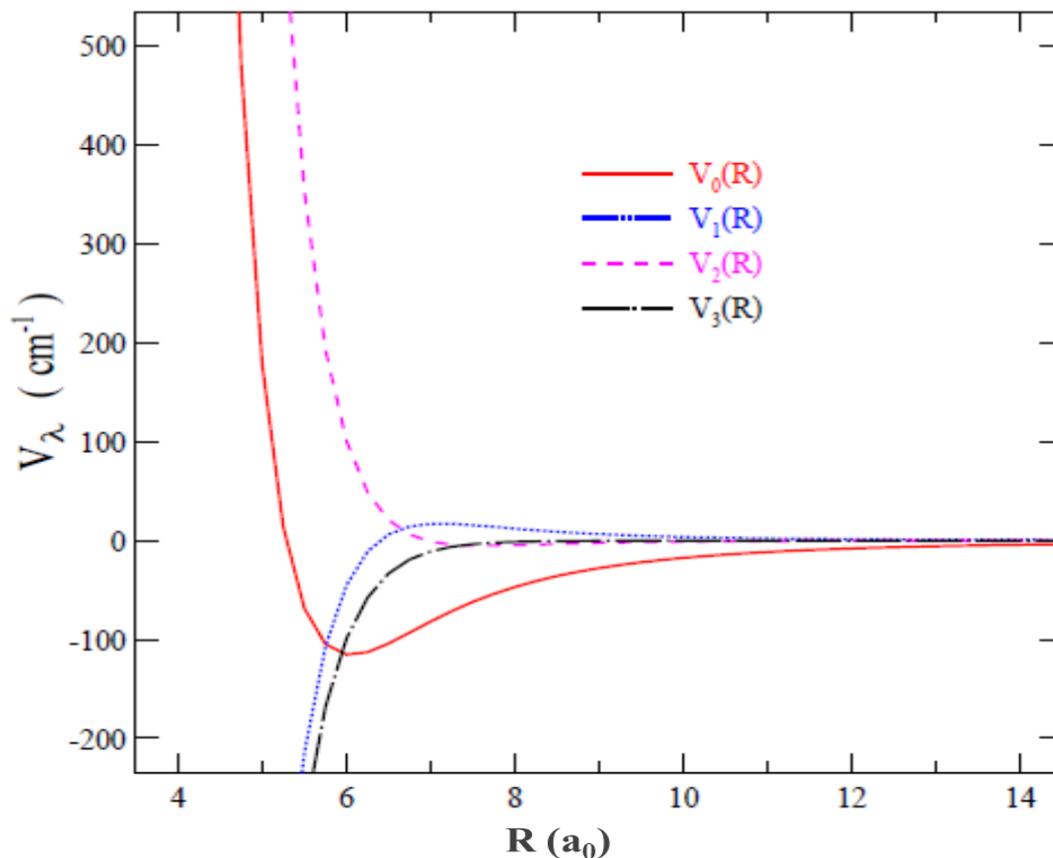


FIGURE 5.5 – Coefficients radiaux du développement de la SEP ( $\lambda=0, 1, 2, 3$ ) en fonction de la coordonnée  $R$  du système  $^{12}\text{CF}^+-\text{He}$ .

$R$  du système  $^{12}\text{CF}^+-\text{He}$  pour les quatre premières valeurs de  $\lambda$  ( $\lambda=0,1,2,3$ ). D'après cette figure on remarque que la plus grande amplitude des coefficients anisotropes ( $\lambda>0$ ) correspond à  $\lambda=2$ .

Afin de tester les résultats obtenus à partir de la représentation analytique nous avons interpolé le potentiel d'interaction par rapport à la variable angulaire  $\theta$  en commençant par les 13 valeurs dans le but d'engendrer 19 valeurs de  $\theta$  en utilisant

la sous-routine "cubic spline". Ces valeurs interpolées ont été ajustées par la suite en utilisant la même procédure décrite par l'équation (5.9). Sur toute la grille, l'erreur relative entre les valeurs *ab initio* et celles ajustées analytiquement est inférieure à 1%. Ceci est bien illustré dans le tableau 5.2 où nous avons présenté l'énergie potentielle *ab initio* et celle obtenue à partir de la représentation analytique (pour 13 et 19 coefficients radiaux) pour des géométries choisies.

TABLE 5.2 – Comparaison entre l'énergie potentielle *ab initio* et celle obtenue à partir de l'ajustement analytique.

$\theta$ (°)	R ( $a_0$ )	Energie potentielle <i>ab initio</i> ( $\text{cm}^{-1}$ )	Energie potentielle ( $\lambda_{max}=12$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	Energie potentielle ( $\lambda_{max}=18$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )
20	4	4054,680	4055,760	4055,752
	5	97,640	97,790	97,827
	7	-72,051	-72,007	-72,005
	10	-15,204	-15,300	-15,302
50	4	1934,968	1936,702	1935,406
	5	-63,556	-63,349	-63,331
	7	-70,219	-70,195	-70,195
	10	-15,308	-15,430	-15,431
100	4	656,051	652,360	654,926
	5	-204,923	-205,221	-205,221
	7	-84,609	-84,694	-84,686
	10	-17,877	-17,751	-17,748
160	4	18672,380	18671,181	18725,889
	5	2519,388	2519,114	2522,812
	7	-87,513	-87,349	-87,321
	10	-21,762	-21,731	-21,732

Durant les calculs de collision, une interpolation a été effectuée pour obtenir les coefficients  $V_\lambda(R)$  à d'autres valeurs de R en utilisant la routine POTENL mise en œuvre dans le programme MOLSCAT [73]. Pour les grandes distances  $R > 25 a_0$ ,

cette routine extrapole les paramètres  $V_\lambda(R)$  par une variation inverse de l'exposant  $\eta$  tel que :

$$V_\lambda(R) = \frac{C_\lambda}{R^{\eta_\lambda}} \quad (5.10)$$

En tenant compte des expressions des polynômes de Legendre  $P_0(\cos\theta)$ ,  $P_1(\cos\theta)$  et  $P_2(\cos\theta)$  nous pouvons développer l'équation (5.6) comme suit :

$$E_{ind} = -\frac{1}{2} \frac{\alpha}{\pi \varepsilon_0} \left\{ \left( \frac{q^2}{R^4} + \frac{2\mu^2}{R^6} \right) P_0(\cos\theta) - \frac{4q\mu}{R^5} P_1(\cos\theta) - \frac{2\mu^2}{R^6} P_2(\cos\theta) + \dots \right\} \quad (5.11)$$

Par identification avec l'équation (5.10), on remarque que la dépendance de  $V_0(R)$  est en  $\frac{1}{R^4}$  (partie dominante à longue portée), celle de  $V_1(R)$  est en  $\frac{1}{R^5}$  et celle de  $V_2(R)$  est en  $\frac{1}{R^6}$ . En tenant compte des coefficients  $V_\lambda(R)$  pour les grandes valeurs de  $R$  (partie à longue portée), on peut chercher l'exposant de  $R$  pour chaque valeur de  $\lambda$ . On trouve, à titre d'exemple,  $\eta(\lambda=0)=4,14$ ,  $\eta(\lambda=1)=5,12$  et  $\eta(\lambda=2)=6,19$ . On remarque que ces valeurs sont en bon accord avec celles de l'expression analytique de l'équation (5.11) si nous faisons une analogie entre les deux expressions.

## 5.4 Etude de la dynamique de collision

Au cours de la section précédente, nous avons vu comment les SEPs des systèmes  $^{12}\text{CF}^+-\text{He}$  et  $^{13}\text{CF}^+-\text{He}$  ont été calculées et nous nous sommes efforcés d'ajuster nos résultats sous une forme compatible avec le code des collisions quantiques MOLSCAT.

Dans la présente section nous allons mettre à profit ce travail pour en retirer des grandeurs reliées directement aux modèles astrophysiques : les taux de collision qui interviennent dans les processus de détermination des conditions physico-chimiques régnant dans les milieux moléculaires.

Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'excitation rotationnelle des deux isotopes  $^{12}\text{CF}^+$  et  $^{13}\text{CF}^+$  par collision avec He pour les niveaux de rotation des molécules allant jusqu'à  $j \leq 10$  et pour une gamme de températures allant de 10 à 300 K. Dans cette gamme de température, l'excitation vibrationnelle affecte peu l'excitation rotationnelle et elle peut être négligée. Ce résultat a été vérifié par Krems et

al. [91] pour la molécule CO et par Lique et al. [92] pour SO. On peut donc se permettre de figer les géométries internes des isotopes  $^{12}CF^+$  et  $^{13}CF^+$  et ainsi réduire le nombre de degrés de liberté. Dans ces conditions, on peut dire que les molécules sont assimilées à des rotateurs rigides.

L'énergie de collision est donnée par :

$$E = E_j + E_c \quad (5.12)$$

avec :

$$E_j = B_e j(j + 1) \quad (5.13)$$

et

$$E_c = \alpha T \quad (5.14)$$

telle que  $E_j$  représente l'énergie de rotation des molécules dans un niveau  $j$  donné tels que  $B_e$  et  $D_e$  sont respectivement la constante rotationnelle et de distorsion centrifuge dont les valeurs sont données dans le tableau 5.4.

$E_c$  est l'énergie cinétique du mouvement relatif de l'atome d'He telle que  $\alpha$  est une constante à déterminer à partir de la figure 5.6 de la distribution de Boltzmann des vitesses des particules.

Si on se limite aux niveaux rotationnels  $j \leq 10$ , l'énergie de rotation maximale est  $E(j=10) \sim 190 \text{ cm}^{-1}$  (selon la valeurs des constantes spectroscopiques des isotopes  $^{12}CF^+$  et  $^{13}CF^+$ ). D'autre part, l'énergie cinétique maximale peut être choisie à partir de laquelle la distribution de Maxwell-Boltzmann des vitesses des particules tend vers zéro. D'après la figure 5.6, on remarque qu'à partir de la valeur  $\frac{E_c}{T} = 6$  cette distribution converge vers zéro. Ainsi, l'énergie cinétique maximale que peut avoir l'atome He à  $T=300 \text{ K}$ , i.e.  $207 \text{ cm}^{-1}$  est de l'ordre de  $1242 \text{ cm}^{-1}$ .

Dans ces conditions, nous sommes amenés à limiter les calculs de dynamique collisionnel à une énergie d'environ  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Pour cette énergie, les ions moléculaires  $^{12}CF^+$  et  $^{13}CF^+$  peuvent effectuer plusieurs transitions rotationnelles tout en restant dans le niveau vibrationnel fondamental ( $v=0$ ), puisque l'écart entre le premier niveau excité et le niveau fondamental de vibration est de :

$$\Delta E_v = E(v = 1) - E(v = 0) = \omega_e = 1792,7 \text{ cm}^{-1} [93]$$

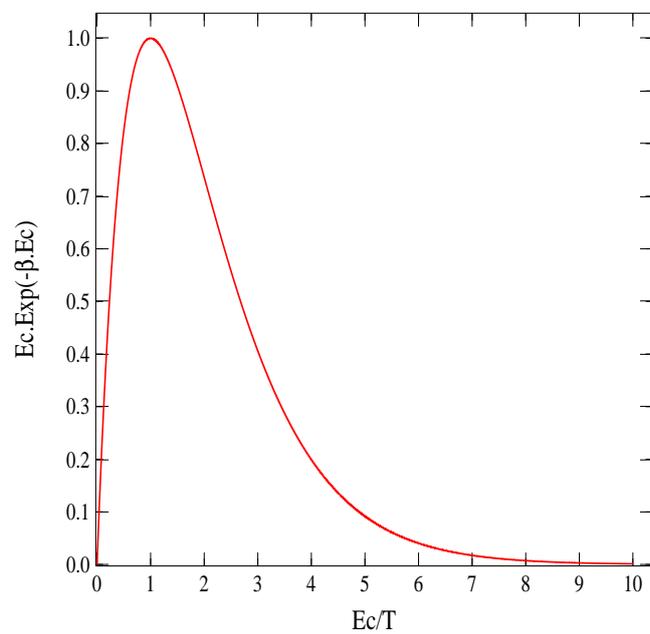


FIGURE 5.6 – Distribution de Boltzmann des vitesses des particules pour une température donnée.

## 5.5 Sections efficaces

Le calcul des sections efficaces totales de collision se fait par la résolution des équations différentielles couplées de second ordre mentionnées dans l'équation (4.10) du quatrième chapitre. Ces équations sont résolues en utilisant le code MOLSCAT. Les sections efficaces ont été calculées en utilisant l'approche quantique close coupling décrite par Arthur & Dalgarno [70] et implémentée dans ce code. La résolution numérique des équations couplées a été faite en propageant radialement la matrice  $S$  à l'aide du propagateur numérique de Manolopoulos [76].

### 5.5.1 Test de convergence

Afin de déterminer les sections efficaces totales, il est important de s'assurer de la convergence des résultats numériques. Ces tests permettent de fixer les paramètres de calcul précédemment cités et d'éliminer le maximum de l'erreur numérique provenant des termes négligés (bases des états rotationnels finies, développement du potentiel fini, etc.). Les différents tests effectués sur les paramètres utilisés dans ce code sont présentés ci-dessous.

Pour les distances radiales minimales et maximales ( $R_{min}$  et  $R_{max}$ ) entre lesquelles l'intégration des équations couplées sera faite, nous avons testé les valeurs suivantes :  $R_{min} = 3, 3.5, 4$  et  $5 a_0$  et  $R_{max} = 20, 25, 30, 40$  et  $50 a_0$ . On a remarqué qu'on obtient la convergence des sections efficaces à partir de  $R_{min} = 3 a_0$  et  $R_{max} = 30 a_0$ . Le pas d'intégration est tel que : pour  $E < 20 cm^{-1}$ ; STEPS = 40, pour  $20 cm^{-1} \leq E < 100 cm^{-1}$ , STEPS = 20; et pour  $E \geq 100 cm^{-1}$ , STEPS = 10.

Les bases rotationnelles ont été choisies de différentes tailles en fonction de l'énergie de collision. La taille est de  $j_{max} = 15$  pour  $E < 200 cm^{-1}$ , de  $j_{max} = 17$  pour  $200 cm^{-1} \leq E < 500 cm^{-1}$ , et de  $j_{max} = 20$  pour  $500 cm^{-1} \leq E < 1500 cm^{-1}$ . On note que les transitions impliquant les niveaux rotationnels les plus bas convergent plus rapidement avec la taille de la base. Les tests de convergence sur la base rotationnelle sont présentés dans le tableau 5.3.

Les sections efficaces ont été convergées en fonction des valeurs DTOL et OTOL

qui correspondent respectivement à la tolérance de convergence pour les sections efficaces élastique et inélastique. Ces deux paramètres contrôlent la fin de la boucle DO sur la valeur du moment angulaire total  $J_{TOT}$ .

La valeur maximale du moment angulaire  $J_{TOT}$  a été prise suffisamment large dans le but d'assurer la convergence des sections efficaces à moins de  $0,1 \text{ \AA}^2$  pour les transitions élastiques et  $0,001 \text{ \AA}^2$  pour les sections inélastiques. Typiquement, on a  $J_{TOT}=63$  à  $100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{TOT}=133$  à  $500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{TOT}=175$  à  $1000 \text{ cm}^{-1}$  et  $J_{TOT}=203$  à  $1500 \text{ cm}^{-1}$ .

Les différents paramètres introduits dans le fichier d'entrée du code MOLSCAT sont regroupés dans le tableau 5.4.

### 5.5.2 Calcul des sections efficaces

Une fois les différents paramètres d'entrées sont fixés, nous avons effectué une série de calcul des sections efficaces de l'excitation rotationnelle des isotopes  $^{12}\text{CF}^+$  et  $^{13}\text{CF}^+$  par collision avec He pour différentes grille d'énergie de collision.

Le calcul de dynamique du système  $^{13}\text{CF}^+\text{-He}$  est effectué au même niveau de la théorie que celui du système  $^{12}\text{CF}^+\text{-He}$  tout en tenant compte du déplacement du centre de masse dans la SEP et en adoptant les constantes spectroscopiques  $B_e$  et  $D_e$  de l'isotope  $^{13}\text{CF}^+$  dans le code de collision.

Ainsi, nous avons varié l'énergie avec un pas de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  pour  $E \leq 100 \text{ cm}^{-1}$ , afin de bien représenter les oscillations des sections efficaces à basse énergie, puis avec un pas de  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  pour une énergie de  $100 \text{ cm}^{-1} \leq E < 200 \text{ cm}^{-1}$ , un pas de  $1 \text{ cm}^{-1}$  pour  $200 \text{ cm}^{-1} \leq E < 500 \text{ cm}^{-1}$ , un pas de  $5 \text{ cm}^{-1}$  pour  $500 \text{ cm}^{-1} \leq E < 1000 \text{ cm}^{-1}$ , et enfin avec un pas de 10 pour  $E > 1000 \text{ cm}^{-1}$ .

Dans la figure 5.7, nous avons représenté les sections efficaces d'excitation des isotopes  $^{12}\text{CF}^+$  et  $^{13}\text{CF}^+$  par collision avec He en fonction de l'énergie cinétique pour des transitions rotationnelles du niveau fondamental  $j=0$  jusqu'aux niveaux  $j'=1-2$ . D'après ces sections efficaces on peut systématiquement observer une structure chaotique étalée sur quelques dizaines de  $\text{cm}^{-1}$  à basse énergie : ce sont les résonances. Il existe, en fait, deux types distincts de résonances : les résonances de Feshbach et

TABLE 5.3 – Test de convergence sur les sections efficaces (en Å<sup>2</sup>) pour différentes tailles de la base rotationnelle pour quelques énergies de collision (en cm<sup>-1</sup>)

Energy	transition	$j_{max}=10$	$j_{max}=12$	$j_{max}=15$	$j_{max}=17$	$j_{max}=20$	$j_{max}=22$
100	0-1	12.723	13.337	13.496	13.504	13.505	13.505
	0-2	19.731	19.527	19.584	19.578	19.578	19.578
	4-5	14.736	15.764	15.652	15.648	15.648	15.648
	4-6	18.822	18.104	18.215	18.211	18.211	18.211
500	0-1	7.330	7.403	7.344	7.341	7.342	7.342
	0-2	7.925	7.824	7.815	7.830	7.819	7.819
	4-5	5.501	5.670	5.479	5.430	5.438	5.435
	4-6	7.280	6.324	6.241	6.253	6.268	6.270
	8-9	7.061	5.739	5.551	5.405	5.459	5.460
	8-10	6.363	7.749	6.170	5.841	5.865	5.859
1500	0-1	3.466	3.565	3.426	3.319	3.305	3.307
	0-2	5.717	5.680	5.471	5.374	5.350	5.346
	4-5	3.223	3.136	2.898	2.821	2.777	2.778
	4-6	5.568	4.937	4.365	4.263	4.213	4.191
	8-9	4.887	3.240	2.882	2.892	2.759	2.761
	8-10	5.419	5.529	4.361	3.970	3.770	3.741

TABLE 5.4 – Paramètres de calcul utilisés dans le code MOLSCAT.

$B_e(^{12}CF^+) = 1.72 \text{ cm}^{-1}$ <sup>(a)</sup>	$D_e(^{12}CF^+) = 6.18 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ <sup>(a)</sup>	$R_{min} = 3 \text{ a}_0$
$B_e(^{13}CF^+) = 1.64 \text{ cm}^{-1}$ <sup>(b)</sup>	$D_e(^{13}CF^+) = 5.70 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ <sup>(b)</sup>	$R_{max} = 30 \text{ a}_0$
$\mu(^{12}CF^+) = 3.5449 \text{ u.a.}$	$\mu(^{13}CF^+) = 3.5576 \text{ u.a.}$	DTOL=0.01
$j_{max} = 15, 17, 20$	STEPS=40, 20, 10	OTOL=0.001

<sup>(a)</sup> Kawaguchi et al. [89]

<sup>(b)</sup> Cazzoli et al. [85]

les résonances de forme.

Une résonance de Feshbach est une résonance d'un système à plus d'un degré de liberté qui deviendrait un état lié si le couplage entre certains degrés de liberté et les degrés de liberté associés au phénomène de transition étaient mis à zéro. Tandis qu'une résonance de forme disparaît sous cette action. La différence entre les deux résonances est faite empiriquement : une résonance large est de forme et une résonance piquée est de Feshbach.

Dans notre cas, le phénomène de transition est l'excitation rotationnelle et un moyen de vérifier si une résonance est de type plutôt que de l'autre est de supprimer les niveaux rotationnels fermés de la base. Si les résonances subsistent c'est qu'elles sont de type "forme" [94].

Toutes les résonances sont de nature quantique. Les résonances de Feshbach ne sont liées qu'à une excitation d'état de rotation fermé (inaccessible classiquement). Par contre les résonances de forme trouve une contrepartie classique : ce sont des états temporairement liés par le piégeage dans le puits de potentiels.

Dans notre cas, ces résonances de forme sont étalées sur une gamme d'énergie cinétique de l'ordre de  $200 \text{ cm}^{-1}$ , même ordre de grandeur que le puits de potentiel du système  $\text{CF}^+\text{-He}$ . Ce minimum global permet à l'atome d'He d'être temporairement piégé dans le puits favorisant la formation d'un quasi-complexe  $\text{CF}^+\text{-He}$  avant qu'il ne soit dissocié.

A haute énergie, on note la disparition de ces résonances. D'après la figure 5.7, on remarque une légère différence entre les sections efficaces correspondantes aux systèmes  $^{12}\text{CF}^+\text{-He}$  et  $^{13}\text{CF}^+\text{-He}$  due principalement au changement de la masse réduite qui induit un déplacement de centre de masse du système  $^{12}\text{CF}^+\text{-He}$  et au changement des constantes spectroscopiques. Dans la figure 5.8, nous avons représenté les sections efficaces de l'excitation rotationnelle de  $^{12}\text{CF}^+$  et  $^{13}\text{CF}^+$  par collision avec He en fonction des niveaux  $j'$  pour quelques énergies cinétiques. D'après cette figure, on remarque que les transitions ayant  $\Delta j$  paire sont favorisées par rapport à celles ayant  $\Delta j$  impaire. De plus, on confirme une autre fois, que les sections efficaces diminuent quand  $j$  augmente ou lorsque l'énergie cinétique augmente.

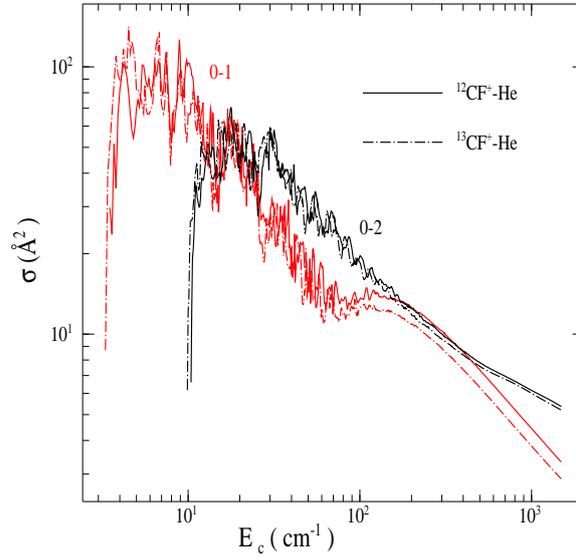


FIGURE 5.7 – Comparaison entre les sections efficaces de l'excitation rotationnelle des isotopes  $^{12}\text{CF}^+$  et  $^{13}\text{CF}^+$  par collision avec He en fonction de l'énergie cinétique pour les transitions 0- $j'$  avec  $j'=1-2$ .

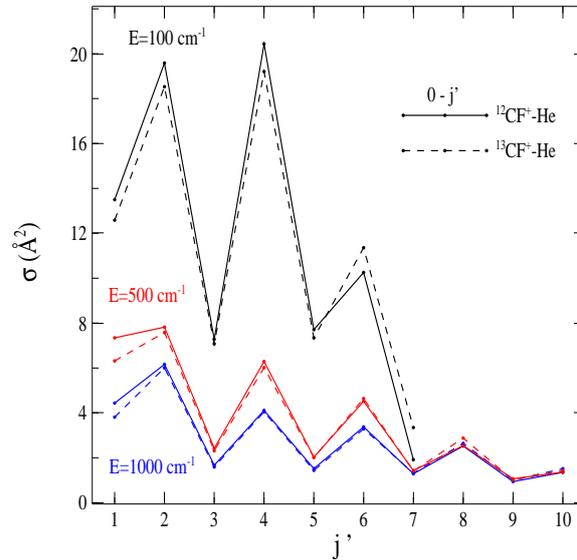


FIGURE 5.8 – Sections efficaces de l'excitation rotationnelle de  $^{12}\text{CF}^+$  et  $^{13}\text{CF}^+$  par collision avec He en fonction des niveaux  $j'$  pour une sélection des valeurs d'énergie cinétique.

## 5.6 Taux de collision

Les taux de collision sont obtenus en moyennant les sections efficaces sur une distribution de Maxwell-Boltzmann des énergies cinétiques de collision. Ces taux sont donnés par l'expression de l'équation (4.16) présentée dans le quatrième chapitre. Ces taux de collision ont été calculés pour une gamme de température allant de 10 à 300 K.

Dans la figure 5.9, nous avons représenté les taux de collision de la désexcitation de  $^{12}\text{CF}^+$  et  $^{13}\text{CF}^+$  par collision avec He en fonction de la température cinétique pour quelques transitions. On remarque que les taux de collision varient significativement pour les basses températures puis ils se stabilisent et convergent asymptotiquement pour des température plus élevées. D'après cette figure on remarque que les taux de collision du système  $^{12}\text{CF}^+\text{-He}$  sont légèrement supérieurs à ceux du système  $^{13}\text{CF}^+\text{-He}$ . Ceci peut être dû au petit écart entre les masses réduites des deux systèmes.

Dans la figure 5.10, nous avons représenté la variation des taux de collision de la désexcitation de  $^{12}\text{CF}^+$  et  $^{13}\text{CF}^+$  par collision avec He en fonction des niveaux rotationnels  $j$  pour les transitions  $j\text{-}j'$  tel que  $j'=0$  pour une sélection de valeurs de température cinétique,  $T=20, 100$  et  $300$  K. A partir de cette figure, on doit noter que les taux de collision confirment les règles de prépondérance précédemment trouvées dans les sections efficaces qui favorisent les transitions ayant  $\Delta j$  pair en faveur de celles ayant  $\Delta j$  impair à l'exception de la transition 0-1. En effet, d'après le tableau 5.5, qui présente l'énergie des 11 premiers niveaux rotationnels des isotopes  $^{12}\text{CF}^+$  and  $^{13}\text{CF}^+$ , on voit bien que l'écart énergétique entre l'état fondamental et le premier niveau rotationnel est très petit par rapport aux autres écarts. Ceci pourrait être la cause principale qui favorise la transition 0-1.

Les règles de prépondérance trouvées sont reliées principalement à la forme de la surface de potentiel. En effet, la SEP du système  $\text{CF}^+\text{-He}$  est pratiquement symétrique par rapport à  $\theta=90^\circ$ . De plus, la plus grande amplitude des termes anisotropes ( $\lambda>0$ ) des coefficients  $V_\lambda$  correspond à  $\lambda=2$ .

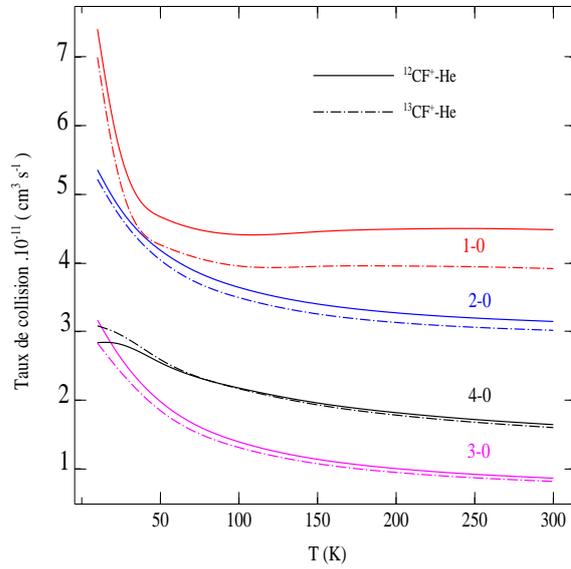


FIGURE 5.9 – Taux de collision de la désexcitation de  $^{12}\text{CF}^+$  et  $^{13}\text{CF}^+$  par collision avec He en fonction de la température cinétique pour les transitions  $j-0$ ,  $j=1-4$ .

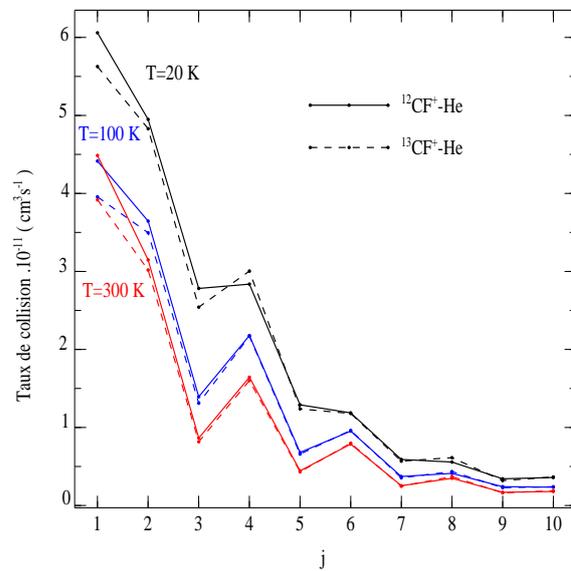


FIGURE 5.10 – Taux de collision de la désexcitation de  $^{12}\text{CF}^+$  et  $^{13}\text{CF}^+$  par collision avec He en fonction des niveaux  $j$  pour les transitions  $j-j'$  avec  $j' = 0$  pour une sélection de valeurs de température cinétique.

TABLE 5.5 – Energies des niveaux rotationnels (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des ions moléculaires  $^{12}\text{CF}^+$  et  $^{13}\text{CF}^+$ .

Niveau	j	$E_j(^{12}\text{CF}^+)$	$E_j(^{13}\text{CF}^+)$
1	0	0.0000	0.0000
2	1	3.4407	3.2789
3	2	10.3221	9.8367
4	3	20.6439	19.6731
5	4	34.4055	32.7877
6	5	51.6064	49.1798
7	6	72.2459	68.8489
8	7	96.3230	91.7941
9	8	123.8367	118.0144
10	9	154.7859	147.5088
11	10	189.1692	180.2760

## 5.7 Comparaison entre les résultats de dynamique de collision des isotopes $^{12}\text{CF}^+$ et $^{13}\text{CF}^+$ par He

Les résultats de collision (sections efficaces, taux de collision, etc.) des isotopes diffèrent par les valeurs de la masse réduite, les constantes spectroscopiques et la position du centre de masse. Plusieurs études de dynamique collisionnelle ont montré que les effets cités précédemment modifient significativement les résultats de collision, par exemple, pour les substitutions H/D : à titre d'exemple  $\text{H}_2/\text{D}_2$  [95, 96],  $\text{NH}/\text{ND}$  [97],  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  [98, 99] et  $\text{DCO}^+/\text{HCO}^+$  [100]. D'autres études ont montré que ceci n'est pas le cas pour les substitutions  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$  et  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  [101, 102, 103]. Afin de montrer l'influence de ces paramètres sur nos résultats de collision, nous avons calculé les sections efficaces de collision du système  $\text{CF}^+\text{-He}$  en se basant sur :

\* La SEP du système  $^{12}\text{CF}^+\text{-He}$  en utilisant la structure rotationnelle de la molécule  $^{12}\text{CF}^+$ .

\* La SEP du système  $^{12}\text{CF}^+\text{-He}$  en utilisant la structure rotationnelle de la molécule  $^{13}\text{CF}^+$ .

\* La SEP du système  $^{13}\text{CF}^+\text{-He}$  en utilisant la structure rotationnelle de la molécule  $^{13}\text{CF}^+$ .

Dans le tableau 5.6, nous avons présenté les sections efficaces calculées à partir de ces 3 procédures pour une sélection de transitions et pour les énergies de collision  $E=100$  et  $500 \text{ cm}^{-1}$ . D'après ce tableau, on peut remarquer que les sections efficaces sont très sensibles au déplacement du centre de masse et à la modification de la structure rotationnelle puisque les résultats obtenus par les différentes procédures diffèrent significativement. En revanche, les sections efficaces calculées avec la même structure rotationnelle et deux SEP différentes sont très proches. Ceci confirme que le déplacement du centre de masse a un effet sur les sections efficaces, mais, qui n'est pas aussi important que l'effet du changement de la structure rotationnelle. En effet, pour la plupart des transitions, la moyenne de l'erreur relative des sections efficaces calculées en utilisant la SEP du système  $^{12}\text{CF}^+\text{-He}$  et deux structures rotationnelles différentes des isotopes  $^{12}\text{CF}^+$  et  $^{13}\text{CF}^+$  (12 %) est supérieure à celle des sections efficaces calculées avec la même structure rotationnelle de l'isotope  $^{13}\text{CF}^+$  et deux SEPs différentes des systèmes  $^{12}\text{CF}^+\text{-He}$  et  $^{13}\text{CF}^+\text{-He}$  (3,8%). Ceci est remarqué principalement pour les transitions ayant des niveaux de rotation  $j$  élevés, lorsque l'écart énergétique entre les niveaux de rotation des isotopes  $^{12}\text{CF}^+$  et  $^{13}\text{CF}^+$  est grand (voir tableau 5.5). A partir de ce tableau, on peut voir que le faible espacement entre les niveaux rotationnels des ions  $^{12}\text{CF}^+$  et  $^{13}\text{CF}^+$  conduit à une légère différence dans les valeurs des sections efficaces et des taux de collision. Cet effet est clairement remarqué sur la figure 5.7, qui présente la même intensité et tendance pour les sections efficaces des systèmes  $^{12}\text{CF}^+\text{-He}$  et  $^{13}\text{CF}^+\text{-He}$ . Un bon accord entre les résultats des taux de collision des deux isotopes est observé dans les figures 5.9 et 5.10. Les taux de collision du système  $^{13}\text{CF}^+\text{-He}$  s'avèrent légèrement inférieurs à ceux du système  $^{12}\text{CF}^+\text{-He}$ . Ceci peut être dû à l'écart énergétique entre les niveaux de rotation de chaque molécule. En effet, pour une transition et énergie donnée, le facteur  $E_c e^{-\beta E_c}$  (Eq. 4.16) est plus faible dans le cas de l'isotope  $^{13}\text{CF}^+$ . En outre,

la différence entre les taux de collision des deux systèmes peut être attribuée à l'effet léger de la différence des masses réduites dans le facteur de Boltzmann (Eq. 4.16). D'autre part, d'après les figures 5.8 et 5.10, on peut voir que les règles de prépondérance sont identiques pour les deux isotopes.

TABLE 5.6 – Comparaison entre les sections efficaces (en  $\text{\AA}^2$ ) des systèmes  $^{12}\text{CF}^+\text{-He}$  et  $^{13}\text{CF}^+\text{-He}$ .

j-j'	E = 100cm <sup>-1</sup>			E = 500cm <sup>-1</sup>		
	<sup>12</sup> CF <sup>+</sup> <sup>a</sup>	<sup>13</sup> CF <sup>+</sup> <sup>b</sup>	<sup>13</sup> CF <sup>+</sup> <sup>c</sup>	<sup>12</sup> CF <sup>+</sup> <sup>a</sup>	<sup>13</sup> CF <sup>+</sup> <sup>b</sup>	<sup>13</sup> CF <sup>+</sup> <sup>c</sup>
1-0	13.497	13.950	12.584	7.342	7.370	6.317
2-0	19.584	18.900	18.528	7.819	7.784	7.581
0-1	4.659	4.807	4.337	2.464	2.472	2.119
2-1	12.754	12.485	11.500	5.926	5.950	5.204
3-1	21.101	20.504	20.297	7.502	7.452	7.209
5-0	7.706	7.510	7.339	2.032	2.028	2.009
7-0	1.916	3.380	3.349	1.431	1.408	1.408
0-5	1.447	1.343	1.313	0.206	0.204	0.202
1-5	8.722	8.630	8.643	1.688	1.677	1.660
4-5	17.359	15.706	15.227	4.620	4.618	4.12
0-7	3.474	2.747	2.721	0.118	0.115	0.114
1-7	16.285	11.914	12.529	0.894	0.886	0.938
5-7	87.532	53.921	52.993	4.887	4.830	4.824
6-7	45.576	36.979	36.588	5.024	5.030	4.472

<sup>a</sup> Sections efficaces du système  $^{12}\text{CF}^+\text{-He}$  calculées avec la SEP et les constantes spectroscopiques du système  $^{12}\text{CF}^+\text{-He}$ .

<sup>b</sup> Sections efficaces du système  $^{13}\text{CF}^+\text{-He}$  calculées avec la SEP du système  $^{12}\text{CF}^+\text{-He}$  et les constantes spectroscopiques du système  $^{13}\text{CF}^+$ .

<sup>c</sup> Sections efficaces du système  $^{13}\text{CF}^+\text{-He}$  calculées avec la SEP et les constantes spectroscopiques du système  $^{13}\text{CF}^+\text{-He}$ .

## 5.8 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'interaction collisionnelle du système  $\text{CF}^+-\text{He}$ . Une surface de potentiel 2D d'interaction de ce système a été calculée ab initio en utilisant la méthode CCSD(T) avec la base aug-cc-pV5Z pour tous les atomes. Cette surface a été utilisée pour le calcul de dynamique d'excitation rotationnelle. En effet, nous avons interpolé le potentiel d'interaction en termes de polynôme de Legendre, ensuite nous avons incorporé cette surface dans le code de diffusion moléculaire MOLSCAT sous forme de coefficient radiaux afin de pouvoir calculer les sections efficaces de collision de  $\text{CF}^+$  par l'atome He. Nous avons utilisé le formalisme de collision d'un rotateur rigide avec un atome sans structure, programmé dans le code MOLSCAT, dans lequel l'approche close coupling permettant le calcul des sections efficaces, est développée. Les sections efficaces sont calculées pour les premiers niveaux rotationnels ( $j \leq 10$ ) et sur une gamme d'énergie étalée jusqu'à  $E = 1500\text{cm}^{-1}$ . Les résultats ont montré l'existence de plusieurs résonances à basse énergie, et que les transitions ayant  $\Delta j$  pair sont favorisées par rapport à celles ayant  $\Delta j$  impair.

Les sections efficaces de collision de l'isotope  $^{13}\text{CF}^+$  par He ont été obtenues par le déplacement du centre de masse de la SEP du système  $^{12}\text{CF}^+-\text{He}$  et en changeant la structure rotationnelle par celle de l'isotope  $^{13}\text{CF}^+$  dans le code de collision MOLSCAT.

Par la suite nous avons moyenné les sections efficaces calculées sur une distribution de Maxwell Boltzmann des vitesses des particules pour les niveaux ayant  $j \leq 10$  et pour une gamme de température variant de 10 à 300 K. La comparaison entre les résultats de collision des deux isotopes  $^{12}\text{CF}^+$  et  $^{13}\text{CF}^+$  montre que les sections efficaces indiquent la même tendance de point de vue magnitude ainsi que les positions des résonances. La légère différence entre les deux calculs s'explique principalement par la différence dans la structure rotationnelle des deux isotopes, les masses réduites des deux systèmes ainsi que le déplacement du centre de masse dans la SEP du système  $^{12}\text{CF}^+-\text{He}$ . Une forte prépondérance des transitions rotationnelles ayant  $\Delta j$  pair est trouvée dans les sections efficaces aussi bien que pour les taux de colli-

sion.

Les taux de collision calculés ont un grand intérêt astrophysique et ils sont demandés principalement pour les excitations purement rotationnelles à basses températures. Ils permettent d'enrichir la base de données relative à ces grandeurs. De ce fait, l'ion  $CF^+$  va servir comme une sonde d'espèce favorable pour la détermination de plusieurs paramètres importants du MIS (température, pression, densité, etc.). L'utilisation de nos taux pour interpréter les observations spectrales de l'ion  $CF^+$  permet d'avoir des conséquences importantes pour la compréhension de la chimie du fluor dans ce milieu.

# Troisième partie

## Résultats

# Chapitre 6

## Excitation rotationnelle de la molécule HCl par collision avec He

### 6.1 Introduction

Les molécules halogénées jouent un rôle très important dans la chimie interstellaire comme des réservoirs significatifs d'éléments lourds (au-delà de l'hélium dans le tableau périodique des éléments chimiques). Ce sont les premières molécules qui peuvent se former puisqu'elles contiennent toutes l'hydrogène qui est l'élément chimique le plus abondant dans le MIS. L'observation et la modélisation des halogènes interstellaires sont donc cruciales pour l'astrochimie. Au début, il était très difficile d'observer ces halogènes dans les nuages moléculaires froids car les transitions rotationnelles entre les niveaux les plus bas correspondent généralement à des longueurs d'onde dans l'infrarouge lointain. Toutefois, l'ouverture, très récente, des domaines de longueurs d'onde dans l'infrarouge lointain et submillimétrique par l'observation spatiale Herschel, lancée en 2009, a ainsi fourni une occasion particulière pour faire une étude approfondie des halogènes dans le MIS.

Parmi ces molécules halogénées, la molécule de chlorure d'hydrogène  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  est d'un intérêt particulier. Cette molécule a été identifiée par Blake et al. (1985) [104] dans le nuage moléculaire Orion (OMC-1) [105]. Récemment, elle a été observée dans un choc protostellaire avec l'instrument d'observation spectroscopique dans l'infra-

rouge lointain HIFI (en anglais the Heterodyne Instrument for the Far Infrared) par Coddella et al. [106]. Cette molécule est utilisée comme traceur de cette région. En outre, la plupart du chlore interstellaire est contenue dans la molécule HCl. La connaissance précise de la chimie du chlore dans le MIS exige donc la détermination précise de l'abondance et de la répartition de cette molécule dans les nuages moléculaires denses. Le chlorure d'hydrogène serait également un fluide de refroidissement significatif dans les régions denses où son abondance  $x(\text{HCl}) \equiv \frac{n(\text{HCl})}{n(\text{H}_2)}$  atteint  $\sim 10^{-7}$ . L'observation de HCl interstellaire était possible à partir des observatoires sur-orbitales. En fait, Blake et al. [104] ont utilisé les observatoires atmosphériques Kuiper pour détecter les lignes d'émission  $J=1-0$  de HCl à 625,9 GHz vers OMC-1. Ces observations ont indiqué une abondance de HCl de  $5-50 \cdot 10^{-9}$ .

Le complexe HCl-He peut se former naturellement sous des conditions de très faibles pression et température, par exemple dans les atmosphères planétaires ou dans les nuages moléculaires interstellaires froids où l'observation des spectres peut être considérée comme une mesure indirecte de la densité fractionnelle de HCl par rapport à  $\text{H}_2$  ou He [107]. Cette observation peut être faite aussi au laboratoire en utilisant des expansions supersoniques [108].

Les caractéristiques du complexe vdW HCl-He sont liées à d'autres systèmes d'halogénures d'hydrogène avec des gaz rares (HX-RG). Dans ces complexes, l'énergie de dispersion et d'échange sont les composantes dominantes des contributions attractives et répulsives de l'énergie d'interaction respectivement. Les interactions d'induction peuvent influencer de manière significative l'anisotropie du potentiel [109]. Puisque la polarisabilité de He ( $\alpha = 1,38$  u.a.) est la plus petite de tous les gaz rares, les complexes HX-He devraient être les plus faiblement liés de la famille HX-RG. Cette faible liaison conduit à des caractéristiques inhabituelles dans le spectre du dimère.

Le calcul de la SEP du complexe HCl est nécessaire pour l'étude des propriétés dynamiques telles que les spectres rovibrationnels [108], les sections efficaces de diffusion [110, 111, 112, 113], les probabilités de prédissociation rotationnelle [108], l'élargissement spectral par pression [113] et la simulation de HCl dans des goutte-

lettes superfluide de He [114].

Les systèmes halogénure d'hydrogène-Gaz rare ont été intensivement étudiés à la fois d'un point de vue expérimental et théorique [115, 116]. Plusieurs nouvelles surfaces ab initio et empiriques plus au moins précises ont été développées pour ces systèmes. On peut citer par exemple celles de HCl-Ne [117, 118], HCl-Ar [119, 120, 121], HCl-Xe [122], HF-He [108, 123, 124], HF-Ar [109, 125, 126] et HF-Xe [127].

Pour le système en interaction HCl-He, plusieurs SEPs sont disponibles dans la littérature générées à divers niveaux de la théorie. Des travaux antérieurs ont montré que la forme du potentiel, le nombre des minima, leur profondeurs et les positions relatives dépendent du traitement théorique et de la méthodologie utilisée. En effet, et dans les années 70, Green & Monchick [110] et Collins & Lane [111] ont dérivé des potentiels anisotropiques (étiquetées EG et EP1). Par contre, Held et al. [112] ont déterminé pour ce système un potentiel isotrope au niveau Hartree-Fock (étiqueté HFD). En 1990, Lovejoy et Nesbitt [108] ont ajusté les résultats de leur spectre de vibration-rotation de HCl-He dans le proche infrarouge à un potentiel empirique (étiquetée LJ). Deux ans après, Willey et al. [113] ont publié une étude d'élargissement par pression des raies de DCl par collision avec He à basses températures. La modélisation d'un tel élargissement nécessite une surface anisotrope. Ils ont utilisé les surfaces EP1 et EG pour décrire l'interaction du système DCl-He. Ils ont constaté qu'aucune SEP ne pourrait qualifier avec précision les résultats expérimentaux de l'élargissement des raies. Toutefois une modification dans EP1 conduisant à une SEP étiquetée EP2 [113], donne de très bons résultats. Cependant, contrairement au cas de toutes les autres surfaces connues HCl-GR, Willey et al. [113] ont constaté que la configuration minimale est celle de HCl-He linéaire ( $\theta=180^\circ$ ) au lieu de ClH-He ( $\theta=0^\circ$ ). Dans les dernières études traitant l'interaction HCl-He, l'hypothèse d'un potentiel isotrope était fortement critiquée et désapprouvée en faveur d'un potentiel anisotrope. En 2002, Zhang & Shi [128] ont constaté que ce potentiel d'interaction possède deux minima pour  $\theta=0$  et  $180^\circ$ . Ces auteurs ont montré que la différence entre les deux potentiels est relativement faible et dépend principalement de l'inclusion des effets électroniques pour la description précise du système en interaction

HCl-He. En 2004, et dans le but de générer une SEP à 2D du système HCl-He, Muradachew et al. [129] ont utilisé l'approche SAPT en connection avec l'ensemble des bases [8s5p3d2f1g/7s3p2d1f/3s2p1d/3s2p1d] où les entrées consécutives se réfèrent à Cl, He, H et des fonctions de lien à mi-distance.

Grâce à des études systématiques et approfondies sur ce potentiel intermoléculaire, Muradachew et al. [129] ont définitivement confirmé le comportement anisotrope de la SEP du système HCl-He ainsi que les positions et l'ordre de grandeur énergétique de ses deux minima et de son point selle (point qui correspond à un état de transition), i.e. le minimum global est tel que l'atome He est du côté de l'atome de Chlore ( $\theta=180^\circ$ ), un point selle proche de  $\theta=90^\circ$  et un second minimum où l'atome He est du côté de l'hydrogène ( $\theta=0^\circ$ ). Deux ans plus tard, une surface ab initio précise a été calculée par Fajin & Fernandez [130] en utilisant la méthode CCSD(T) associée à la base aug-cc-pV5Z étendue avec des fonctions de lien à mi-distance. Ensuite, ces auteurs ont évalué le spectre rovibrationnel du complexe vdW HCl-He qui se compare bien avec celui mesuré par Lovejoy & Nesbitt [108]. Ce résultat témoigne de l'excellente qualité de leur SEP. Il s'avère donc de cet examen que le complexe HCl-He représente un système test pour tester la précision des méthodes de structure électronique consacrées à la génération des SEPs, ce qui justifie à nouveau le choix de ce système pour vérifier notre utilisation des nouvelles méthodes ab initio explicitement corrélées CCSD(T)-F12.

Le complexe HCl-He a été étudié dans les expériences de diffusion et de collision (Green & Monchick [110], Collins & Lane [111] et Willey et al. [113]). Une importante base de données pour les taux de collision, à la fois théorique et expérimentale, est disponible dans la littérature pour les collisions entre HCl/DCl avec He. Dans notre analyse, nous allons montrer que les sections efficaces et les taux de collision obtenus, à partir de la surface explicitement corrélée peuvent rivaliser avec ceux obtenus à partir de la surface CBS avec un gain de plusieurs ordre de grandeurs en temps de calcul et en mémoire disque pour les calculs électroniques.

## 6.2 Surface d'interaction du système HCl-He

### 6.2.1 Description de la géométrie du système

Nous visons à calculer la SEP du système en collision composé par la molécule diatomique HCl et le gaz rare He. La première étape consiste à définir les coordonnées du système étudié. Dans notre cas, il s'agit d'un complexe vdW dans lequel l'atome He pourra effectuer des mouvements de grandes amplitudes autour de la diatomique HCl. En tout premier lieu, nous considérons que les conditions de la température des fragments du système astrophysique étudié impliquent des énergies bien en-dessous du premier seuil d'excitation vibrationnelle de la molécule HCl. Sous ces conditions, nous étudions l'interaction entre les deux fragments du système, sous l'hypothèse de corps rigides non vibrants. Le choix le plus couramment utilisé pour une telle hypothèse est celui de la géométrie d'équilibre qui minimise l'énergie interne de la molécule lorsqu'elle est isolée. Ceci permet de réduire les degrés de liberté du système, en ignorant ceux de la vibration de la molécule et ne considérer que ceux de la rotation. Cette hypothèse a été discutée dans la littérature pour différents systèmes (Jeziorska et al. (HF-Ar) [126], Valiron et al. (H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>) [131], Faure et al. (H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>) [132], etc.) et elle a été vérifiée dans notre cas par Muradachew et al. [129]. La seconde étape consiste à trouver un référentiel où l'on pourra repérer simplement les coordonnées relatives de chaque fragment du système. Dans le cas des collisions quantiques, le repère lié au centre de masse de la molécule cible est le plus privilégié. Dans ce repère, seul l'atome projectile est en mouvement par rapport à la molécule "gelée" dans sa position d'équilibre. Les coordonnées jacobienne sont bien adaptées à l'étude de ce type de système et ils sont définies telles que :

- \*  $r$  est la longueur de la liaison de la diatomique HCl fixée à sa valeur d'équilibre  $r_{HCl}=r_e=2,42 a_0$ .
- \*  $R$  est la distance entre le centre de masse de la diatomique HCl et celui de l'atome He.
- \*  $\theta$  est l'angle entre l'axe de la diatomique et la droite qui lie son centre de masse à celui de l'atome He.

Le système de coordonnées relatif à cette description est représenté dans la figure 6.1. Ces coordonnées sont choisies en se basant sur une séparation de type BO, où la coordonnée  $r$  est gelée et seules les deux coordonnées  $R$  et  $\theta$  sont actives. En effet, si on écrit l'hamiltonien de rotation de la molécule avec cette géométrie, les valeurs propres trouvées ne sont pas exactement les énergies de rotation telles qu'observées dans la spectroscopie. Les expériences de laboratoire, nous donnent les constantes de rotation :  $I \propto \langle r^2 \rangle^{-\frac{1}{2}}$  telle que la moyenne est faite sur les états vibrationnels. Il est facile de voir que les constantes de rotation sont reliées non pas à  $r_e$  mais à  $\langle r^2 \rangle$  i.e. le carré des distances moyennées sur les états de vibration. Dans ce cas, les noyaux composant les molécules se trouvent à leur positions moyennées sur leur états vibrationnels. Tout comme dans l'approximation BO on obtient un potentiel électronique moyen, on obtient ici des géométries internes moyennes. C'est donc un choix qui se justifie par des arguments dynamiques. Cela reste une approximation dans le sens qu'on ne couple pas les états de vibration à la dynamique de collision. Cette approximation est bien pratique, si l'on se contente d'étudier le processus de (dés)-excitation rotationnelle. Mais, si on veut étudier la rovibration, on doit inclure dans le calcul de la surface de potentiel les coordonnées internes des molécules. D'un point de vue spectroscopique, les transitions électroniques entre les différentes orbitales sont responsables des spectres électroniques observables dans l'ultraviolet et le visible ( $\sim 10^3$ - $10^4$   $\text{cm}^{-1}$ ). Les vibrations internes des molécules, phénomène de moindre énergie, ( $\sim 10^2$ - $10^3$   $\text{cm}^{-1}$ ) donnent un spectre dans l'infrarouge. La rotation propre des molécules autour de leur centre de masse est encore moins énergétique ( $\sim 10^0$ - $10^1$   $\text{cm}^{-1}$ ) et elle est observable dans le domaine submillimétrique et radio. De point de vue ordre de grandeur :

$$E_{rot} \ll E_{vib} \ll E_{elec}$$

Il vient donc que les noyaux des molécules vont bouger beaucoup plus lentement que les électrons.

Une fois les coordonnées du système définies, il ne reste qu'à calculer la SEP.

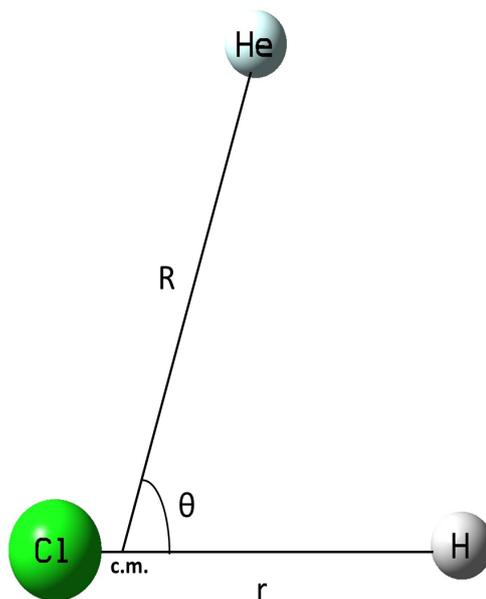


FIGURE 6.1 – Coordonnées de Jacobi du système HCl-He

### 6.2.2 Calcul de la SEP

Un calcul préliminaire CASSCF a été fait et a montré que notre système  $\text{HCl}(X^1\Sigma^+)$ - $\text{He}(1S)$  dans son état fondamental  $^1A'$  est monoconfigurationnel et décrit par une configuration dominante  $(1a'^2 2a'^2 3a'^2 4a'^2 1a''^2 5a'^2 6a'^2 7a'^2 8a'^2 2a''^2)$  pour toutes les configurations moléculaires explorées par notre surface. Ceci nous a permis d'utiliser avec confiance les méthodes de calcul clusters couplés. Tenant compte de l'erreur de superposition de bases et de la consistance en taille, nous avons calculé des SEPs, en utilisant les coordonnées de Jacobi (voir 6.1). Nous avons calculé trois surfaces de potentiel 2D en utilisant la méthode explicitement corrélée CCSD(T)-F12 avec les bases aug-cc-pVTZ, cc-pVDZ-F12 et cc-pVTZ-F12 pour 44 valeurs de la coordonnée intermoléculaire  $R$  variant de 2,5 à 100  $a_0$ , l'angle  $\theta$  a été varié de 0 à 180° avec un pas uniforme de 10°. Ces surfaces sont construites au total par une grille de 836 points ab initio. La distance intermoléculaire  $R$  joue un rôle privilégié dans le calcul, de sorte que la grille de points est choisie de manière à bien sonder la partie attractive à longue portée et la partie répulsive à courte portée du potentiel. Comme

mentionné précédemment, la méthode CCSD(T)-F12 n'est pas consistante en taille. Le potentiel calculé avec cette méthode a été uniformément décalé en retranchant l'énergie potentielle  $E = 6,94 \text{ cm}^{-1}$  à la distance  $R = 100 \text{ a}_0$  supposée suffisamment grande. Ceci permet de forcer le potentiel de converger vers zéro et satisfaire cette propriété de consistance en taille.

D'autre part, nous avons calculé une SEP en utilisant la méthode CCSD(T), consistante en taille, avec la technique d'extrapolation CBS. Ceci a été fait en calculant l'énergie potentielle du système en utilisant la méthode CCSD(T) avec les bases aug-cc-pVXZ ( $X = T, Q, 5$ ). Ensuite, les énergies ab initio calculées sont extrapolées en utilisant la formule de Peterson et al. [37] :

$$E_X = E_{CBS} + Ae^{-(X-1)} + Be^{-(X-1)^2}$$

où  $X = 3, 4$  et  $5$ .

$E_{CBS}$ , A et B sont des paramètres d'ajustement réglables.

La surface CCSD(T)/CBS, prise comme référence par rapport aux autres surfaces <sup>1</sup>, a été calculée sur une grille de 814 points ab initio (en collaboration avec Lanza & Lique [133]). En fait, nous avons varié la distance R de 2,5 à 50  $\text{a}_0$  et l'angle  $\theta$  de 0 à 180° avec un pas uniforme de 10°.

Dans la figure 6.2, nous présentons 4 coupes à 2D des SEPs du système HCl-He dans l'approche supermoléculaire en utilisant la méthode CCSD(T)-F12 avec les bases aug-cc-pVTZ, cc-pVDZ-F12, cc-pVTZ-F12 et la méthode CCSD(T) avec l'extrapolation CBS. Les courbes présentées dans ces surfaces sont les contours d'énergie potentielle espacés dans la région attractive (au-dessus de  $\sim 5 \text{ a}_0$ ) de  $3 \text{ cm}^{-1}$  pour les surfaces (a) et (d) et de  $4 \text{ cm}^{-1}$  pour les surfaces (b) et (c). Les chiffres importés dans ces surfaces indiquent les valeurs des énergies potentielles des contours correspondants. Pour la région attractive (au-dessous de  $\sim 5 \text{ a}_0$ ), nous avons représenté des contours d'énergie avec un pas non régulier (10, 30, 50, 100, 300, 500, 1000, 3000 et  $5000 \text{ cm}^{-1}$ ).

Les SEPs calculées présentent une forte anisotropie. Ceci est en très bon accord avec

---

1. Dans toute la suite nous adoptons la notation surface M/B qui veut dire que la surface d'énergie potentielle est calculée par la méthode M associée à la base B.

les résultats trouvés dans la littérature (cf. discussion faite ci-après). Nous remarquons, aussi, que les quatre surfaces présentent deux minima séparés par un point selle à  $\theta \simeq 90^\circ$ . Le minimum absolu est situé à  $\theta=180^\circ$  pour lequel l'atome He est du côté de l'atome de Chlore (Cl). Par contre, les profondeurs des puits de potentiel dépendent fortement de la base définie et plus généralement de la méthode de calcul théorique utilisée. L'exemple le plus marquant est celui de la surface CCSD(T)-F12/cc-pVDZ-F12. En effet, cette surface présente un second minimum, de l'ordre de  $\sim -35 \text{ cm}^{-1}$ , pour une configuration non linéaire en plus de celui à  $\theta=180^\circ$ , alors que toutes les autres surfaces présentent des minima pour les configurations colinéaires.

La mauvaise description de l'interaction à longue portée de la base cc-pVDZ-F12 n'est pas surprenante puisque cette base n'est pas suffisamment diffuse pour assurer la convergence de l'énergie potentielle. Ces bases sont principalement développées pour la description des atomes des systèmes moléculaires fortement liés et elles ne doivent pas être utilisées pour les systèmes moléculaires faiblement liés, comme le cas présent. La topologie de la surface CCSD(T)-F12/cc-pVDZ-F12 n'est pas significative et elle est donc à rejeter. La mauvaise description de la base cc-pVDZ-F12 a été partiellement corrigée par l'utilisation de la base cc-pVTZ-F12 et entièrement corrigée avec la base aug-cc-pVTZ, plus diffuse, mis en relation avec la méthode CCSD(T)-F12 (Ceci peut être illustré par la figure 6.3, qui montre l'amélioration de la description de la fonction de Slater par l'ajout des fonction gaussiennes). En effet, la surface CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12 présente deux minima pour les configurations colinéaires dont l'énergie est de  $-28,79 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\theta=0^\circ$  et  $R=7,25 a_0$  et de  $-35,73 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\theta=180^\circ$  et  $R=6,35 a_0$ , alors que l'énergie relative de ces points stationnaires ne coïncide pas avec celle de la surface CCSD(T)/CBS prise comme référence. Ceci donne deux puits dont l'énergie d'interaction est de  $-31,25 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\theta=0^\circ$  et  $R=7,23 a_0$  et de  $-31,94 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\theta=180^\circ$  et  $R=6,33 a_0$ . En revanche, la méthode CCSD(T)-F12 avec la base diffuse de qualité aug-cc-pVTZ atteint avec succès la précision de CCSD(T)/CBS (voir tableau 6.1).

Lique et al. [134] ont testé la validité de l'approche CCSD(T)/F12x (x=a,b)/aug-

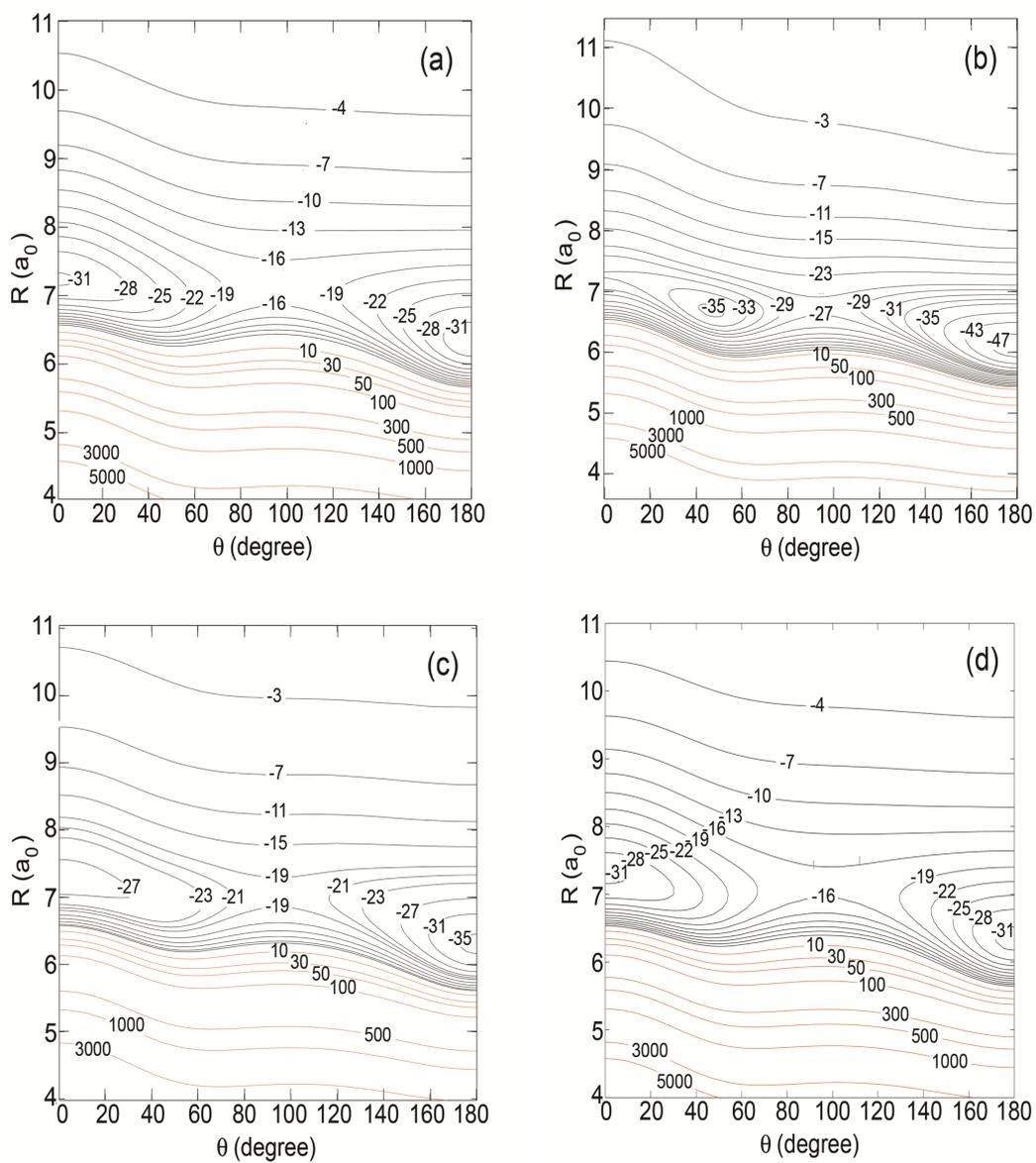


FIGURE 6.2 – Contours des SEP en fonction de  $R$  et  $\theta$  calculées par la méthode CCSD(T)-F12 avec les bases aug-cc-pVTZ (tracé a), cc-pVDZ-F12 (tracé b), cc-pVTZ-F12 (tracé c) et la méthode CCSD(T) avec l'extrapolation CBS (tracé d). Les énergies sont en  $\text{cm}^{-1}$ .

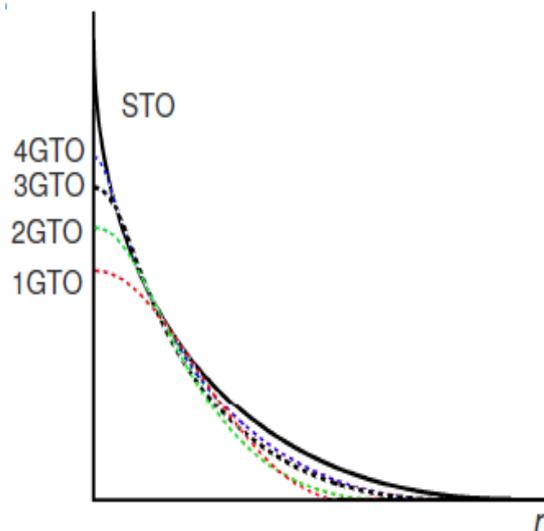


FIGURE 6.3 – Approximation d’une fonction de Slater par une, deux trois et quatre gaussiennes.

cc-pVTZ sur le système moléculaire  $O_2$ -He par une comparaison avec la méthode CCSD(T) standard associée aux bases aug-cc-pVXZ ( $X=T,Q,5,6$ ) et la technique d’extrapolation CBS (voir figure 6.4). A partir de cette comparaison, ils ont montré que l’approche CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ est suffisamment précise pour la description des interactions à courte, moyenne et longue portées intermoléculaires avec un coût de calcul très réduit par rapport à l’utilisation de l’approche standard. Par la suite, il ont appliqué cette nouvelle approche explicitement corrélée pour l’étude de l’interaction du système  $C_4$ -He, pour illustrer la capacité de cette approche à générer des SEPs pour l’étude des interactions faiblement liées des systèmes moléculaires monoconfigurationnelles de plus grande taille.

### 6.2.3 Comparaison avec la littérature

Dans le but de comparer nos résultats avec ceux précédemment publiés, nous donnons dans le tableau 6.1, les caractéristiques relatives de plusieurs SEPs disponibles dans la littérature décrivant l’interaction du système HCl-He et calculées à divers niveaux de la théorie. Nous résumons dans ce tableau les données relatives à la géométrie des points stationnaires des SEPs du système HCl-He ainsi que leur énergies

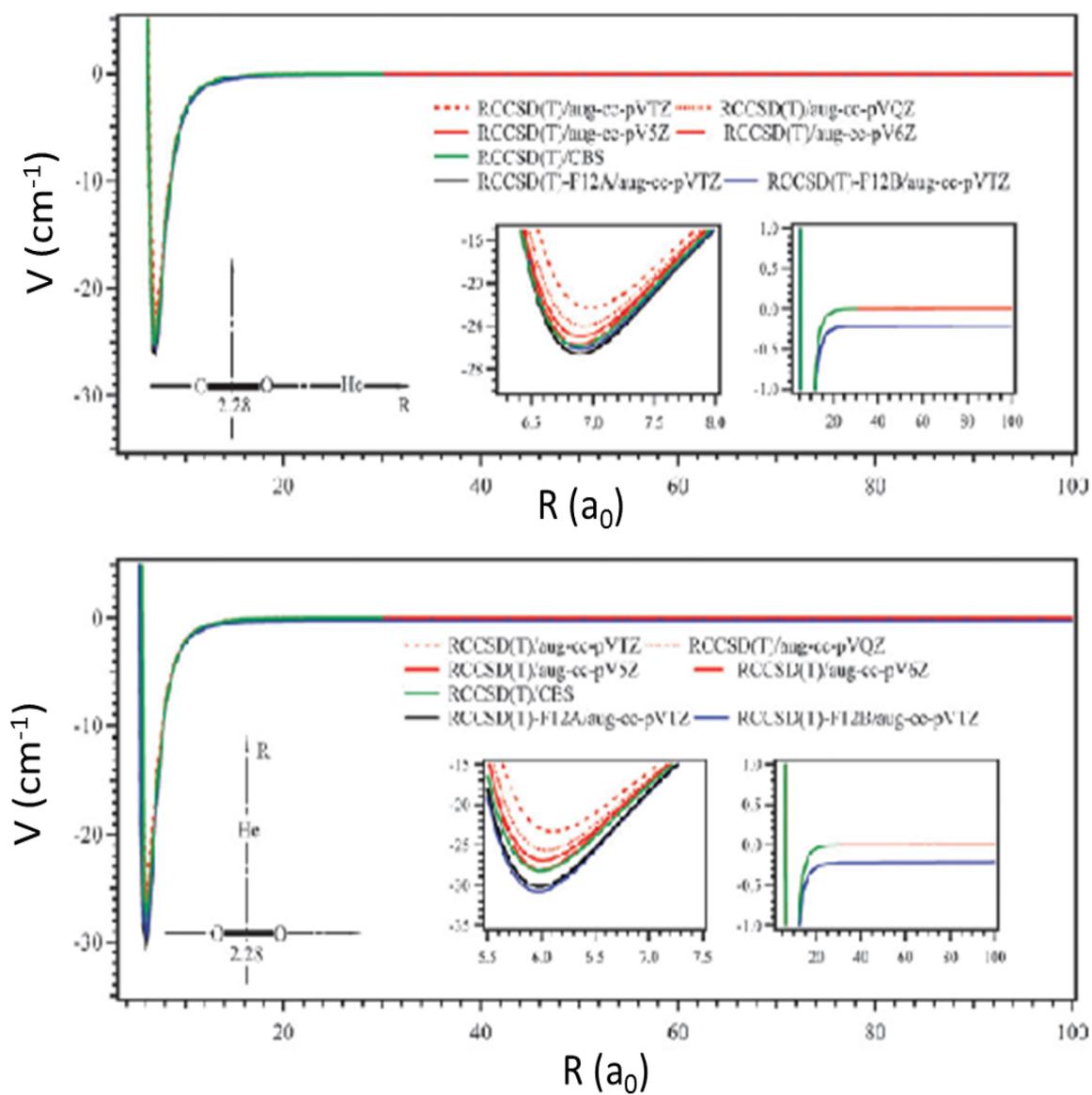


FIGURE 6.4 – Coupes unidimensionnelles de la SEP du système  $\text{O}_2\text{-He}$  calculées à différents niveaux de la théorie [134].

relatives.

Les travaux antérieurs montrent que la forme du potentiel, le nombre, les positions relatives des minima et les profondeurs de puits dépendent du traitement théorique et de la méthodologie utilisée. En effet, la surface CCSD(T)/aug-cc-pVQZ calculée par Zhang & Shi [128] montre deux minima pour  $\theta=0^\circ$  et  $\theta=180^\circ$  dont la différence entre les deux profondeurs est très faible et dépend essentiellement de la prise en compte des effets de la corrélation électronique pour la description précise du système en interaction HCl-He. D'autre part, Muradachew et al. [129] ont calculé une SEP en utilisant l'approche théorique SAPT en connection avec la base (8s5p3d2f1g) pour l'atome Cl, (7s3p2d1f) pour He et (3s2p1d) pour H en ajoutant des fonctions de lien à mi-distance (3s2p1d). Cette surface confirme l'aspect anisotropique de la SEP du système HCl-He ainsi que l'emplacement et l'ordre de grandeur des énergies des deux minima et du point selle. En effet le minimum global est obtenu de telle sorte que l'atome He est du côté de l'atome Cl dans la position linéaire  $\theta=180^\circ$  alors que le second minimum est trouvé à  $\theta=0^\circ$  dans lequel l'atome He est du côté de l'hydrogène. Le point selle est situé entre ces deux positions à  $\theta \simeq 90^\circ$ . L'utilisation de l'approche SAPT associée à une base bien diffuse améliore les résultats en terme de profondeur de puits de potentiel. Récemment, Fajin & Fernandez [130] ont calculé une surface en utilisant la méthode CCSD(T) avec la base aug-cc-pV5Z, la profondeur de puits au niveau du minimum absolu n'était pas supérieure à celle de Muradachew et al. mais elle l'était par rapport à celle de Zhang & Shi. Ceci est dû à l'utilisation de la base aug-cc-pV5Z plus large que aug-cc-pVQZ, ce qui réaffirme l'importance de l'introduction de fonctions de base diffuses dans le calcul des SEPs. Le tableau 6.1 montre que notre surface CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ fournie une description correcte de l'interaction du système HCl-He. En fait, elle est en très bon accord avec la surface CCSD(T)/CBS prise comme référence. De plus, elle est en bon accord avec les anciennes surfaces discutées ci-dessus puisqu'elle permet une meilleure description des puits de potentiel. Par conséquent, les méthodes de calcul explicitement corrélées offrent un nouveau champ d'application pour la génération des SEPs multidimensionnelles avec une excellente précision.

TABLE 6.1 – Comparaison des minima d'énergie potentielle entre nos résultats et celles de la littérature pour différentes orientations de HCl-He.

Approche	$\theta = 0^\circ$ (He-HCl)		$\theta = 90^\circ$		$\theta = 180^\circ$ (He-ClH)	
	R ( $a_0$ )	V ( $cm^{-1}$ )	R ( $a_0$ )	V ( $cm^{-1}$ )	R ( $a_0$ )	V ( $cm^{-1}$ )
CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ	7,25	-31,25	7,15	-17,51	6,35	-32,85
CCSD(T)-F12/cc-pVDZ-F12	7,26	-31,10	6,76	-27,68	6,10	-48,92
CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12	7,25	-28,79	7,05	-19,86	6,30	-35,73
CCSD(T)/CBS	7,24	-31,20	7,15	-16,79	6,33	-31,96
SAPT/A <sup>+</sup> (321) [129]	7,28	-30,79	7,16	-17,18	6,33	-32,81
CCSD(T)/aug-cc-pVQZ [128]	7,24	-30,10	7,24	-15,12	6,43	-29,40
CCSD(T)/aug-cc-pV5Z [130]	7,24	-31,16	7,14	-17,33	6,33	-32,74
Expérience1 [113] <sup>(1)</sup>	7,33	-28,40	7,04	-21,20 <sup>(2)</sup>	6,48	-32,80
Expérience2 [111] <sup>(1)</sup>	7,40	-14,90	7,08	-11,3 <sup>(3)</sup>	6,68	-15,50

<sup>1</sup> : Résultats obtenues par Murchaew et al. [129].

<sup>(2)</sup> et <sup>(3)</sup> : Minimum situé à  $\theta=107,9^\circ$  et  $\theta=102,6^\circ$  respectivement et non pas à  $\theta=90^\circ$ .

## 6.2.4 Caractéristiques techniques

TABLE 6.2 – Caractéristiques des calculs d’un point singulier en utilisant différentes méthodes et bases pour le calcul de la SEP.

Approche	Temps CPU (s)	Temps réel (s)	Espace disque (GB)
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	13,11	14,41	0,07
CCSD(T)/aug-cc-pVQZ	120,00	142,04	0,73
CCSD(T)/aug-cc-pV5Z	853,88	1114,23	5,13
CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ	14,25	31,53	0,87
CCSD(T)-F12/cc-VDZ-F12	3,46	24,18	0,24
CCSD(T)-F12/cc-VTZ-F12	14,38	36,44	0,92
CCSD(T)/CBS	987,00	1270,68	6.10

L’utilisation de l’approche CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ permet d’atteindre une précision comparable à celle des calculs standards CCSD(T)/CBS avec un coût de calcul très réduit. Comme prévu, le temps de calcul machine (CPU) et l’espace disque sont réduits jusqu’à deux ordres de grandeur avec l’utilisation de la méthode CCSD(T)-F12 au lieu de la méthode standard CCSD(T). A titre d’illustration, nous donnons dans le tableau 6.2, le temps de calcul CPU et l’espace disque relatifs aux calculs d’un point singulier. Ils sont réduits par un facteur d’environ 70 pour CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ par rapport à CCSD(T)/CBS. Cela confirme le gain du coût de calcul qu’on peut avoir en utilisant ces nouvelles approches théoriques explicitement corrélées mis au point pour la génération des SEPs multidimensionnelle qui servent pour les calculs spectroscopiques et dynamiques.

Par la suite, tout le calcul sera fait avec la surface prise comme référence calculée au niveau CCSD(T)/CBS et celle explicitement corrélée calculée au niveau CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ puisqu’elles représentent mieux l’interaction du système HCl-He par la prise en compte d’une grande partie de la corrélation électronique.

## 6.2.5 Développement analytique du potentiel d'interaction

Les deux SEPs choisies pour l'étude de l'interaction du système HCl-He seront utilisées pour étudier la dynamique moléculaire en résolvant l'équation de Schrödinger nucléaire (2.8). Le problème qui se pose est que cette résolution n'est pas évidente vu la dépendance radiale et angulaire du potentiel d'interaction mis en équation. Pour pallier à cette difficulté, il est commode de séparer les variables radiales et angulaires. Comme les polynômes de Legendre  $P_\lambda(\cos\theta)$ , forment une base orthonormée complète, nous avons développé notre potentiel sur ces vecteurs de base. Le potentiel d'interaction sera exprimé par :

$$V(R, \theta) = \sum_{\lambda=0}^{\lambda_{max}} V_\lambda(R) P_\lambda(\cos\theta) \quad (6.1)$$

Dans la figure 6.5, nous avons représenté les coefficients radiaux  $V_\lambda$  en fonction de la coordonnée R pour les valeurs de  $\lambda \geq 3$  relatives au développement radial des SEPs CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ et CCSD(T)/CBS. Les coefficients  $V_\lambda(R)$  ayant  $\lambda=0$  correspondent au potentiel isotrope qui décrit la collision élastique alors que les coefficients ayant  $\lambda>0$  décrivent l'anisotropie du potentiel et ils sont responsables en premier lieu de l'excitation collisionnelle de la molécule HCl avec l'atome He. Le terme  $V_2(R)$  caractérise la grande part de l'anisotropie du potentiel et il est responsable des excitations impliquant les transitions ayant  $\Delta j=2$  de la molécule HCl. Les termes ayant  $\lambda \geq 3$  impliquant les transitions ayant  $\Delta j \geq 3$  sont d'autant plus faibles que  $\lambda$  augmente. Le développement des coefficients  $V_\lambda$  a été poussé jusqu'à  $\lambda_{max}=18$  afin de reproduire la totalité du potentiel surtout à courtes distances où l'anisotropie est très importante.

Dans la figure 6.5, on compare les coefficients  $V_\lambda$  du développement radial des SEPs CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ et CCSD(T)/CBS. Nous remarquons que les courbes des deux ensembles de coefficients  $V_\lambda$  coïncident presque. Ainsi, toutes les caractéristiques relatives à l'isotropie et l'anisotropie obtenues à partir de la surface référence CCSD(T)/CBS sont bien reproduites par les coefficients  $V_\lambda$  relatives à la surface CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ.

Nous avons vérifié la précision de l'ajustement analytique en générant à partir de

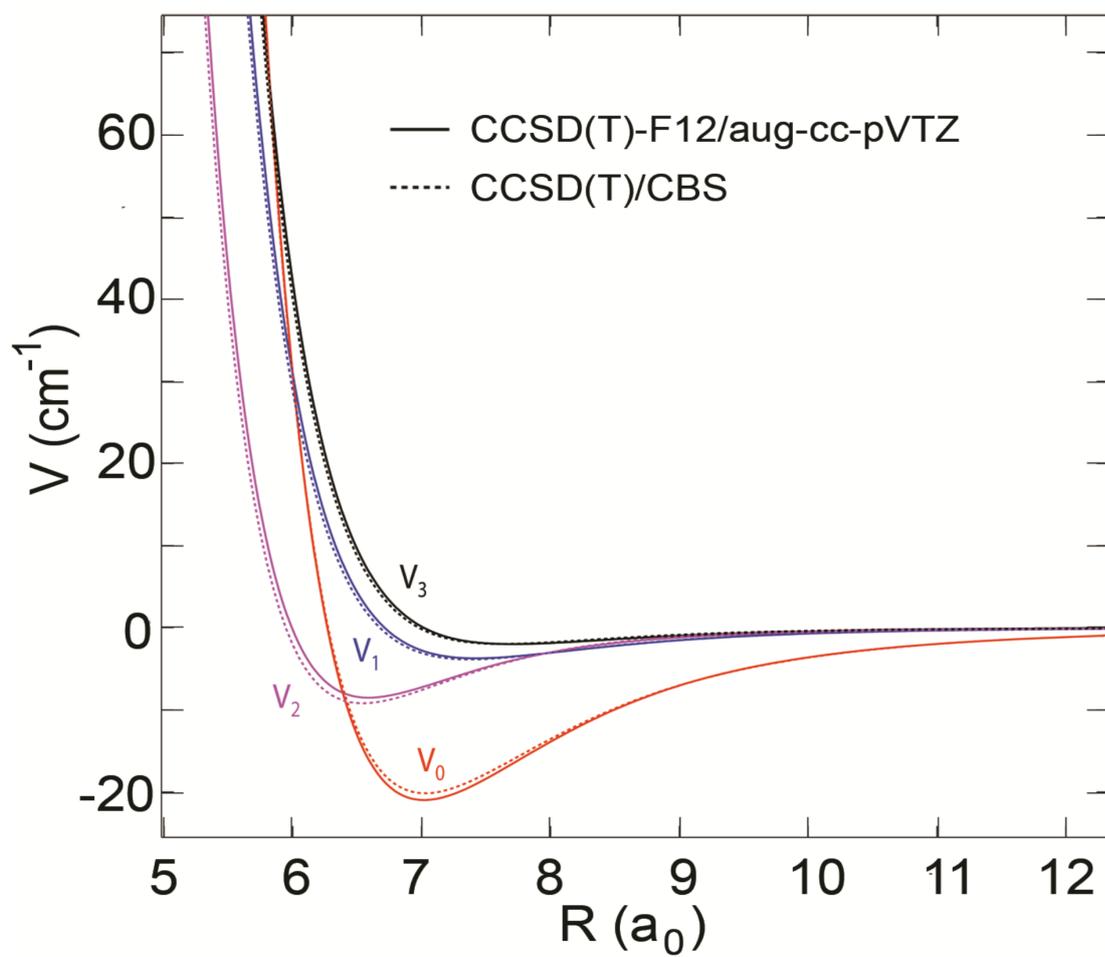


FIGURE 6.5 – Comparaison des coefficients  $V_\lambda$  ( $\lambda=0, 1, 2, 3$ ) du développement des SEPs CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ et CCSD(T)/CBS en fonction de la coordonnée  $R$ .

l'équation (6.1) le potentiel pour quelques points en dehors de la grille. La valeurs des énergies trouvées sont comparées aux valeurs ab initio. Sur la totalité de la grille, la différence entre les points ab initio et le calcul analytique est inférieure à 1%. à titre d'illustration, nous avons représenté dans la figure 6.6 l'énergie potentielle d'interaction ab initio et celle obtenue à partir de l'ajustement analytique en fonction de  $R$  pour une sélection d'angles ( $\theta=0, 60, 90, 150, 180^\circ$ ). D'après ces coupes, on confirme que les résultats de l'ajustement analytique s'accordent bien avec celle du calcul ab initio.

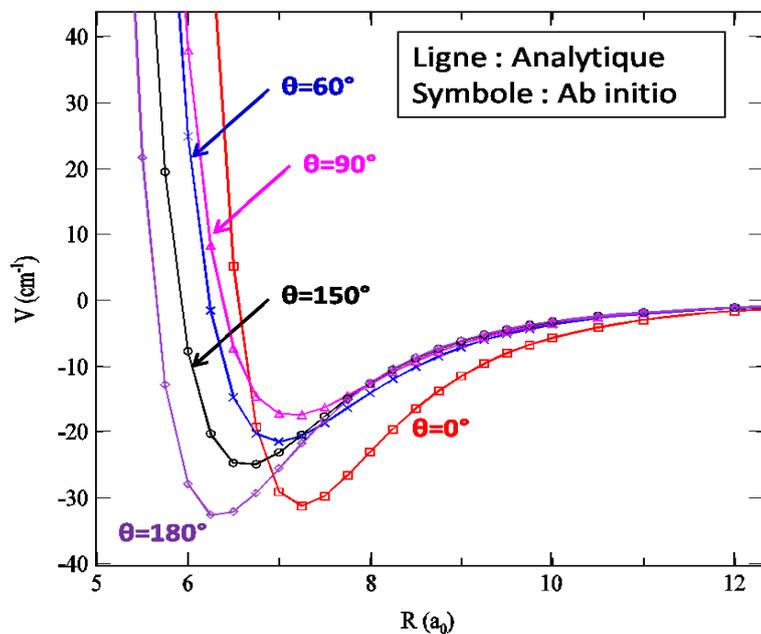


FIGURE 6.6 – Comparaison entre l'énergie potentielle ab initio et celle obtenue à partir de la représentation analytique en fonction de la coordonnée  $R$  pour une sélection d'angles  $\theta$ .

### 6.2.6 Aspect asymptotique de la SEP

Afin d'évaluer le comportement asymptotique de la surface explicitement corrélée CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ, nous avons effectué un calcul SAPT [135] dans la limite CBS ( $X=Q,5,6$ ) et un calcul analytique de l'énergie d'interaction sur la base

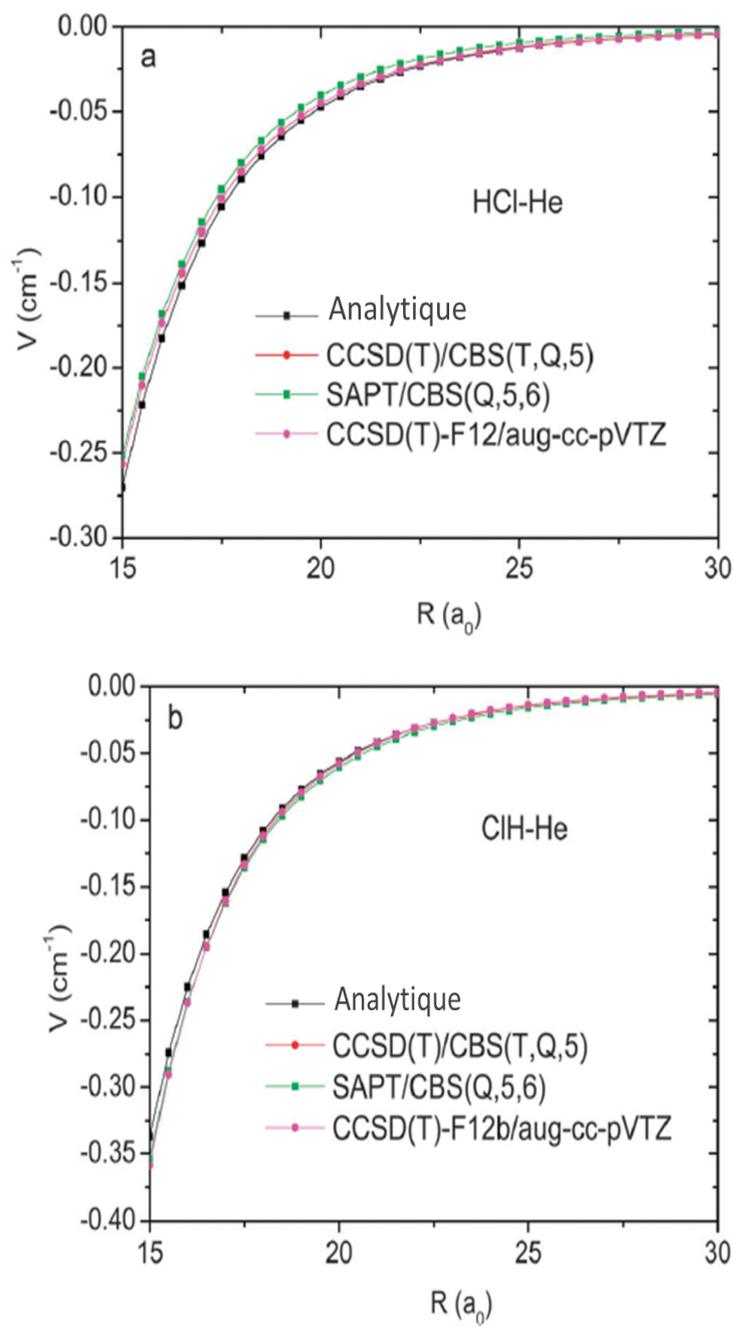


FIGURE 6.7 – Potentiel d'interaction  $V(R, \theta)$  de l'arrangement HCl-He ( $\theta = 180^\circ$  tracé supérieur) et de l'arrangement ClH-He ( $\theta = 0^\circ$  tracé inférieur).

des expansions multipolaires. Dans le cadre de l'approximation à longue portée [90], et en raison de la symétrie sphérique de l'atome He, l'énergie d'interaction est dominée par les deux contributions de dispersion et d'induction puisque la contribution électrostatique est nulle. Ces contributions dominantes possèdent s'écivent jusqu'à l'ordre  $R^{-8}$  sous la forme suivante :

$$E_{ind} = -\frac{1}{2}T_{\alpha\beta}T_{\gamma\delta}\alpha_{\alpha\beta}^B\mu_{\beta}^A\mu_{\gamma}^A + \frac{1}{3}T_{\alpha\gamma}T_{\beta\delta\phi}\alpha_{\alpha\beta}^B\mu_{\gamma}^A\Theta_{\delta\phi}^A - \frac{1}{18}T_{\alpha\gamma\delta}T_{\beta\phi\epsilon}\alpha_{\alpha\beta}^B\Theta_{\gamma\delta}^A\Theta_{\phi\epsilon}^A \\ - \frac{1}{6}T_{\alpha\beta\varphi}T_{\gamma\delta\epsilon}C_{\alpha\beta,\gamma\delta}^B\mu_{\varphi}^A\mu_{\epsilon}^A - \frac{1}{15}T_{\alpha\gamma}T_{\beta\delta\phi\epsilon}\alpha_{\alpha\beta}^B\mu_{\gamma}^A\Omega_{\delta\phi\epsilon}^A \quad (6.2)$$

$$E_{disp} = -\frac{C_6^0}{6\alpha^A\alpha^B} \left[ T_{\alpha\beta}T_{\gamma\delta}\alpha_{\alpha\gamma}^A\alpha_{\beta\delta}^B + \frac{2}{3}T_{\alpha\beta}T_{\gamma\delta\phi}\alpha_{\alpha\gamma}^B A_{\beta,\delta\phi}^A \right. \\ \left. + \frac{1}{3}T_{\alpha\beta\gamma}T_{\delta\phi\epsilon}(\alpha_{\alpha\delta}^A C_{\beta\gamma,\phi\epsilon}^B + \alpha_{\alpha\delta}^B C_{\beta\gamma,\phi\epsilon}^A) + \frac{2}{15}T_{\alpha\beta}T_{\gamma\delta\phi\epsilon}\alpha_{\alpha\gamma}^B E_{\beta,\delta\phi\epsilon}^A \right] \quad (6.3)$$

Telle que  $\alpha = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$ .

Les exposants A et B désignent respectivement la molécule HCl et l'atome He. Dans la figure 6.7, nous avons représenté des coupes unidimensionnelles de la SEP pour  $\theta=0^\circ$  (ClH-He) et  $\theta=180^\circ$  (HCl-He) en utilisant un calcul analytique, des calculs CCSD(T)/CBS (T,Q,5), SAPT/CBS (Q,5,6) et CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ. Cette figure montre que les deux coupes de potentiel CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ et CCSD(T)/CBS coïncident et qu'elles sont en bon accord avec celles du calcul SAPT et de la description analytique du potentiel d'interaction. Cette comparaison montre que l'approche CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ permet de donner une description précise de l'interaction à longue portée malgré qu'elle n'est pas consistante en taille et de valider encore une fois le shift global du potentiel d'interaction que nous avons effectué.

Dans le tableau 6.3, nous avons présenté les valeurs des moments multipolaires et des polarisabilités, utilisées dans le calcul analytique, calculées au niveau CCSD(T)/aug-cc-pV5Z en utilisant la méthode du champ fini [65]. Nous présentons, également, dans ce tableau les résultats expérimentaux et ceux de Maroulis [136]. Pour le complexe HCl-He, la valeur du coefficient isotropique  $C_6^0=13.33 E_h a_0^6$  a été prise de la

TABLE 6.3 – Paramètres moléculaires utilisés dans le calcul analytique. Toutes les valeurs sont en u.a.

Paramètre	Définition	HCl <sup>a</sup>	Maroulis [136] <sup>b</sup>	Expérience (HCl)	He
$\mu_z$	moment dipolaire	0,432	0,423	0,430 <sup>c</sup>	0
$\Theta_{zz}$	moment quadripolaire	2,693	2,670	2,780±0,090 <sup>d</sup>	0
$\Omega_{zzz}$	moment octupolaire	3,987	3,940	< 21 <sup>e</sup>	0
$\Phi_{zzzz}$	moment hexadecapolaire	13,561	13,370	10,4 <sup>f</sup>	0
$\alpha_{xx}$	polarizabilité dipolaire	16,659	16,94	17,390 <sup>g</sup>	1,383
$\alpha_{zz}$		18,344	18,57		1,383
$A_{z,zz}$	polarizabilité quadripolaire-dipolaire	14,007	14,00		0
$A_{x,xx}$		3,489	3,75		0
$E_{x,xxx}$	polarizabilité octopolaire-dipolaire	2,187	3,00		0
$E_{z,zzz}$		22,523	20,000		0
$C_{xx,xx}$	polarizabilité quadripolaire	32,650	35,380		0,684
$C_{xz,xz}$		24,380	26,110		0,513
$C_{zz,zz}$		39,919	41.680		0,684

<sup>a</sup> calcul relatif à la molécule HCl se trouvant le long de l'axe z par rapport à l'origine des coordonnées du centre de masse.

<sup>b</sup> Valeurs théoriques obtenues par la méthode CCSD(T) avec la base [9s7p5d4f/6s5p4d1f] [136].

<sup>c</sup> Ref. [137].

<sup>d</sup> Ref. [138].

<sup>e</sup> Ref. [139].

<sup>f</sup> Ref. [140].

<sup>g</sup> Ref. [141].

référence [142]. En examinant ce tableau, on remarque qu'il existe un très bon accord entre nos résultats et ceux de Maroulis ainsi que ceux de l'expérience. Ceci témoigne de la bonne qualité de la représentation analytique utilisée dans notre travail.

## 6.3 Excitation rotationnelle de la molécule HCl par collision avec He

Afin de vérifier la sensibilité des calculs de dynamique à la qualité de la SEP, nous avons effectué un calcul de diffusion quantique pour le système HCl-He en utilisant la méthode close coupling. Cette méthode est exacte et tient compte de tous les couplages entre le mouvement de la molécule et l'atome He. L'approche close coupling permet donc de refléter la qualité de la surface sur les résultats du calcul dynamique. Des sections efficaces de la désexcitation rotationnelle et de l'élargissement par pression ont été calculées en utilisant à la fois les surfaces CCSD(T)/CBS et CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ.

Nous nous sommes intéressés à la désexcitation rotationnelle de la molécule HCl par collision avec l'atome He à basses températures (jusqu'à  $T = 300$  K) où nous pouvons négliger les effets de vibration de la molécule HCl. D'autre part, nous avons limité notre étude aux niveaux rotationnels caractérisés par un moment angulaire  $j \leq 12$  et pour des énergies de collision allant jusqu'à  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . A cette énergie, la molécule peut effectuer plusieurs transitions rotationnelles tout en restant dans son niveau vibrationnel fondamental ( $v = 0$ ), puisque l'écart entre le premier niveau excité et le niveau fondamental de vibration est de :

$$\Delta E_v = E(v = 1) - E(v = 0) = 1792,7 \text{ cm}^{-1}$$

### 6.3.1 Sections efficaces

Afin de déterminer les sections efficaces intégrales, il est important de s'assurer de la convergence des résultats numériques. Les tests de convergence permettent de fixer les paramètres de calcul précédemment cités et d'éliminer le maximum de

l'erreur numérique provenant des termes négligés.

### 6.3.2 Tests de convergence

Les différents paramètres de calcul utilisés sont présentés dans le tableau 6.4. Les sections efficaces ont été convergées en fonction des valeurs DTOL et OTOL qui correspondent respectivement à la tolérance de convergence pour les sections efficaces élastiques et inélastiques. Ces deux paramètres contrôlent la fin de la boucle DO sur la valeur du moment angulaire total  $J_{TOT}$ . On a fixé DTOL = 0,1 et OTOL = 0,001 pour  $0,2 \text{ cm}^{-1} < E < 3000 \text{ cm}^{-1}$ .

### 6.3.3 Calcul des sections efficaces intégrales

Afin de bien représenter les oscillations des sections efficaces à basse énergie, nous avons varié l'énergie avec un pas très réduit dont les valeurs sont classées dans le tableau 6.4.

TABLE 6.4 – Paramètres de calcul introduits dans le code MOLSCAT

E (cm <sup>-1</sup> )	Pas (cm <sup>-1</sup> )	$J_{max}$ (E>)	$J_{TOT}$ (E>)	STEPS (E<)	$R_{min}$ (a <sub>0</sub> ) (E<)	$R_{max}$ (a <sub>0</sub> ) (E<)
0,2-30	0,2	5	-1	150	5	47
30-50	0,2	5	-1	25		
50-100	0,2	7	-1	10		
100-200	0,5	7	-1	10		
200-300	0,5	8	-1	5		
300-500	1	9	-1	5	4	30
500-800	1	12	-1	5		
800-900	5	12	-1	5		
900-1200	25	14	-1	5		
1200-3000	100	17	-1	5	4	20

Dans la figure 6.8 nous avons représenté la variation des sections efficaces de la

déexcitation de HCl par collision avec He pour différentes transitions en fonction de l'énergie cinétique en utilisant les surfaces CCSD(T)/CBS et CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ. D'après la figure 6.8, on note la présence de plusieurs oscillations notamment à basses énergies qui sont dues à deux types de résonances, les résonances de formes et de Feshbach :

- Les résonances de formes sont dues principalement au piégeage de l'atome He dans le puits de potentiel favorisant la formation d'un quasi-complexe HCl-He. Ces résonances sont étalées sur une gamme d'énergie cinétique de l'ordre de  $30 \text{ cm}^{-1}$ , même ordre de grandeur que la profondeur de notre puits de potentiel global.
- Les résonances de Feshbach sont dues principalement au couplage entre un canal ouvert et un canal fermé. Ces résonances apparaissent juste après les seuils d'ouverture d'une nouvelle voie initialement fermée, i.e., elles sont liées à une excitation d'état de rotation fermé (inaccessible classiquement). Ces résonances disparaissent à haute énergie.

D'après cette figure, on note un très bon accord entre les sections efficaces calculées à partir de la surface CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ et celle calculées en utilisant la surface CCSD(T)/CBS. A titre d'illustration, les formes transversales générales et l'ordre de grandeur sont tout à fait similaires et les positions des résonances sont également bien reproduites. Pour les énergies inférieures à  $200\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$ , on note un faible écart (moins de 5%) entre les sections efficaces calculées par les surfaces CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ et CCSD(T)/CBS, tandis qu'elles coïncident pour les énergies les plus élevées. Ceci est dû à un bon accord entre les deux SEPs qui se reflète dans les développements  $V_\lambda(R)$  représentés dans la figure 6.5.

### 6.3.4 Sections efficaces de l'élargissement des raies spectrales

Les collisions élastiques ou inélastiques provoquent un élargissement des raies d'absorption. Les sections efficaces correspondantes sont appelées sections efficaces de l'élargissement par pression. Dans une deuxième illustration de l'effet de l'exactitude des surfaces d'interaction sur les calculs de dynamique, nous traitons l'élargissement

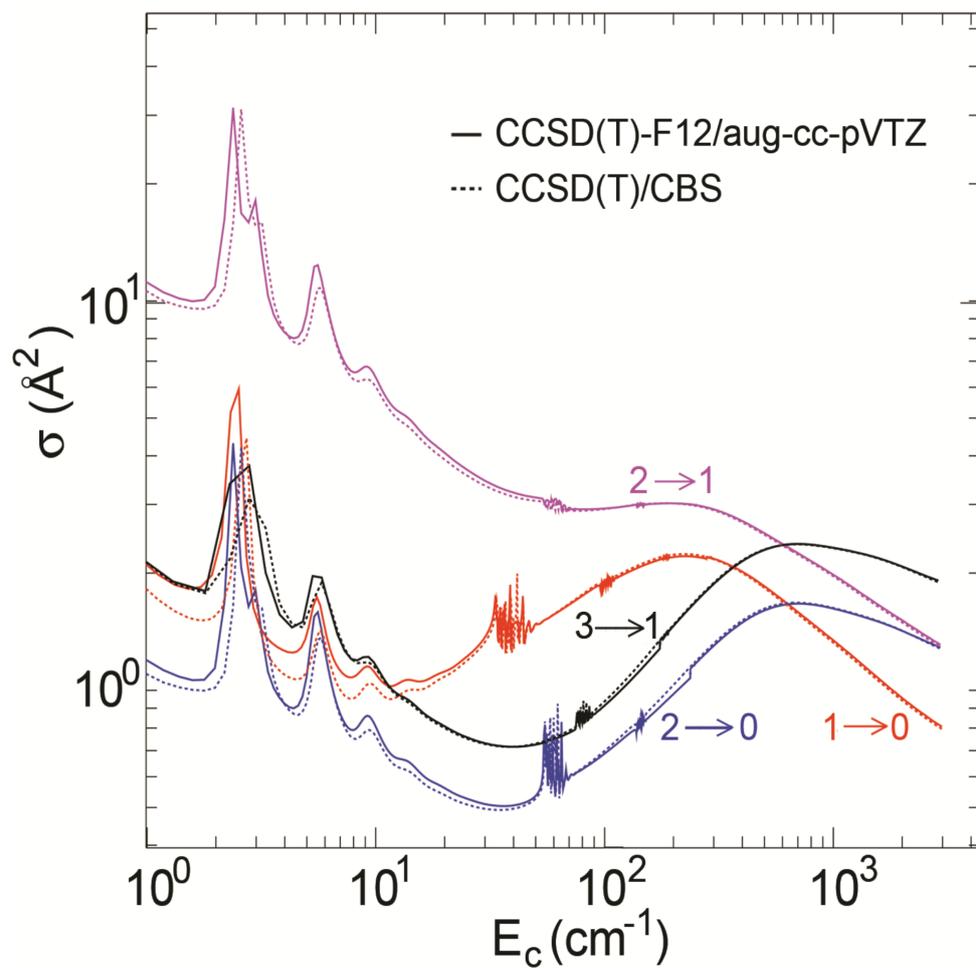


FIGURE 6.8 – Sections efficaces totales de la désexcitation de la molécule HCl par collision avec He pour quelques transitions en fonction de l'énergie cinétique

des raies spectrales par pression des molécules HCl et DCl par collision avec He. Ces grandeurs ont été établies à partir des éléments de la matrice S du calcul de diffusion close coupling [143, 144]. Ces données sont importantes pour les applications astrophysiques et atmosphériques.

TABLE 6.5 – Comparaison entre les sections efficaces théoriques et expérimentales de l’élargissement des raies de la molécule HCl par He à 300 K.

j-j'	CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ	CCSD(T)/CBS	Théorie <sup>a</sup>	Expérience <sup>b,c,d</sup>
0-1	9,618	9,624	9,8	13,2
1-2	8,464	8,451	9,4	
2-3	8,099	8,095	9,5	
3-4	7,791	7,822	...	8,6

<sup>a</sup> Ref [107].

<sup>b</sup> Ref [145].

<sup>c</sup> Sections efficaces de l’élargissement des raies calculées pour les transitions j=0-1,  $F=\frac{3}{2}-\frac{5}{2}$ .

<sup>d</sup> Incertitude absolue et relatives estimées à 10% et 5% respectivement.

Nous présentons dans les tableaux 6.5 et 6.6, les sections efficaces de l’élargissement de HCl et DCl par He à 300 K pour certaines transitions. La surface de potentiel de l’isotope DCl a été obtenue par le déplacement du centre de masse de la surface du système HCl-He et par la suite le calcul de dynamique a été fait en se basant sur la nouvelle surface et en changeant la structure rotationnelle de la molécule HCl par celle de son isotope DCl (cf. traitement fait pour  $^{12}\text{CF}^+$  et  $^{13}\text{CF}^+$  dans le cinquième chapitre). Nous listons aussi les anciens résultats théoriques et expérimentaux [113, 107, 145]. Encore une fois, un très bon accord est observé entre les résultats obtenus à l’aide des surfaces CCSD (T)/CBS et CCSD (T)-F12/aug-cc-pVTZ. Cela confirme l’exactitude de l’approche CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ. Le tableau 6.5 montre aussi que nos résultats pour le système HCl-He qui s’accordent avec les données théoriques de Neufeld & Green [107], diffèrent significativement des résultats expérimentaux. Le bon accord entre les données théoriques précédent et actuels n’est pas surprenant puisque à 300 K, les sections efficaces sont moins sensibles

à la qualité de la surface. Le léger désaccord des mesures antérieures de Giraud et al. [145] avec la théorie, que nous confirmons encore une fois par les présents calculs, est discutable. Lorsque l'on considère l'incertitude absolue (estimée à 10%) et l'incertitude relative (estimée à 5%), les deux ensembles de données correspondent mieux. Des conclusions similaires peuvent être tirées lorsque nous comparons nos données

TABLE 6.6 – Comparaison entre les sections efficaces théoriques et expérimentales de l'élargissement des raies de la molécule DCl par He à 300 K.

j-j'	CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ	Théorie <sup>a</sup>	Expérience <sup>a</sup>
0-1	11,339	9,11	9,36

<sup>a</sup> Ref [113].

pour le système DCl-He avec celles des travaux antérieurs. Afin de confirmer ces interprétations, de nouvelles études expérimentales sont nécessaires. Pour les calculs des sections efficaces de l'élargissement par pression à basses énergies de collision, nous recommandons l'utilisation de nos surfaces nouvellement calculées (soit CCSD(T)/CBS ou CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ).

### 6.3.5 Taux de collision

Nous avons calculé les taux de la désexcitation de la molécule HCl par collision avec l'atome He, en intégrant les sections efficaces de la désexcitation rotationnelle calculées avec la méthode close coupling par une distribution de Maxwell-Boltzmann de vitesse de particules pour des températures allant de 10 à 300 K.

Dans la figure 6.9, nous avons représenté les taux de collision calculés en utilisant les deux surfaces CCSD(T)/CBS et CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ en fonction de la température pour différentes transitions. Il n'existe pas de différences significatives entre les deux ensembles de résultats, ce qui reflète l'accord vu dans les sections efficaces. Nous montrons également sur la figure 6.9, la variation en fonction de la température cinétique des taux de collision de Neufeld et al. [107] en utilisant la SEP de Willey et al. [113] qui s'accorde raisonnablement avec celle calculée au

niveau CCSD (T)/CBS (voir tableau 6.1). Néanmoins, il existe des différences importantes entre les résultats de Neufeld & Green [107] et ceux obtenus actuellement en utilisant les surfaces CCSD (T)/CBS et CCSD (T)-F12/aug-cc-pVTZ , qui révèlent la grande sensibilité des calculs dynamiques à la qualité de la surface. Une telle différence est suffisamment grande pour invalider l'utilisation des surfaces calculées précédemment pour la déduction des potentiels d'interaction collisionnel des systèmes bimoléculaires et plus généralement pour les clusters. Une SEP bien précise est nécessaire pour fournir des données dynamiques précises pour la modélisation expérimentale ou astrophysique.

## 6.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes concentrés sur l'étude de l'excitation rotationnelle de la molécule HCl dans son état électronique fondamental ( $X^1\Sigma^+$ ) par collision avec l'atome He, en utilisant une approche quantique incluant le calcul du potentiel d'interaction du complexe collisionnel HCl-He. Nous avons commencé par calculer la SEP d'interaction en utilisant différentes approches : CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ, CCSD(T)-F12/VDZ-F12, CCSD(T)-F12/VTZ-F12 et CCSD(T)/CBS. Nous avons également comparé nos résultats avec ceux de la littérature. Nous avons montré que l'utilisation des méthodes explicitement corrélées permet de mieux tenir compte de la corrélation électronique.

Afin d'évaluer l'impact de la précision de la surface de potentiel calculée sur les résultats de dynamique collisionnel, nous avons étudié la désexcitation rotationnelle de la molécule HCl par collision avec He. Nous avons utilisé la surface de potentiel explicitement corrélée et celle issue de l'extrapolation CBS prise comme référence pour calculer les sections efficaces de collision pour des niveaux rotationnels inférieurs à  $j=12$  et des énergies de collision allant jusqu'à  $3000\text{ cm}^{-1}$ . On montre que les sections efficaces obtenues à partir des deux surfaces de potentiel s'accordent bien au niveau des amplitudes ainsi que les positions en énergie des résonances. Nous avons, également, confirmé la performance de la surface explicitement corrélée par le calcul des sections efficaces de l'élargissement des raies par pression des systèmes

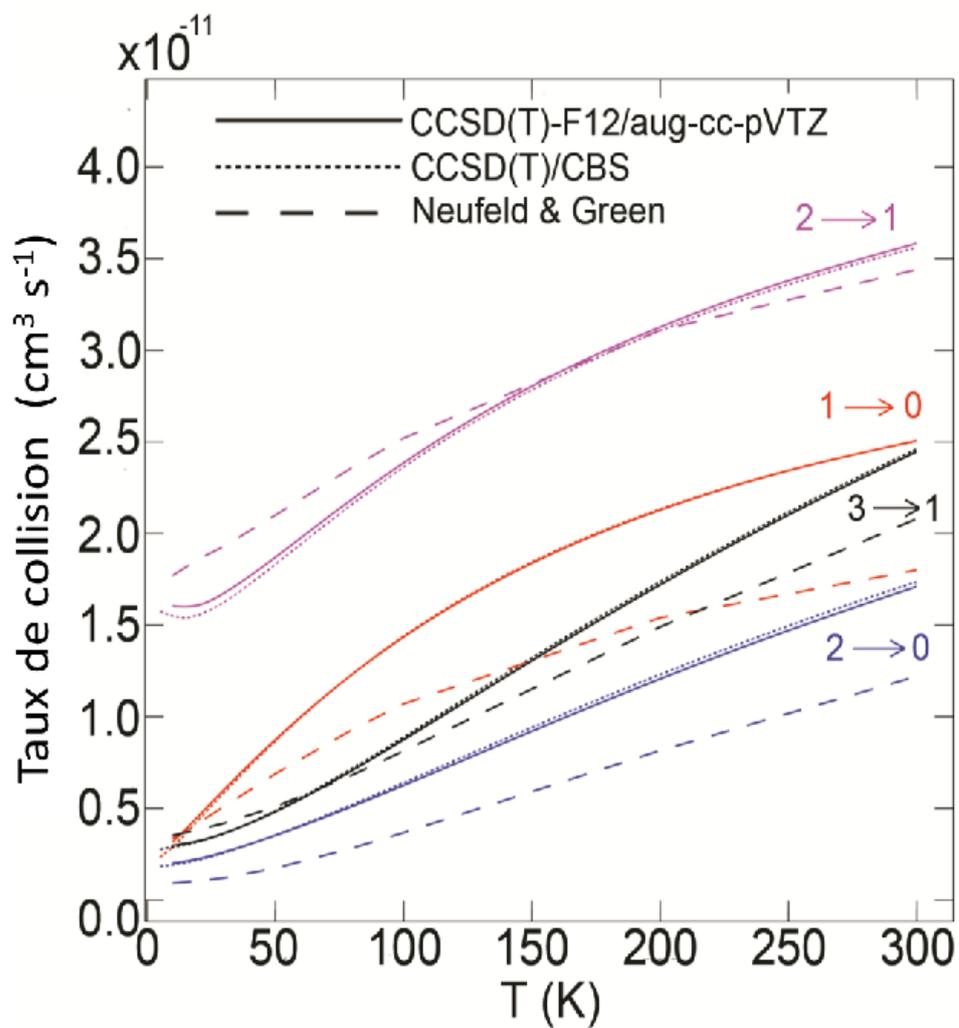


FIGURE 6.9 – Comparaison entre nos taux de la désexcitation de HCl par collision avec He avec ceux de Neufeld et al. [107] pour différentes transitions en fonction de la température cinétique

HCl-He et DCI-He. Ensuite, nous avons calculé les taux de collision en moyennant les sections efficaces générées à partir des deux surfaces choisies sur une distribution de Boltzmann des vitesses des particules pour des températures allant jusqu'à 300 K. Une autre fois, un bon accord est trouvé entre les deux résultats en comparaison avec celle de Neufeld & Green [107]. Les résultats présentés dans ce chapitre témoignent de la qualité de la surface de potentiel explicitement corrélée et sa performance pour des calculs de dynamique collisionnel. Par conséquent, l'application de la méthode CCSD(T)-F12 est fortement recommandée pour tous les futurs calculs des SEPs qui mènent à la génération des taux de collision entre les complexes moléculaires astrophysique et atmosphérique.

Ces méthodes ont été utilisées avec succès pour la détermination des énergies des réactions, des structures d'équilibre, des propriétés spectroscopiques [10, 11, 13] ainsi que pour la génération des SEPs multidimensionnelles pour des raisons spectroscopiques au-delà de l'approximation harmonique [14]. Actuellement, nous montrons que la méthode CCSD (T)-F12 associée à la base aug-cc-pVTZ est largement suffisante pour la génération d'une surface de potentiel fortement corrélée qui dépasse la précision de celle calculée au niveau CCSD(T)/CBS prise souvent comme référence. L'utilisation de la méthode explicitement corrélée nouvellement développée permet, aussi, d'avoir un bon compromis entre le coût de calcul et la précision recherchée. Enfin, les approches de chimie quantique explicitement corrélées peuvent être utilisées avec confiance pour l'interprétation des expériences traitant des super-systèmes moléculaires tels que les clusters.

# Chapitre 7

## Etude du dimère de CO<sub>2</sub>

### 7.1 Introduction

Depuis la découverte du dimère de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> en 1966 par Leckenby & Robbins [146], plusieurs études expérimentales ont été faites sur ce composé dans le but de comprendre ses propriétés et de déterminer sa structure.

L'importance du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) provient de son intérêt allant de son utilisation dans la chimie industrielle comme un fluide supercritique utilisé dans les processus d'extraction jusqu'à son grand impact sur l'environnement comme un gaz à effet de serre et de son rôle fondamental dans la physique et la chimie planétaire. Par conséquent, la compréhension de la stabilité de la molécule de CO<sub>2</sub> constitue un enjeu majeur puisque ses propriétés thermodynamiques, chimiques et physiques, à des conditions extrêmes de température (e.g. au-dessus de 2000 K, à l'intérieur des planètes) et de pression (plus que 50 GPa) restent peu connues. L'étude de la stabilité de CO<sub>2</sub> moléculaire à hautes températures (HT) et pressions (HP) est donc très importante pour comprendre les interactions intermoléculaires et la nature des liaisons chimiques.

Plusieurs études expérimentales, ont été effectuées dans le but de comprendre les interactions moléculaires responsables de la stabilité de CO<sub>2</sub> moléculaire. Les premières expériences étant dans l'infrarouge [147, 148], les études moléculaires de déviation des faisceaux [149, 150, 151] ainsi que la spectroscopie dans des matrices de

gaz rare<sup>1</sup> [152, 153] ont fourni des résultats contradictoires quant à la configuration d'équilibre du dimère de CO<sub>2</sub> suggérant soit une structure légèrement polaire en forme de T de symétrie C<sub>2v</sub> soit une autre non polaire ayant la structure parallèle glissée de symétrie C<sub>2h</sub>. Ce débat a été plus tard cloturé définitivement en faveur de la structure parallèle glissée par une étude à haute résolution dans l'infrarouge (0,05 cm<sup>-1</sup>)<sup>2</sup> [154, 155, 156] et des études Raman [157]. Ces dernières expériences ont permis d'observer les différentes espèces qui peuvent exister au sein du liquide dans des conditions similaires auxquelles la polymérisation en phase condensée peut se produire. Ces études constituent un outil pour comprendre les précurseurs éventuels de la réaction qui peuvent jouer un rôle important dans la formation de CO<sub>2</sub> solide dans les conditions extrêmes de pressions et de températures.

L'étude des interactions moléculaires de CO<sub>2</sub> a été faite dans ses différentes phases. Il y a quelques années, Tassone et al. [158] ont effectué les premières simulations de dynamique moléculaire de CO<sub>2</sub>, en phase liquide, pour des températures et pressions allant jusqu'à 4000 K et 5 GPa respectivement. Ils ont montré que la chimie et la physique du CO<sub>2</sub> liquide à des températures et pressions élevées conduit à des résultats surprenants : les dimères de CO<sub>2</sub> métastables apparaissent à courte durée à des températures élevées mais à des durées plus longues après un refroidissement. Expérimentalement, des changements importants dans les propriétés physiques du liquide serait suivis de la dimérisation des molécules de CO<sub>2</sub>. Le dimère présente une activité Raman à haute fréquence (environ 2300 cm<sup>-1</sup> à 50 GPa). Tandis que les formes moléculaires et non-moléculaires ne montrent plus cet effet et donc l'identification du dimère devrait être possible. Les rapports d'activité Raman dans des échantillons trempés de haute température [159] peuvent être donc une preuve de l'existence du dimère. Ces dimères représentent un intermédiaire indésirable dans le chemin vers le CO<sub>2</sub> solide.

---

1. Les fréquences du spectre d'absorption dans l'infrarouge de CO<sub>2</sub> piégé dans des matrices de gaz rares Ar, Kr et Xe sont données respectivement en cm<sup>-1</sup> par 2346,5 , 2342,5 et 2336.

2. La résolution du spectre de rotation du dimère de CO<sub>2</sub> a été obtenue dans la région  $\nu_3$  (2349,14 cm<sup>-1</sup>) de la vibration du monomère de CO<sub>2</sub> par spectroscopie d'absorption à diode laser d'un faisceau moléculaire pulsé.

En phase solide, le  $\text{CO}_2$  moléculaire a été prédit de se transformer en solides étendus de quartz-covalent à des pressions modérément élevées (environ 50 GPa).

Plusieurs débats [160, 161, 162, 163, 164] concernent la structure réelle de cette phase à haute pression. Des expériences antérieures suggèrent que la transition du  $\text{CO}_2$  moléculaire aux phases prolongées pourrait être plus complexe qu'initialement prévu [163, 164, 165, 166, 167, 159].

Tajima et al. [168] ont réussi à prédire la structure cristalline de  $\text{CO}_2$  à hautes et basses pressions en utilisant le programme MDCP (en anglais Molecular Dynamics for Crystal Packing) récemment développé par l'introduction d'une fonction énergie potentielle calculée au niveau MP2 avec la base 6-31 G (d).

D'autre part, le  $\text{CO}_2$  peut se trouver dans un état supercritique, où il possède des propriétés comprises entre celles d'un fluide à l'état gazeux et d'autres à l'état liquide. Ces propriétés peuvent être modulées en changeant quelques paramètres extérieurs (température et pression). Le  $\text{CO}_2$  supercritique est potentiellement important dans de nombreux domaines d'activités. Il peut remplacer les traitements utilisant un liquide à caractère apolaire comme les hydrocarbures et des solvants halogénés. Les applications les plus courantes sont l'extraction, le fractionnement de déposition, l'imprégnation, etc. appliquées dans les domaines de l'agroalimentaire, pharmacie, chimie, biochimie, matériaux, etc.

Durant les 20 dernières années, plusieurs études se sont concentrées sur les interactions intermoléculaires de  $\text{CO}_2$  en se basant sur le calcul des SEPs. Le problème peut être abordé en utilisant les données expérimentales, mais l'inconvénient est que celles-ci sont généralement insuffisantes notamment si on veut décrire l'anisotropie d'un potentiel donné. Dans ce cas, la chimie quantique représente une bonne alternative en mettant à disposition plusieurs méthodes qui peuvent donner des informations détaillées sur l'énergie d'interaction (principalement si les molécules sont simples de type diatomiques ou triatomiques). Comme la molécule de  $\text{CO}_2$  est linéaire et modérément de moyenne taille, elle est donc adaptée pour effectuer des calculs ab initio très précis. Par conséquent, plusieurs études théoriques ont été réalisées sur le dimère de  $\text{CO}_2$  en utilisant diverses théories. Les premiers calculs quantiques

ont déterminé la structure la plus stable du dimère de  $\text{CO}_2$  [169, 170, 171, 172]. Bone & Handy [173] et Eggenberger et al. [174] ont effectué des calculs au niveau MBPT2 avec des bases de type 6-31 G\*, DZP et TZ2P en tenant compte de la correction de la BSSE et ils ont reporté que la structure la plus stable est la parallèle glissée dont le puits de potentiel est  $20\text{-}30 \text{ cm}^{-1}$  plus profond que celui de la forme en T. Ils ont également calculé les fréquences vibrationnelles du dimère au niveau MP2/5s4p2d et ils ont trouvé que la structure en forme de T admet des fréquences négatives donc elle correspond à un état de transition.

L'effet de la correction de la BSSE est aussi discuté en montrant son importance dans la détermination de la structure la plus stable. En effet, la correction de type contreponds change parfois, considérablement la forme de la SEP. En 1996, Tsuzuki et al. [175] ont publié une SEP complète pour le dimère de  $\text{CO}_2$  résultant des calculs supermoléculaires au niveau MBPT2 en utilisant la base 6-311 + G (2 df) dont la BSSE a été corrigée. Cette surface inclut 40 coordonnées radiales mais seulement 4 configurations angulaires. Le potentiel a été ajusté en utilisant la formule site-site avec des termes de répulsion en exponentiel et de dispersion en  $r_{ij}^{-6}$ . Les termes électrostatiques sont calculés à partir de la représentation de 3 charges ponctuelles dans chaque monomère. Cet ajustement analytique a été employé dans la simulation des états liquide et fluide supercritiques. Certaines grandeurs ont été reproduites avec une erreur de quelques pour cent telles que le volume molaire, la chaleur d'évaporation et la structure cristalline (paramètres de maille, fréquences vibrationnelles, etc.). Tandis que la pression et les taux d'autodiffusion du fluide supercritique dévient des valeurs expérimentales par 3%-20%. Ceci peut être due à une surestimation de la partie attractive du potentiel d'interaction. Comme les différentes orientations de dimère de  $\text{CO}_2$  calculées par Tsuzuki et al. n'étaient pas suffisantes pour donner une description appropriée de l'anisotropie de la SEP, Welker et al. [176] ont calculé 226 points couvrant beaucoup plus de configurations angulaires du dimère en utilisant l'approche supermoléculaire au niveau MP2 connectée avec la base [5s4p2d] dont l'erreur BSSE a été corrigée par la correction de type contreponds. La représentation analytique de ce potentiel est censée fournir une bonne description de l'anisotropie

du potentiel. Cependant, la base utilisée [5s4p2d] manque de fonctions de polarisation. Elle était responsable d'une grave sous-estimation de la profondeur de puits de potentiel. Par conséquent, le second coefficient du viriel n'était pas en bon accord avec les résultats expérimentaux. Tsuzuki et al. [177] ont repris, en 1998, la totalité du calcul de surface en utilisant une base plus étendue de type [8s6p4d1f] et ils ont trouvé également un désaccord pour le second coefficient du viriel avec l'expérience. Un an plus tard, Bukowski et al. [178] ont publié un potentiel intermoléculaire du dimère de  $\text{CO}_2$  en utilisant la théorie SAPT qui peut être comparée avec le niveau MP2 en ce qui concerne la précision mais qui possède des avantages en plus. Ces auteurs ont utilisé une base élargie de type [5s3p2d1f] et une grille de 220 points pour ajuster deux représentations analytiques de la surface : une expansion sphérique et une formule simple de type site-site. Leur surface s'avère sensiblement plus profonde que celles calculées ab initio précédemment et existant dans la littérature. Le minimum absolu a été trouvé pour la structure parallèle glissée à une énergie de  $484 \text{ cm}^{-1}$  tandis que celui de la forme en T a été trouvé à  $412 \text{ cm}^{-1}$ . La qualité de ce potentiel a été testée par le calcul des valeurs de second coefficient du viriel qui sont en bon accord avec les données expérimentales sur une large gamme de températures.

En 2000, Bock et al. [179] ont calculé une SEP 4D pour le dimère de  $\text{CO}_2$  en utilisant l'approche supermoléculaire au niveau MP2 incluant la correction contrepoids et appliquée à différentes bases systématiquement étendues jusqu'à [5s4p3d2f1g]. Ils ont, également, extrapolé la base vers la limite (CBS). La qualité de ce potentiel a été testée encore une fois par le calcul du second coefficient du viriel sur une large gamme de températures et comparé avec les résultats publiés précédemment. Leur résultats confirment la stabilité de la structure parallèle glissée en faveur de la forme de T.

Récemment, Bartolomei et al. [180] ont calculé une SEP pour le système  $\text{CO}_2\text{-CO}_2$  sur la base d'une formulation semi-empirique complète y compris la dépendance de l'interaction à l'excitation vibrationnelle des partenaires de collision (i.e.  $\text{CO}_2+\text{CO}_2$ ). La validité de cette SEP a été vérifiée non seulement parce qu'elle est systémati-

quement soutenue par des données ab initio et expérimentales, mais aussi parce qu'elle représente directement la modification de la polarisabilité de la liaison et de la distribution de charge qui sont les quantités de base affectant l'interaction intermoléculaire. Cette SEP a été ensuite introduite pour mener une étude préliminaire des processus de collision inélastiques  $\text{CO}_2+\text{CO}_2$  en utilisant la méthode QCT ( i.e. en anglais quasi-classical trajectory).

## 7.2 Etude de l'interaction du dimère de $\text{CO}_2$

Plusieurs travaux théoriques antérieurs ont abordé l'étude de l'interaction du dimère de  $\text{CO}_2$  par le calcul des SEPs à différents niveaux de la théorie. Ces travaux ont montré que la forme de la SEP, la nature des extrema (que ce soit des minima ou des états de transition) et la profondeur des puits de potentiel correspondants, dépendent de la méthode de calcul utilisée. En effet, les méthodes semi-empiriques présentent une mauvaise description de l'anisotropie de la SEP. Les méthodes ab initio peuvent, toutefois, corriger une telle insuffisance et fournir une description appropriée (à la fois quantitative et qualitative) de la forme de la SEP du système étudié. Autres que les études expérimentales présentées ci-dessus, des études antérieures traitant le système  $\text{CO}_2\text{-CO}_2$  consistaient à déterminer sa structure la plus stable. Ils ont prouvé l'importance de l'inclusion des ensembles de bases diffuses, de la corrélation électronique et de la correction BSSE afin d'étudier les interactions de type vdW au sein du dimère.

### 7.2.1 Système de coordonnées

Nous avons traité le monomère de dioxyde de carbone comme un rotateur rigide linéaire afin de réduire le nombre de degré de liberté et ainsi diminuer le coût de calcul des calculs ab initio. Sous cette hypothèse de rotateur rigide, l'énergie potentielle intermoléculaire du dimère de  $\text{CO}_2$  dépend de 4 variables indépendantes : une distance et 3 variables angulaires. Dans la figure 7.1, nous avons représenté le système de coordonnées de dimère de  $\text{CO}_2$  que nous avons utilisé.  $R$  est la distance

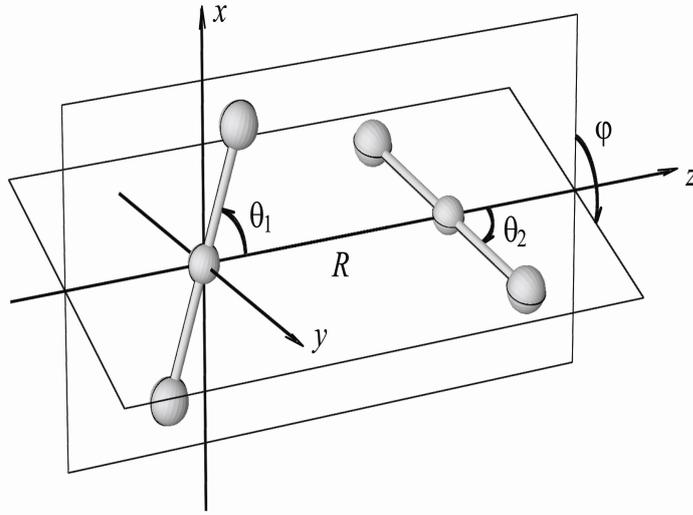


FIGURE 7.1 – Système de coordonnées du dimère de  $\text{CO}_2$ .

entre les centres de masses des deux monomères de  $\text{CO}_2$  dirigée suivant l'axe  $z$ .  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont les angles que font l'axe du premier et du deuxième monomère de  $\text{CO}_2$  respectivement avec la droite qui lie les deux centres de masses.  $\varphi$  est l'angle dièdre entre les deux plans contenant chacun le monomère de  $\text{CO}_2$ . Par conséquent, l'orientation du premier monomère de  $\text{CO}_2$  est définie par l'angle  $\theta_1$  alors que celle du deuxième monomère est définie par les angles  $\theta_2$  et  $\varphi$ . La longueur de la liaison Carbone-Oxygène ( $r_{CO}$ ) dans le monomère est maintenue fixe à  $2,195 a_0$  pour tout le calcul. Elle correspond à la valeur expérimentale [181]. Les deux molécules de  $\text{CO}_2$  isolées appartiennent au groupe  $D_{\infty h}$ .

### 7.2.2 Propriétés de symétrie

Dans le cas présent, une variation des paramètres  $(\theta_1, \theta_2, \varphi)$  entre  $0$  et  $\pi$  est suffisante pour caractériser complètement toutes les orientations relatives possibles des deux monomères considérés comme des rotateurs rigides linéaires. Cependant, en raison des propriétés particulières du système en cours de discussion (deux monomères identiques et possédant un centre de symétrie), plusieurs relations de symétrie

peuvent être appliquées pour réduire le nombre de points de la grille utilisée dans le calcul ab initio. Pour deux monomères identiques de symétrie  $D_{\infty h}$ , le potentiel  $V(R, \theta_1, \theta_2, \varphi)$  possède les propriétés de symétrie suivantes :

$$V(R, \theta_1, \theta_2, \varphi) = V(R, \theta_1, \theta_2, -\varphi) \quad (7.1)$$

$$V(R, \theta_1, \theta_2, \varphi) = V(R, \pi - \theta_2, \pi - \theta_1, \varphi) \quad (7.2)$$

$$V(R, \theta_1, \theta_2, \varphi) = V(R, \pi - \theta_1, \theta_2, \pi - \varphi) \quad (7.3)$$

$$V(R, \theta_1, \theta_2, \varphi) = V(R, \theta_1, \pi - \theta_2, \pi - \varphi) \quad (7.4)$$

La première relation de symétrie résulte de l'invariance du potentiel par réflexion dans tout plan contenant l'axe  $z$ . La seconde relation est une conséquence du fait que les deux monomères sont identiques. La troisième (la quatrième) relation se manifeste lorsque le premier (le deuxième) monomère possède la symétrie  $D_{\infty h}$ .

La conséquence directe de la linéarité de ces deux molécules est que pour tout angles  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  et  $\varphi$  on a :

$$V(R, \theta_1, 0, \varphi) = V(R, \theta_1, 0, 0) \quad (7.5)$$

$$V(R, 0, \theta_2, \varphi) = V(R, 0, \theta_2, 0) \quad (7.6)$$

Par conséquent, on obtient la relation  $V(R, \theta_1, \theta_2, \varphi) = V(R, \pi - \theta_1, \pi - \theta_2, \varphi)$  qui se manifeste pour toutes paires de molécules de symétrie  $D_{\infty h}$  (pas nécessairement identiques). A partir des relations 7.3, 7.4 et 7.4, on peut déduire que  $V(R, \theta_1, \theta_2, \varphi) = V(R, \theta_2, \theta_1, \varphi)$ , alors que les relations 7.4, 7.4 et 7.6 impliquent que :

$$V(R, \theta_1, 0, \varphi) = V(R, \pi - \theta_1, 0, 0) \quad (7.7)$$

$$V(R, 0, \theta_2, \varphi) = V(R, 0, \pi - \theta_2, 0) \quad (7.8)$$

Toutes les propriétés de symétrie ci-dessus permettent une réduction considérable du nombre de points de la grille à générer pour les calculs ab initio.

### 7.2.3 Spectroscopie vibrationnelle du dimère de $\text{CO}_2$

Le dimère de  $\text{CO}_2$  possède 4 modes normaux de vibration intermonomères :

$$\Gamma_{vib} = 2A_g + A_u + B_u$$

Ces 4 modes de vibrations sont représentées dans la figure 7.2. Ils correspondent respectivement à l'élongation symétrique ( $A_g$ ), le pliage dans le plan ( $A_g$ ), la torsion hors du plan ( $A_u$ ) et le pliage antisymétrique dans le plan ( $B_u$ ).

Chen & Light [182] ont présenté une analyse approfondie de la symétrie et des modes de vibration du dimère de  $\text{CO}_2$ . La symétrie de permutation-inversion du dimère peut être caractérisée en utilisant le groupe de symétrie  $G_{16}$  [183, 184, 185, 186]. Ce groupe possède 8 représentations non dégénérées ( $A_1^\pm, A_2^\pm, B_1^\pm, B_2^\pm$ ) et 2 représentations doublement dégénérées ( $E_1^\pm$ ). Si le dimère de  $\text{CO}_2$  n'avait pas de symétrie d'espace, il y aurait 16 conformations isoénergétiques. Mais puisque plusieurs études expérimentales et théoriques ont montré que sa configuration d'équilibre est de symétrie  $C_{2h}$ , il n'y a que 4 structures pour  $(\text{CO}_2)_2$ . La correspondance entre la représentation irréductible du groupe  $C_{2h}$  et celle du groupe  $G_{16}$  est déduite à partir des relations suivantes :

$$\Gamma_{A_g} = A_1^+ \oplus B_2^+ \oplus E^+$$

$$\Gamma_{A_u} = A_1^- \oplus B_2^- \oplus E^-$$

$$\Gamma_{B_g} = A_2^- \oplus B_1^- \oplus E^-$$

$$\Gamma_{B_u} = A_2^+ \oplus B_1^+ \oplus E^+$$

On peut voir que chaque état rovibrationnel sera divisé en 4 sous-niveaux selon sa symétrie dans le groupe de symétrie  $C_{2h}$ . Le niveau vibrationnel fondamental avec  $j=0$  est de symétrie  $A_g$  et peut être représenté par une somme directe des représentations irréductibles du groupe  $G_{16}$  par  $A_1^+, B_2^+$  et  $E^+$ .

#### 7.2.4 Etude du dimère de $\text{CO}_2$ pour des configurations particulières

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que l'approche clusters couplés explicitement corrélée, récemment mise en œuvre, en connexion avec une base de qualité aug-cc-pVTZ est recommandée pour la génération des SEPs multidimensionnelles pour l'études de dynamique collisionnelle [134, 187]. Une surface de haute précision du dimère de  $\text{CO}_2$  calculée avec un coût de calcul relativement réduit peut

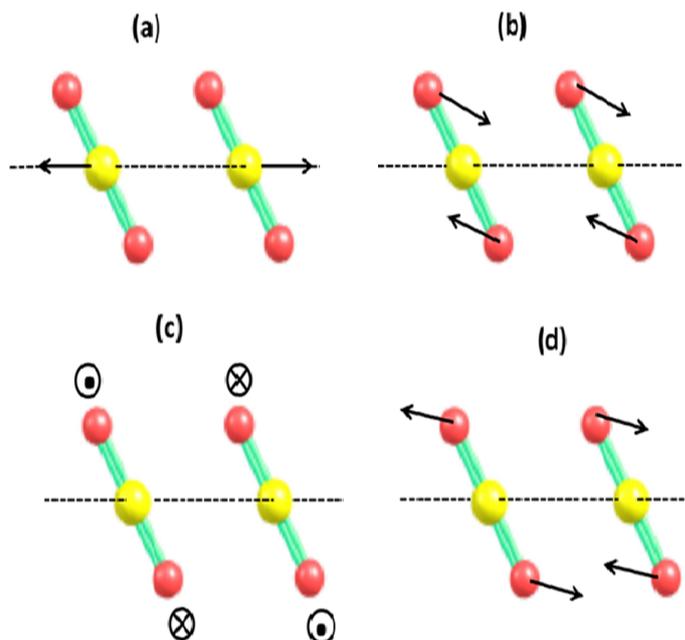


FIGURE 7.2 – Modes de vibration intermonomères du dimère de CO<sub>2</sub>.

être incorporée, par exemple, dans la simulation de la dynamique moléculaire du diagramme de CO<sub>2</sub> à HT et HP ou encore dans la capture et la séquestration du CO<sub>2</sub> dans les structures organométalliques poreuses (en anglais Metal Organic Framework, MOF).

Dans ce qui suit, nous profitons de l'avantage de l'approche CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ pour la génération d'une surface de potentiel 4D du dimère de CO<sub>2</sub>. Tous les calculs ab initio de la SEP ont été réalisés en utilisant le code MOLPRO 2010 [12].

Après avoir défini le système de coordonnées mis en jeu dans la description de l'interaction au sein du dimère de dioxyde de carbone ainsi que les propriétés de symétrie relatives, nous pouvons procéder au calcul de la SEP. En effet, cette surface a été générée en utilisant la méthode explicitement corrélée CCSD(T)-F12 en connection avec la base aug-cc-pVTZ en tenant compte de l'erreur BSSE et en se basant sur l'approche supermoléculaire de Boys & Bernaldi :

$$V(R, \theta_1, \theta_2, \varphi) = E_{CO_2-CO_2}(R, \theta_1, \theta_2, \varphi) - E_{CO_2}(R, \theta_1, \theta_2, \varphi) - E_{CO_2}(R, \theta_1, \theta_2, \varphi)$$

Les énergies du complexe et des deux fragments séparés étant calculées dans la base

totale du complexe.

La méthode de calcul prise comme référence pour les systèmes monoconfigurationnels à couches fermées est la méthode CCSD(T) standard avec la technique d'extrapolation CBS. L'inconvénient est que le coût de calcul d'un tel calcul est exorbitant dans le cas du dimère de CO<sub>2</sub>. Ainsi, on doit choisir une méthode de calcul appropriée pour avoir un temps de calcul raisonnable. Donc, nous avons effectué des calculs ab initio en utilisant la méthode CCSD(T) avec des bases de taille aug-cc-pVXZ (X=D, T, Q). Ensuite, les énergies ont été extrapolées à la limite CBS en utilisant le schéma d'extrapolation décrit précédemment. D'autre part, afin d'obtenir un bon compromis entre le coût computationnel et la précision des calculs nous devons suivre une bonne méthodologie [134]. Par conséquent, l'approche explicitement corrélée CCSD(T)-F12 [11] est l'une des méthodologies les plus performantes pour ce type de problème. Nous avons, donc, choisi de décrire les atomes d'oxygène et de carbone par la base aug-cc-pVTZ en utilisant la base auxiliaire correspondante et des fonctions de densité d'ajustement (en anglais Density fitting functions) [189, 188] (i.e. l'ensemble des bases par défaut CABS (OptRI) de Peterson implémentée dans le code MOLPRO).

Dans la figure 7.4, nous avons représenté une coupe unidimensionnelle de la SEP du système CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> en fonction de la distance intermoléculaire R pour les configurations linéaires (0,0,0) (tracé supérieur) et parallèle glissée (60,60,0) (tracé inférieur) présentées dans la figure 7.3. Ces coupes sont calculées aux niveaux CCSD(T)/aug-cc-pVXZ (X=D, T, Q), CCSD(T)/CBS, CCSD(T)-F12(a,b)/aug-cc-pVTZ et MP2/aug-cc-pVQZ. L'approche CCSD(T)/CBS est prise comme référence pour la comparaison avec les autres méthodes. On a représenté aussi les résultats des calculs SAPT de Bukowski et al. [178]. Une comparaison des coupes de potentiel relatives aux approches CCSD(T)/aug-cc-pVXZ (X=D, T, Q) montre clairement que la profondeur du puits de potentiel dépend fortement du choix de la base. En effet, plus la taille de la base est large (i.e. plus le nombre cardinal X augmente) plus le potentiel est profond. Le puits de potentiel relatif à un calcul CCSD(T)/aug-cc-pVDZ est situé au-dessus de l'asymptote de dissociation. Cette mauvaise description est considéra-

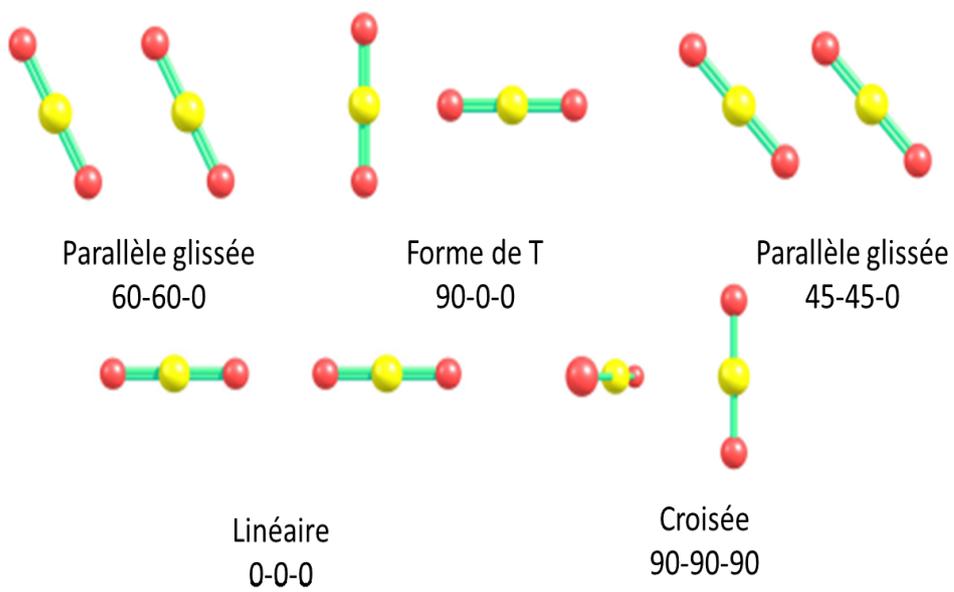


FIGURE 7.3 – Structures de quelques configurations d'interaction du dimère de  $\text{CO}_2$ .

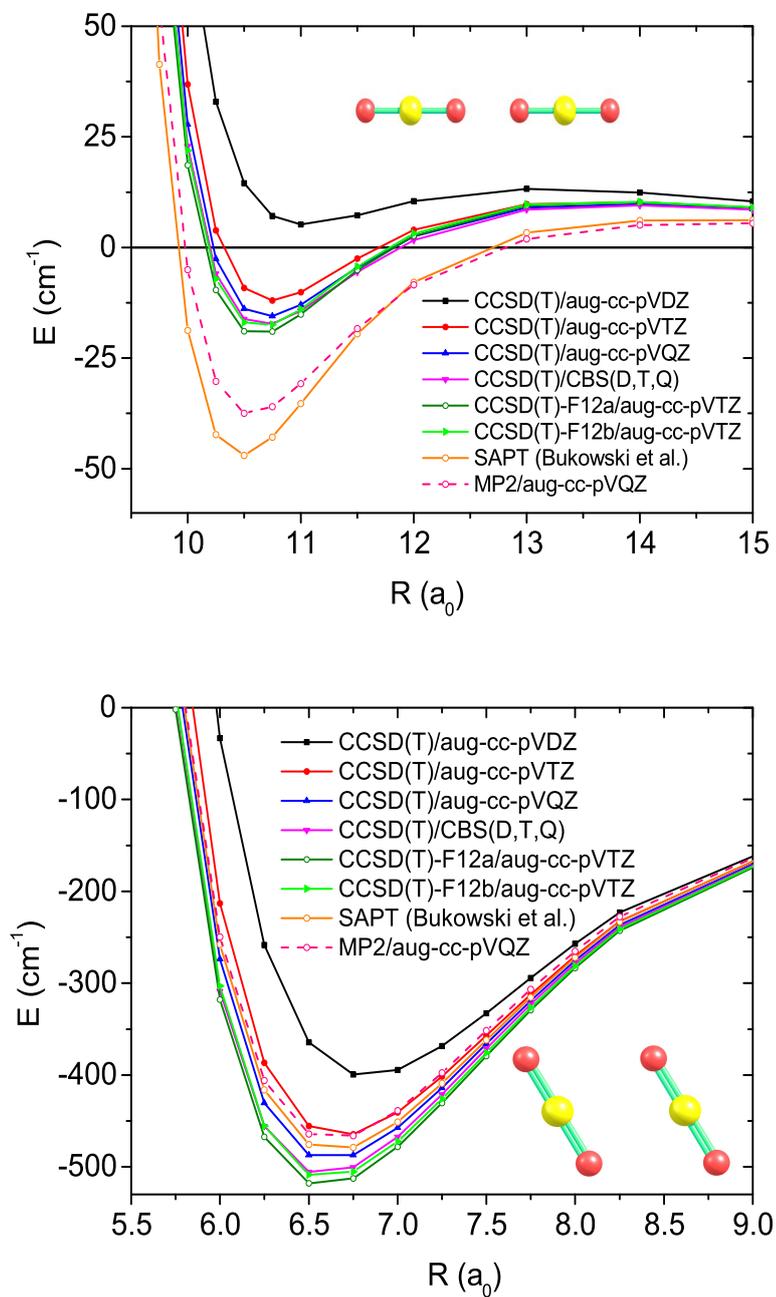


FIGURE 7.4 – Coupes d'énergie potentielle de l'interaction du complexe CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> en fonction de la coordonnée  $R$  pour la configuration linéaire (0-0-0) (tracé supérieur) et celle d'équilibre (60-60-0) (tracé inférieur).

blement corrigée en utilisant l'ensemble des bases aug-cc-pVXZ ( $X=T,Q$ ) et intégralement corrigée par l'utilisation de la technique d'extrapolation CCSD(T)/CBS. Un tel comportement est prévisible puisque les orbitales atomiques diffuses permettent une meilleure description de la nature de la liaison vdW entre les monomères. Pour la configuration linéaire (0-0-0), les énergies des coupes de potentiel calculées aux niveaux SAPT et MP2 sont plus profondes que celles calculées au niveau CCSD(T)/CBS. Tandis que pour la configuration d'équilibre (60-60-0), les énergies sont sous-estimées par rapport à CCSD(T)/CBS. Ceci rend la qualité des surfaces précédemment calculées au niveau SAPT et MP2 très douteuse. Du coup, on peut invalider l'utilisation de ces surfaces de potentiel dans les calculs de dynamique. Les coupes d'énergie potentielle obtenues au niveau CCSD(T)-F12(a,b)/aug-cc-pVTZ montrent un bon accord avec celles obtenues au niveau CCSD(T)/CBS. Elles sont même légèrement plus profondes puisque cette approche explicitement corrélée permet a priori de mieux tenir compte de la corrélation électronique et donne une description précise de la SEP pour les systèmes de type vdW [134, 190, 22, 191, 187, 192]. La figure 7.4 montre, aussi, que le potentiel d'interaction calculé au niveau de l'approximation explicitement corrélée "F12a" diffère légèrement de celui calculé au niveau de l'approximation "F12b", ce qui est conforme avec les discussions faites dans la littérature. En effet, l'approximation "F12a" donne généralement un puits de potentiel plus profond, alors que l'approximation "F12b" offre un potentiel qui coïncide pratiquement avec celui de l'approche CCSD(T)/CBS. Les différences entre les résultats des deux approximations restent relativement faibles. Ce qui justifie que l'utilisation de l'une de ces approximations est valide pour étudier un tel système. Dans toute la suite, nous nous référerons aux résultats issus de l'approximation CCSD(T)/F12b.

### 7.2.5 Etude asymptotique

Dans le but d'évaluer l'aspect asymptotique de la SEP à longue portée (distance intermoléculaire  $R > 30 a_0$ ), nous avons utilisé un développement analytique multipolaire qui permet de générer les énergies de la SEP à longues distances internu-

cléaires. A longue portée [90], le potentiel d'interaction est exprimé par la somme de 3 contributions : la contribution électrostatique ( $E_{elec}$ ), d'induction ( $E_{ind}$ ) et de dispersion ( $E_{disp}$ ).

Dans le cas d'un système en interaction constitué par deux molécules de  $\text{CO}_2$  assimilées chacune à un rotateur rigide linéaire, ces contributions sont exprimées comme suit :

$$E_{elec} = \frac{1}{9}T_{\alpha\beta\gamma\delta}\Theta_{\alpha\beta}^A\Theta_{\gamma\delta}^B + \frac{1}{315}T_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\nu}\left[\Theta_{\alpha\beta}^A\Phi_{\gamma\delta\epsilon\nu}^B + \Theta_{\alpha\beta}^B\Phi_{\gamma\delta\epsilon\nu}^A\right] \quad (7.9)$$

$$E_{ind} = -\frac{1}{18}T_{\alpha\gamma\delta}T_{\beta\epsilon\nu}\left[\alpha_{\alpha\beta}^A\Theta_{\gamma\delta}^B\Theta_{\epsilon\nu}^B + \alpha_{\alpha\beta}^B\Theta_{\gamma\delta}^A\Theta_{\epsilon\nu}^A\right] \quad (7.10)$$

$$E_{disp} = -\frac{C_6^0}{6\alpha^A\alpha^B}\left[T_{\alpha\beta}T_{\gamma\delta}\alpha_{\alpha\gamma}^A\alpha_{\beta\delta}^B + \frac{1}{3}T_{\alpha\beta\gamma}T_{\delta\epsilon\nu}(\alpha_{\alpha\delta}^A C_{\beta\gamma,\epsilon\nu}^B + \alpha_{\alpha\delta}^B C_{\beta\gamma,\epsilon\nu}^A) + \frac{2}{15}T_{\alpha\beta}T_{\gamma\delta\epsilon\nu}(\alpha_{\alpha\gamma}^A E_{\beta,\delta\epsilon\nu}^B + \alpha_{\alpha\gamma}^B E_{\beta,\delta\epsilon\nu}^A)\right] \quad (7.11)$$

$\alpha = (2\alpha_{xx} + \alpha_{zz})/3$  étant la polarisabilité de la molécule de  $\text{CO}_2$ .

$\Delta\alpha = \alpha_{zz} - \alpha_{xx} = \alpha_{zz} - \alpha_{yy} = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ .

Dans les équations précédentes,  $\alpha_{\alpha\beta}$ ,  $C_{\alpha\beta,\gamma\delta}$  et  $E_{\alpha,\beta\gamma\delta}$  désignent respectivement les polarisabilités dipolaire, quadripolaire, et dipolaire-quadripolaire de la molécule de  $\text{CO}_2$ . Les quantités  $\Theta_{\alpha\beta}$  et  $\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}$  sont respectivement les moments quadripolaire et hexadecapolaire permanents des monomères.  $C_6^0$  est le coefficient de dispersion isotropique. L'énergie de dispersion dans l'équation (7.11) est obtenue par l'approximation "Rapport constant" [193, 194]. Tous les paramètres précédents, nécessaires dans le calcul du développement analytique multipolaire, ont été évalués au niveau CCSD(T)/aug-cc-pVQZ en utilisant l'approche du champ fini [65]. Les résultats de ces calculs sont reportés dans le tableau 7.1. Pour le coefficient  $C_6^0$ , nous avons utilisé une valeur de  $151,93 E_h a_0^6$  calculée au niveau de la méthode CCSD en connection avec la base aug-cc-pVTZ.

Nous avons représenté dans les figures 7.5 une coupe unidimensionnelle de l'évolution du potentiel d'interaction en fonction de  $R$  calculée au niveau de l'approximation CCSD(T)-F12b et celle déduite de la représentation analytique multipolaire des équations (7.9,7.10 et 7.11). D'après ces figures, la description analytique de l'interaction du complexe  $\text{CO}_2\text{-CO}_2$  est en très bon accord avec les résultats du calcul

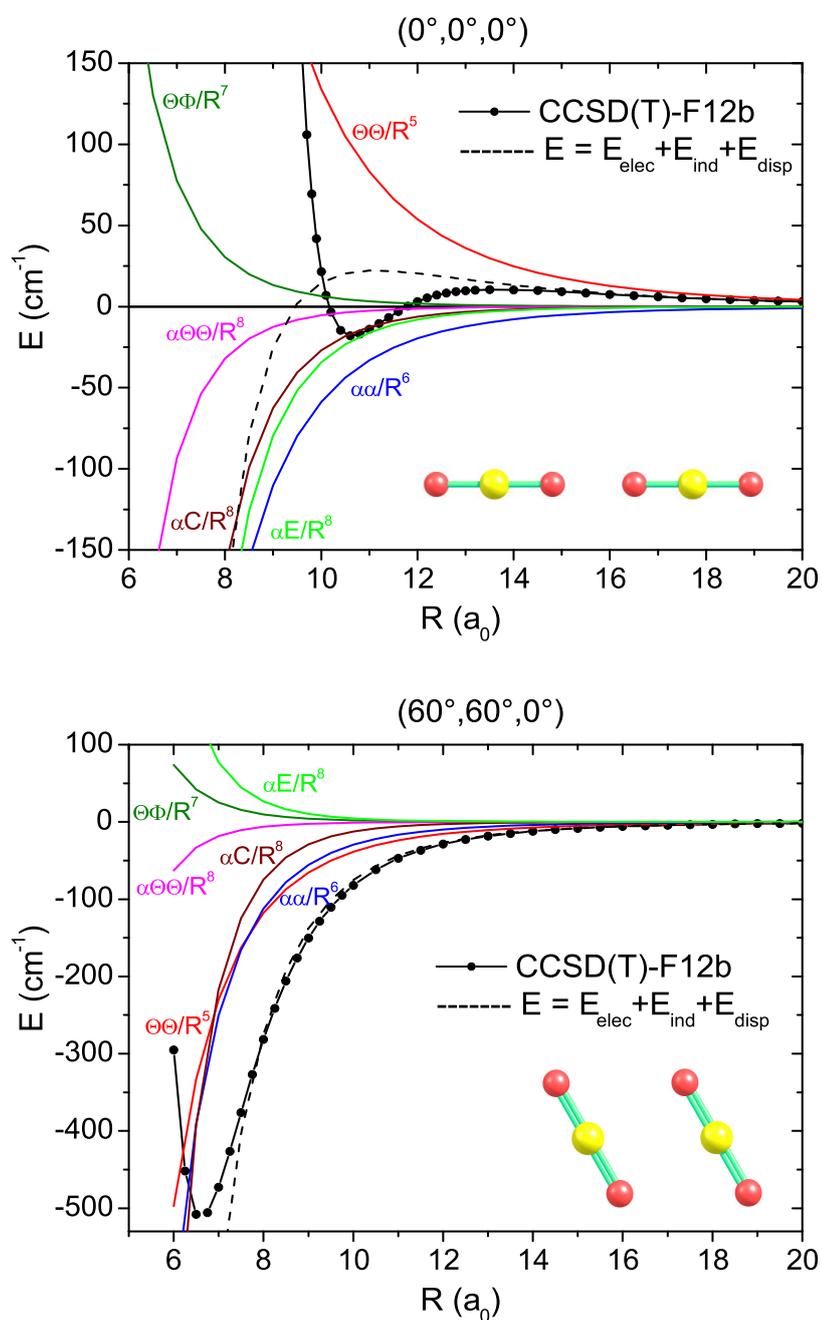


FIGURE 7.5 – Coupes des énergies potentielles ab initio (calcul CCSD(T)-F12b) du complexe CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> en fonction de la coordonnée R à longue portée pour les configurations d'équilibre (60-60-0) (tracé supérieur) et linéaire (60-60-0) (tracé inférieur) en comparaison avec les potentiels multipolaires.

TABLE 7.1 – Propriétés moléculaires du CO<sub>2</sub> calculées au niveau CCSD(T)/aug-cc-pVQZ.

Propriétés	Ce travail	Expérience	Littérature
$\Theta_{zz}$	-3,17	-3,12±0,18 <sup>a</sup> , -3,19±0,13 <sup>b</sup>	-3,19 <sup>c</sup>
$\Phi_{zzzz}$	-2,32		-1,7 <sup>c</sup>
$\alpha_{xx}$	12,80		12,99 <sup>c</sup>
$\alpha_{zz}$	26,72		27,07 <sup>c</sup>
$\alpha$	17,44	17,54±0,93 <sup>d</sup>	17,69 <sup>c</sup>
$\Delta\alpha$	13,92	13,8±1,6 <sup>d</sup>	14,08 <sup>c</sup>
$C_{xx,xx}$	32,55		34,13 <sup>c</sup>
$C_{xz,xz}$	52,65		54,81 <sup>c</sup>
$C_{zz,zz}$	80,61		80,94 <sup>c</sup>
$E_{x,xxx}$	-67,79		-68,9 <sup>c</sup>
$E_{z,zzz}$	185,90		187,6 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> A partir des mesures d'anisotropie de magnétisation [195].

<sup>b</sup> A partir des mesures de biréfringence optique [196].

<sup>c</sup> Calculs théoriques Ref. [197].

<sup>d</sup> Résultats expérimentaux Ref. [198].

ab initio. L'approximation à longue portée permet de reproduire très bien l'énergie d'interaction pour la configuration linéaire pour  $R > 14 a_0$  et pour la configuration d'équilibre la plus stable pour  $R > 8 a_0$ . En effet, pour la configuration linéaire, il existe un effet important des interactions d'échange répulsives le long de l'axe z connectant les deux monomères de CO<sub>2</sub> qui n'est pas inclu dans l'interaction à longue portée. Les interactions dans le complexe CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> sont dominées par les contributions électrostatiques et de dispersion. En effet, le terme électrostatique varie en  $R^{-5}$  et il est proportionnel aux moments quadripolaires des deux monomères de CO<sub>2</sub>, alors que le terme de dispersion varie en  $R^{-6}$  et il est proportionnel au produit des polarisabilités des deux monomères de CO<sub>2</sub>. Pour résumer cette étude, l'approche CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ permet d'avoir une bonne représentation

de l'interaction à longue portée pour les configurations linéaire et celle d'équilibre. Ceci est conforme aux conclusions générales tirées lors de l'étude du système de vdW HCl-He du chapitre précédent ainsi que celles déduites lors de l'étude du complexe triatomique faiblement lié  $O_2\text{-MgO}^+$  [191].

### 7.2.6 comparaison avec la littérature

Dans le tableau 7.2.6, nous comparons les caractéristiques énergétiques de notre potentiel d'interaction avec celles précédemment publiées. Une sélection de configurations est présentée dans ce tableau (voir figure 7.3 pour la désignation de la structure considérée). D'après ce tableau, on remarque que les résultats dépendent fortement de l'approche de calcul utilisée et de la base associée. De plus, on peut remarquer que nos résultats sont en bon accord avec ceux de Bartolomei et al. [180] récemment publiés en utilisant l'approche CCSD(T)/aug-cc-pVXZ ( $X=T,Q$ ). Cependant, nos résultats sont plus précis puisque les approches explicitement corrélées tiennent mieux compte de la corrélation électronique. Pour les configurations parallèle glissée (60-60-0) et en forme de T (90-0-0), nos résultats s'accordent bien avec celles de Bukowski et al. [178] sauf que notre potentiel reste plus profond par rapport à celui du calcul SAPT. Comme on s'y attendait, les résultats du calcul MP2 sont assez éloignés de nos résultats.

TABLE 7.2 – Comparaison entre les caractéristiques du présent potentiel avec celles précédemment publiées pour une sélection d'orientation du système CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>.

Approche	$\vartheta$ (degré)	Parallèle glissée		en forme de T		Parallèle glissée		Linéaire		Croisée	
		$\theta_1 = \theta_2 = \vartheta$ R (a <sub>0</sub> )	$V(cm^{-1})$	$\theta_1 = 90, \theta_2 = 0, \varphi = 0$ R (a <sub>0</sub> )	$V(cm^{-1})$	$\theta_1 = \theta_2 = 45, \varphi = 0$ R (a <sub>0</sub> )	$V(cm^{-1})$	$\theta_1 = \theta_2 = 0, \varphi = 0$ R (a <sub>0</sub> )	$V(cm^{-1})$	$\theta_1 = \theta_2 = 90, \varphi = 90$ R (a <sub>0</sub> )	$V(cm^{-1})$
CCSD(T)-F12a/aug-cc-pVTZ	58,7	6,66	-523,66	7,79	-434,2	7,91	-326,70	10,62	-19,78	6,18	-192,13
CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ	58,7	6,67	-514,86	7,81	-429,59	7,92	-320,52	10,64	-18,03	6,20	-186,14
CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ	58,7	6,66	-515,70	7,79	-426,97	7,91	-318,82	10,62	-17,87	6,19	-187,28
MP2/TZ2P <sup>(c)</sup>	58,2	6,81	-347,00	7,88	-318,00						
MP2/(5s4p2d) <sup>(b)</sup>	58,1	6,84	-349,40	7,90	-320,20						
MP2/6-311+G(2df) <sup>(c)</sup>	53,5	7,36	-375,80	7,91	-381,2						
MP2/(11s6p2d)/[5s4p2d] <sup>(d)</sup>	58,0	6,97	-349,4	8,05	-320,30						
SAPT-a/(5s3p2d1f) <sup>(e)</sup>	59,0	6,68	-484,0	7,82	-412,0	7,95	-303,04	10,46	-47,04	6,16	-204,46
SAPT-s/(5s3p2d1f) <sup>(e)</sup>	57,7	6,74	-470,0	7,82	-410,6	7,89	-310,27	10,71	-40,03	6,19	-202,01
MP2/CBS <sup>(f)</sup>	59,8	6,55	-482,77	7,74	-411,87						
Bartolomei et al. <sup>(g)</sup>	60	7,01	-455,94	8,12	-335,04	8,16	-293,02	11,71	-	6,84	-177,52
Modèle monomère rigide <sup>(h)</sup>	60	7,36	-388,19	8,39	-295,92	8,31	-271,18	11,03	7,66	7,14	-155,261
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ <sup>(i)</sup>	60	6,50	-494,41	7,99	-413,11	7,99	-313,74	10,99	-15,56	6,25	-181,87
CCSD(T)/aug-cc-pVQZ <sup>(i)</sup>	60	6,50	-503,04	7,99	-414,08	7,99	-315,36	10,99	-14,43	6,25	-183,16
MP2/(ss6p4d1f) <sup>(j)</sup>	58,4	6,82	-479,01	6,79	-418,27						
Modèle GCPDO <sup>(k)</sup>	55,5	6,87	-469,403	7,86	-414,637						
Modèle ZD <sup>(l)</sup>	56,5	6,87	-381,277	7,88	-353,546						
Barton et al. <sup>(m)</sup>	57,0	6,50	406,05	6,50	270,70						
Walsh et al. <sup>(n)</sup>	57,96	6,80	-	-	-						

<sup>a</sup> Optimisation de géométrie complète du dimère au niveau MP2 avec la base TZ2P suivie par la correction BSSE [173].

<sup>b</sup> Optimisation de géométrie complète du dimère au niveau MP2 avec la base 5s4p2d suivie par la correction BSSE [174].

<sup>c</sup> Ref.[175].

<sup>d</sup> Ref.[176].

<sup>e</sup> SAPT-a : La représentation analytique du potentiel est développée en utilisant des fonctions angulaires.

SAPT-s : La représentation analytique du potentiel utilise une formule simple site-site, moins souples, mais plus pratique du point de vue de la simulations en phase condensée [178].

<sup>f</sup> Ref.[179].

<sup>g</sup> Ref. [180].

<sup>h</sup> Les valeurs reportées correspondent à celles obtenues par la prédiction des valeurs estimées pour un monomère rigide dont la distance interatomique est fixée à celle d'équilibre  $r_{eq}$  et en considérant les polarisabilités sphériques et anisotropiques [180].

<sup>i</sup> Ref.[180].

<sup>j</sup> Ref.[199].

<sup>k</sup> Modèle du dioxyde de carbone polarisable (GCPDO) [200]. Ce modèle est similaire au modèle de l'eau GCPM [201].

<sup>l</sup> Ref.[128].

<sup>m</sup> : Etudes moléculaires de la déviation du faisceau [151].

<sup>n</sup>. Spectroscopie d'absorption infrarouge à faisceau moléculaire pulsé [154].

### 7.3 Génération de la SEP

Dans les sections précédentes, nous avons montré que l'utilisation de l'approche explicitement corrélées CCSD(T)-F12(a,b) en connection avec la base aug-cc-pVTZ offre une bonne description de l'interaction moléculaire du complexe CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> au niveau du puits de potentiel ainsi qu'à longue portée. D'autre part, un gain important en temps de calcul et en espace disque est à noter. En effet, d'après le tableau 7.3 qui présente les caractéristiques relatives à un calcul d'un point singulier de l'énergie d'interaction du dimère de CO<sub>2</sub>, on remarque que l'utilisation de l'approche CCSD(T)-F12(a,b)/aug-cc-pVTZ permet une réduction considérable du temps de calcul et de l'espace disque utilisé par rapport à CCSD(T)/aug-cc-pVQZ. Par conséquent, pour générer la SEP du dimère de CO<sub>2</sub>, nous avons utilisé l'approche CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ en variant l'angle  $\theta_1$  de 0° à 180° et les angles  $\theta_2$  et  $\varphi$  chacune de 0° à 90° avec un pas régulier de 15°. La distance R a été variée de 5 à 30 a<sub>0</sub> produisant ainsi 31 géométries pour chaque orientation angulaire. Au total, 19 000 énergies ont été calculées pour couvrir différentes configurations nucléaires non équivalentes.

TABLE 7.3 – Caractéristiques du calcul d'une énergie d'interaction du complexe CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>.

Approche	temps CPU (s)	espace disque (GB)
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ	317,42	1,47
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	5124,56	14,77
CCSD(T)/aug-cc-pVQZ	51665,06	97,02
CCSD(T)-F12(a,b)/aug-cc-pVTZ	5075,65	14,77
CCSD(T)-F12(a,b)/aug-cc-pVQZ	41694,71	55.69

### 7.3.1 Analyse de la SEP du dimère de CO<sub>2</sub>

Dans les figures 7.6 et 7.7, nous avons représenté les contours de la SEP du dimère de CO<sub>2</sub> calculée au niveau CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ. Le minimum global de notre surface de potentiel est trouvé proche de la configuration parallèle glissée (60-60-0) à une position  $\theta_1 = \theta_2 = 58,7^\circ$ ,  $\varphi = 0^\circ$  et  $R = 6,67$  a<sub>0</sub> tel que le puits de potentiel est à  $-514,9$  cm<sup>-1</sup>. Nous avons également trouvé un potentiel peu profond pour la configuration linéaire (0-0-0) ayant la géométrie suivante  $R = 10,64$  a<sub>0</sub>,  $\theta_1 = 0^\circ$ ,  $\theta_2 = 0^\circ$  et  $\varphi = 0^\circ$ . En outre, nous localisons plusieurs états de transition pour les configurations en forme de T (90-0-0) à une position  $R = 7,81$  a<sub>0</sub>,  $\theta_1 = 90^\circ$ ,  $\theta_2 = 0^\circ$  et  $\varphi = 0^\circ$ , la configuration croisée (90-90-90) à une position  $R = 6,20$  a<sub>0</sub>,  $\theta_1 = 90^\circ$ ,  $\theta_2 = 90^\circ$  et  $\varphi = 90^\circ$  et pour la configuration parallèle glissée (45-45-0) à une position  $R = 7,92$  a<sub>0</sub>,  $\theta_1 = 45^\circ$ ,  $\theta_2 = 45^\circ$  et  $\varphi = 0^\circ$  dont les énergies correspondantes sont reportées dans le tableau 7.2.6. A partir de ces coupes de potentiel, on remarque que la coordonnée radiale  $R$  est fortement couplée avec les variables angulaires  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  et  $\varphi$ . De plus, les angles  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont également couplés entre eux ainsi qu'avec l'angle dièdre. Les parties du potentiel relatives à ces coordonnées intermoléculaires sont peu profondes. Un tel comportement est commun pour les complexes de types vdW. La planéité de la SEP suivant ces coordonnées et les couplages relatifs devraient aboutir à une forte densité d'états rovibroniques pour le dimère.

### 7.3.2 Représentation analytique de la SEP

Le potentiel d'interaction est développé en termes d'harmoniques sphériques comme suit :

$$V(R, \theta_1, \theta_2, \varphi) = \sum_{l_1, l_2, m} v_{l_1 l_2 m}(R) A_{l_1 l_2 m}(\theta_1, \theta_2, \varphi), \quad (7.12)$$

avec

$$A_{l_1 l_2 m}(\theta_1, \theta_2, \varphi) = \frac{1}{1 + \delta_{l_1 l_2}} (Y_m^{l_1}(\theta_1, 0) Y_{-m}^{l_2}(\theta_2, \varphi) + Y_m^{l_2}(\theta_1, 0) Y_{-m}^{l_1}(\theta_2, \varphi)) \quad (7.13)$$

et

$$Y_m^l(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_m^l(\cos\theta) \cos m\varphi \quad (7.14)$$

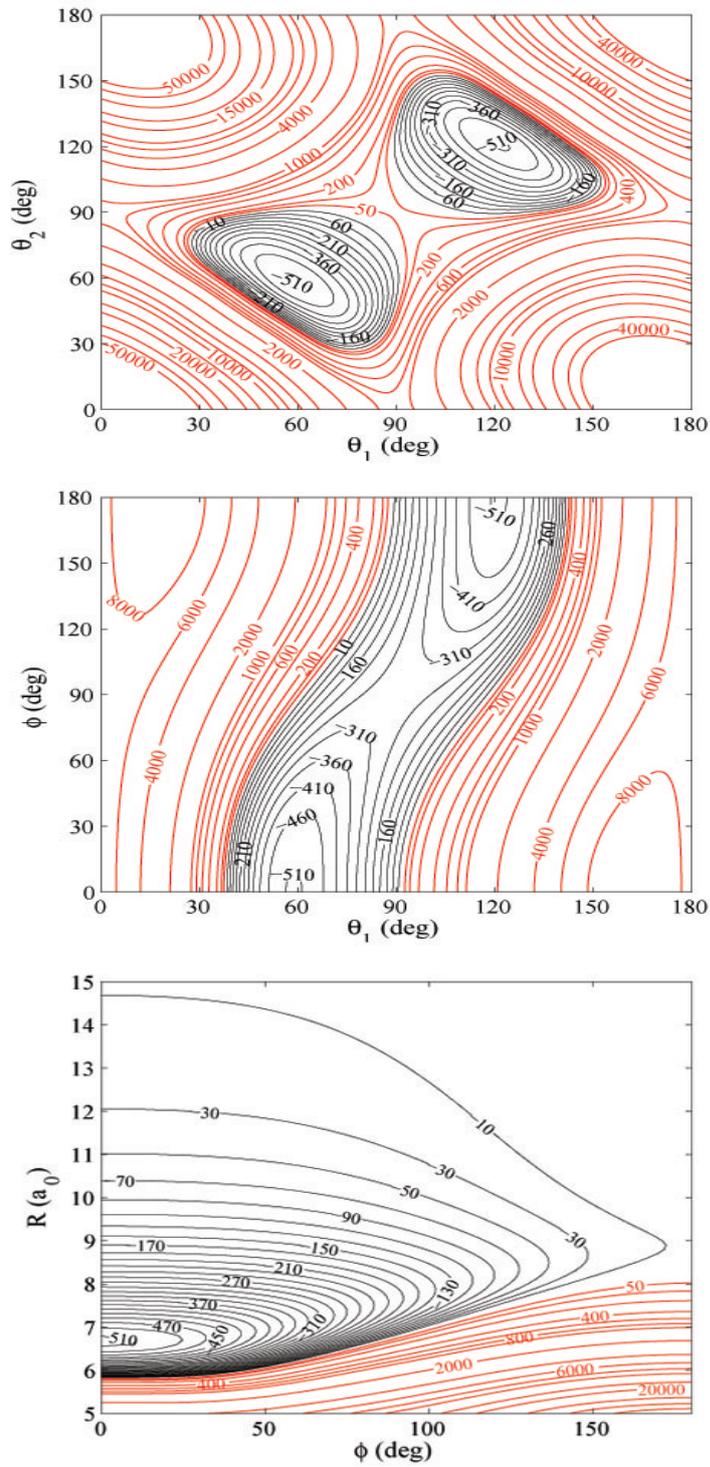


FIGURE 7.6 – Contours bidimensionnelles de la SEP d'interaction du dimère de CO<sub>2</sub> calculée au niveau CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ. Les autres variables sont fixées à leurs valeurs d'équilibre dans la configuration parallèle glissée (60-60-0) (c.f. tableau 7.2.6).

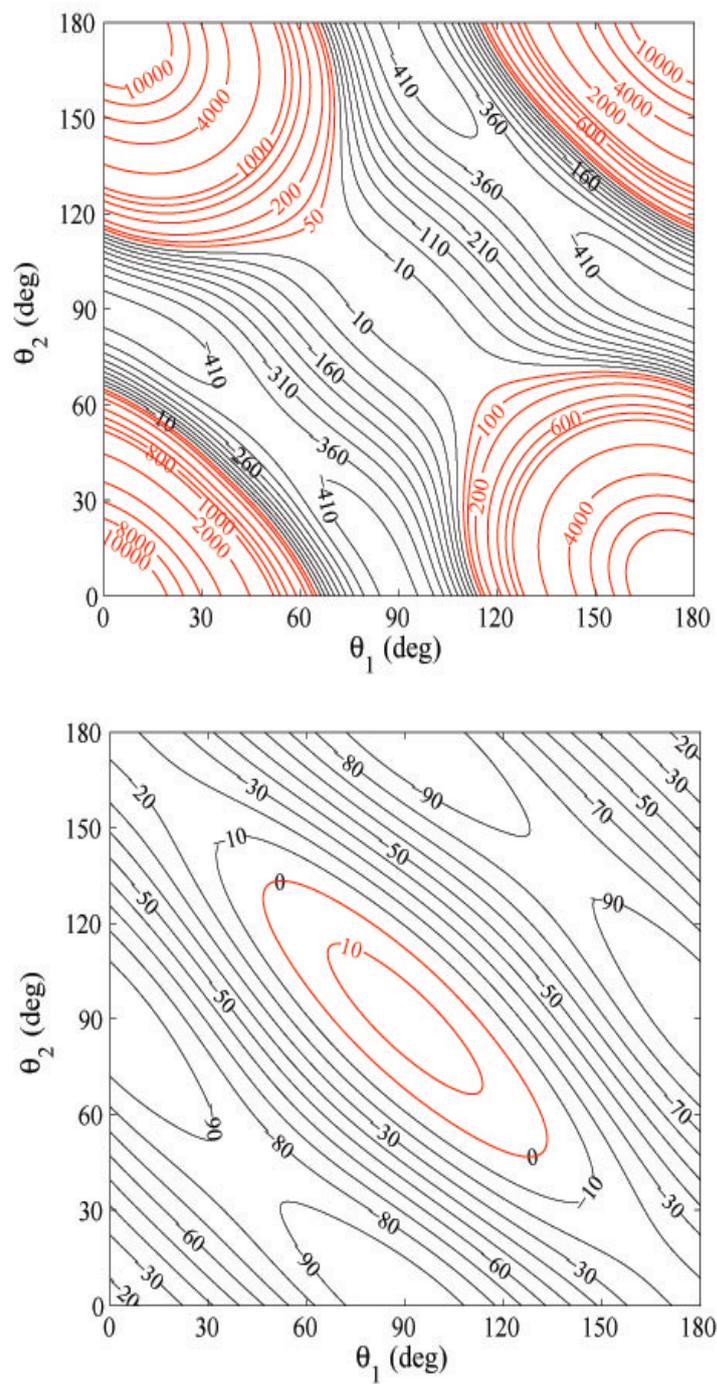


FIGURE 7.7 – Contours bidimensionnelles de la SEP d’interaction du dimère de  $\text{CO}_2$  calculée au niveau CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ pour  $R=7.8 \text{ a}_0$ ,  $\varphi=0^\circ$  (tracé supérieur) et pour  $R=10,6 \text{ a}_0$ ,  $\varphi=0^\circ$  (tracé inférieur).

$Y_m^{l_1}$  et  $Y_m^{l_2}$  étant les harmoniques sphériques qui sont couplées par les symboles 3-j.  $l_1$ ,  $l_2$  et  $m$  sont des entiers paires grâce à la symétrie de la molécule de  $\text{CO}_2$ .

Pour ajuster notre potentiel d'interaction, nous avons suivi deux étapes :

- \* La première étape consiste à calculer les coefficients radiaux  $v_{l_1 l_2 m}(R)$  du développement angulaire pour chaque valeur de  $R$ . Ceci a été fait par une pondération des valeurs des énergies calculées par la méthode des moindres carrés. La qualité de cet ajustement a été contrôlée en minimisant l'écart quadratique moyen (en anglais Root Mean Square Deviation RMSD) qui est défini par l'expression suivante :

$$d = \sqrt{\sum ((V_{fit} - V_{calc})/V_{calc})^2} \quad (7.15)$$

La sommation est faite sur toutes les configurations intermoléculaires correspondantes à une valeur de  $R$  donnée telle que  $V_{fit}$  et  $V_{calc}$  sont respectivement les valeurs d'énergie ajustées et calculées ab initio. Les valeurs maximales  $l_1^{max}=l_2^{max}$  et  $m^{max}$  ont été fixées respectivement à 8 et 4 ce qui permet de générer 47 coefficients pour  $v_{l_1 l_2 m}(R)$ . Pour toutes valeurs de  $R$ , l'erreur relative entre les valeurs ajustées et celles obtenues par le calcul ab initio est inférieure à 0,5%.

- \* La deuxième étape consiste à ajuster les coefficients  $v_{l_1 l_2 m}(R)$  par rapport à  $R$  pour chaque ensemble des valeurs de  $(l_1, l_2, m)$ . Par la suite, chaque coefficient a été interpolé par la technique de "Cubic Spline".

## 7.4 Validation de la SEP

Afin d'évaluer la qualité de notre surface de potentiel 4D calculée au niveau CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ, nous avons étudié l'évolution en fonction de la température du second coefficient du viriel et du premier moment spectral dans le domaine de température 200-400 K. Ensuite, nous avons comparé nos résultats avec les résultats expérimentaux et théoriques précédemment calculés. De plus, nous avons effectué des calculs de dynamique pour obtenir les états liés du complexe  $\text{CO}_2\text{-CO}_2$ . Nous nous sommes concentrés principalement sur les fréquences de vibration intermoléculaire que nous avons comparé avec les résultats expérimentaux ainsi qu'avec

celles de Bukowski et al. [178]. Sur la totalité des calculs effectués pour le complexe CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> un bon accord a été trouvé entre nos résultats et ceux de l'expérience et avec les calculs théoriques antérieurs attestant donc de la bonne qualité de la surface 4D générée pour le complexe CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>.

#### 7.4.1 Second coefficient du viriel

Un test simple de la qualité de la surface de potentiel d'un complexe à deux corps consiste à calculer le second coefficient du viriel  $B(T)$  et de le comparer avec les valeurs expérimentales. Ainsi, nous avons calculé le second coefficient du viriel par la formule suivante :

$$B(T) = N_A/2 \int (1 - e^{E(V(R,\Omega))/kT}) dRd\Omega \quad (7.16)$$

$\Omega$  étant l'ensemble des coordonnées angulaires  $(\theta_1, \theta_2, \varphi)$ .

$N_A$  est le nombre d'Avogadro.

Dans la figure 7.8, nous avons représenté l'évolution en fonction de la température du second coefficient du viriel obtenue à partir de nos résultats ainsi que celles précédemment publiées. Cette figure montre que les résultats obtenus à partir de la surface CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ sont légèrement meilleurs que ceux générés à partir de la surface CCSD(T)-F12a/aug-cc-pVTZ puisqu'ils sont en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement par Holste et al. [202] et Duschek et al. [203]. La bonne performance de la surface CCSD(T)-F12b par rapport à celle de CCSD(T)-F12a n'est pas surprenante puisque l'approche "F12a" a tendance à surestimer légèrement l'énergie d'interaction du complexe pour toutes les géométries. En outre, il convient de souligner que le potentiel GPCDO a été obtenu empiriquement pour ajuster quelques paramètres du dimère de CO<sub>2</sub> (y compris le second coefficient du viriel). En conclusion, nous recommandons l'utilisation de la méthode CCSD(T)-F12b pour le calcul de la SEP du dimère de CO<sub>2</sub> puisque les calculs du second coefficient du viriel s'accordent bien avec l'expérience.

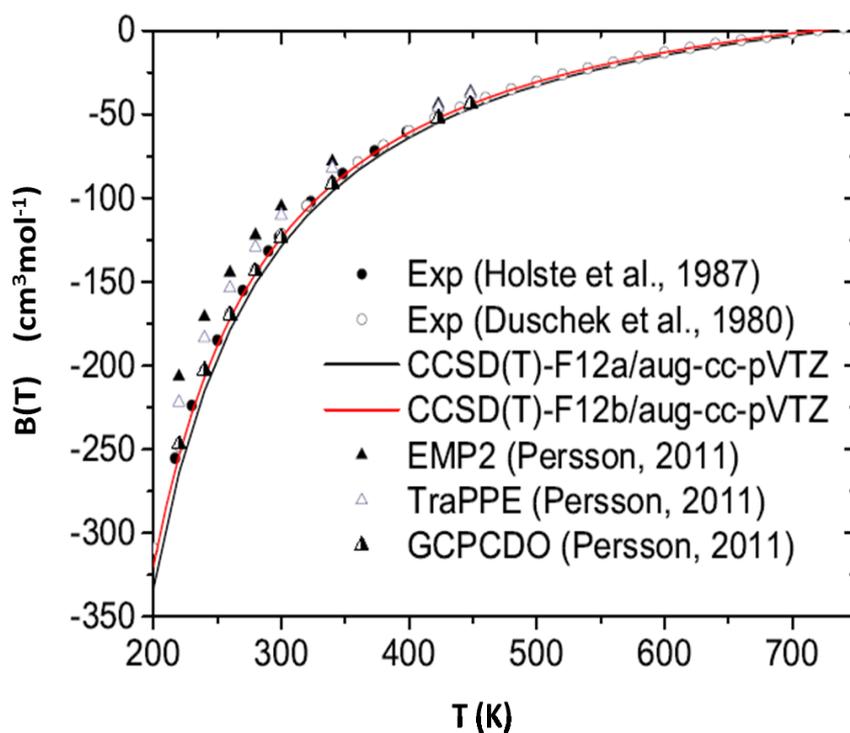


FIGURE 7.8 – Variation du second coefficient du viriel en fonction de la température pour le dimère de dioxyde de carbone. Voir Ref [200] pour plus de détails sur les résultats correspondants à EPM2, TraPPE et GCPCDO.

## 7.4.2 Premier moment spectral

Dans cette section, on présente les résultats du calcul du premier moment spectral induit par interaction du complexe CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. C'est une grandeur physique mesurable expérimentalement [204, 205, 206]. Ainsi, nous pouvons, valider nos résultats ab initio par la comparaison avec l'expérience. Dans l'approximation classique [207], le premier moment spectral  $\gamma_1$  est proportionnel au carré du moment dipolaire  $\mu(R, \theta_1, \theta_2, \varphi)$  du complexe moyenné par la distribution de Boltzmann comme suit :

$$\gamma_1 = \frac{\pi^2}{3ckT} \iint_0^\infty e^{-\frac{V(R, \Omega)}{kT}} |\mu(R, \Omega)|^2 dR d\Omega \quad (7.17)$$

$\Omega$  représentant l'ensemble des coordonnées angulaires.  $\mu(R, \Omega)$  est la surface de moment dipolaire induit du complexe CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> calculée au niveau CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (dans ce travail on ne va pas s'intéresser aux détails du calcul relatifs à cette surface [208]). La dépendance en fonction de la température du premier moment spectral de la bande rototranslationnelle de CO<sub>2</sub> est représentée dans la figure 7.9. Un bon accord est trouvé entre la théorie et l'expérience ce qui révèle de nouveau l'exactitude de la nouvelle SEP.

## 7.4.3 Etats liés du dimère de CO<sub>2</sub>

Afin de déterminer les états liés du dimère de CO<sub>2</sub> dans le puits de potentiel vdW, des calculs de dynamique moléculaire ont été faits en utilisant l'approche close coupling. L'étude consiste à incorporer dans le code BOUND les surfaces de potentiel 4D calculées au niveaux CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ et SAPT [178]. Les calculs ont été effectués pour un moment angulaire total  $J=0$  tel que  $J=j_{12}+l$  avec  $j_{12}=j_1+j_2$  où  $j_1$  et  $j_2$  sont les moments angulaires rotationnels des deux molécules de CO<sub>2</sub> et  $l$  est le moment angulaire relatif. La valeur maximale du nombre quantique relatif au moment angulaire rotationnel a été fixée à  $j_1^{max}=j_2^{max}=26$  pour assurer la convergence des états liés jusqu'à 0,01 cm<sup>-1</sup>. Les paramètres de calcul utilisés pour la détermination des états liés du dimère de CO<sub>2</sub> sont présentés dans le tableau 7.4. Dans le tableau 7.5, on compare les résultats du calcul des énergies des niveaux  $A_1^+$  en introduisant les potentiels CCSD(T)-F12b et SAPT [178] dans le code BOUND

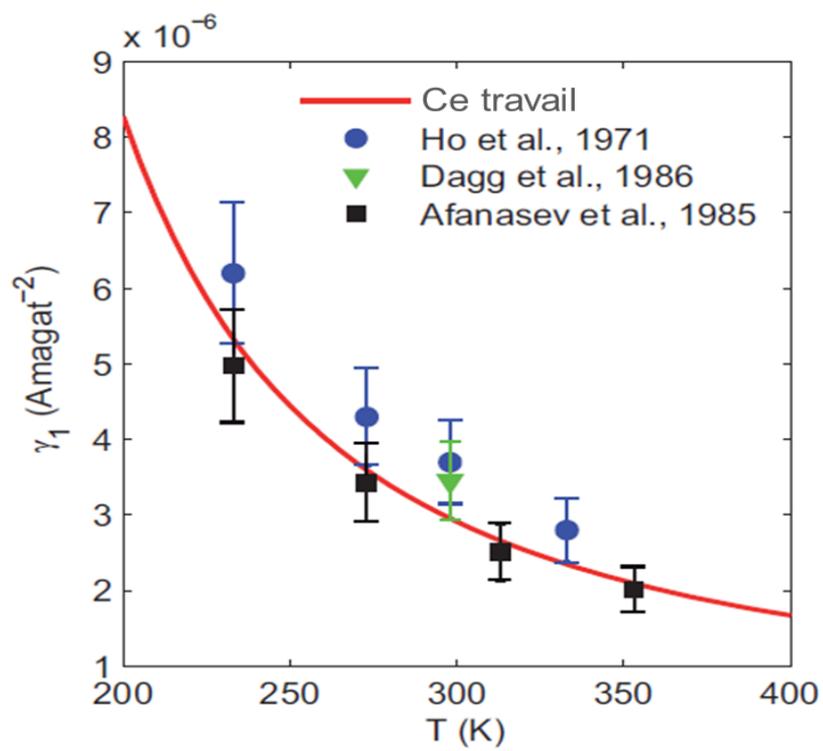


FIGURE 7.9 – Variation du premier moment spectral en fonction de la température pour les bandes rototranslationnelles du dimère de dioxyde de carbone.

avec celles publiées par Chen & Light [182] en utilisant le potentiel SAPT [178] avec la procédure PODVR. D'après ce tableau, on remarque que les énergies des états liés obtenues à partir du potentiel SAPT et calculées par le code BOUND sont assez proches de celles obtenues par Chen & Light. Ainsi, on peut conclure que le code BOUND est bien adapté pour le calcul des états liés des complexes de vdW et il peut être utilisé pour interpréter leur spectre de vibration.

TABLE 7.4 – Paramètres de calcul utilisés dans le code BOUND.

$B_e(\text{CO}_2)=0.39 \text{ cm}^{-1} \text{ }^{(a)}$	$\mu(\text{CO}_2 - \text{CO}_2) = 22.00 \text{ u.a.}$	$E_{min}=0.00$	$E_{max}=-500.00 \text{ cm}^{-1}$
$R_{min}=5.00 \text{ a}_0$	$R_{max}=50.00 \text{ a}_0$	$R_{mid}=6.50 \text{ a}_0$	OTOL=0.01
$j_1^{max}=j_2^{max}=26$	$j_1^{min}=j_2^{min}=0$	JTOT=0	DTOL=0.01

En 1997 et en 1998, Jucks et al. [156] ont estimé la plus basse fréquence de transition dans le dimère à  $32 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ . Cette transition a été attribuée précédemment à la faible liaison d'élongation (en anglais bond stretching) du dimère. En effet, Chen & Light ont montré que cette fréquence est située à plus de  $40 \text{ cm}^{-1}$  au-dessus du ZPE (énergie du point zéro). Dans ce travail, nous réaffectons cette bande à la transition  $A_1^+(A_g : \text{état fondamental}) \rightarrow E^+ (B_u : \text{premier niveau excité})$  localisée à  $31 \text{ cm}^{-1}$  pour le calcul fait à partir de la surface CCSD(T)-F12b (en supposant que le niveau  $E^+$  coïncide avec le niveau  $A^+$  comme établi par Chen & Light [182]). Ceci est en accord avec une transition perpendiculaire IR observée expérimentalement.

## 7.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude détaillée de la SEP du système  $\text{CO}_2\text{-CO}_2$ . Les calculs électroniques sont effectués au niveau de la méthode des cluster couplés explicitement corrélée CCSD(T)-F12 en connection avec la base aug-cc-pVTZ. Par la suite, nous avons dérivé une représentation analytique de la SEP 4D. D'après cette étude on confirme que la forme la plus stable du système  $\text{CO}_2\text{-CO}_2$  correspond à la configuration parallèle glissée et que la forme en T correspond à un

TABLE 7.5 – Energies des niveaux  $A_1^+$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) du dimère de  $\text{CO}_2$ .

Ce travail		Littérature <sup>a</sup>
CCSD(T)-F12b	SAPT[178]	SAPT[178]
BOUND	BOUND	PODVR
-417.36	-389.49	-392.38
-386.90	-361.37	-362.93
-374.18	-351.30	-351.54
-372.61	-346.64	-348.03
-364.85	-345.38	-346.06
-358.07	-338.56	-338.44
-347.06	-325.27	-326.37
-345.50	-323.90	-323.68
-338.33	-317.35	-317.96
-335.61	-316.74	-316.69
-331.39	-308.13	
-328.55	-306.71	
-326.87	-304.51	
-325.58	-304.02	
-321.91	-301.47	
	-299.16	

<sup>a</sup> Reporté dans Ref. [182]. Les niveaux rovibrationnels ont été calculés en utilisant la méthode PODVR avec le potentiel SAPT de Bukowski et al. [178].

état de transition.

D'autre part, nous avons incorporé cette surface dans un code pour calculer le second coefficient du viriel et le premier moment spectral en fonction de la température pour une gamme allant de 200 à 400 K. A partir de ces résultats un très bon accord a été observé entre nos résultats et ceux obtenus avec les méthodes ab initio précises standards ainsi que ceux de l'expérience . Ceci témoigne de la haute qualité de la surface de potentiel explicitement corrélée en compromis avec une bonne réduction en temps de calcul et en espace disque. Plus tard, cette surface a été utilisée pour calculer les énergies des niveaux vibrationnelles du dimère de  $\text{CO}_2$ .

Cette surface peut être utilisée pour la modélisation de la fluidité supercritique de  $\text{CO}_2$  ainsi que de son rôle dans les milieux planétaires et atmosphériques. Cette surface de potentiel peut être également incorporée dans les calculs de dynamique de capture et du stockage de dioxyde de carbone. Ce qui permet une compréhension, au niveau microscopique, des processus se produisant dans ces milieux.

# Chapitre 8

## Conclusion générale et perspectives

### 8.1 Conclusion générale

Les travaux effectués dans cette thèse consistent à valider l'utilisation des méthodes explicitement corrélées nouvellement implémentées pour la génération des surfaces de potentiel multidimensionnelles très hautement corrélées des systèmes faiblement liés (vdW) le long des coordonnées intermonomères. La validation consiste à une comparaison directe entre les surfaces de potentiel calculées par les méthodes clusters couplés explicitement corrélées CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ et celles générées par un calcul clusters couplés standard CCSD(T) en connexion avec des bases atomiques diffuses.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'illustration des méthodes standards à travers l'étude des systèmes  $^{12}\text{CF}^+\text{-He}$  et  $^{13}\text{CF}^+\text{-He}$ . Une nouvelle SEP ab initio bidimensionnelle a été calculée en utilisant la méthode CCSD(T) standard avec la base aug-cc-pV5Z. Le calcul de sections efficaces d'excitation rotationnelle est effectué en utilisant la méthode de close coupling (CC) pour des niveaux rotationnels inférieurs à  $j = 10$  et pour des énergies de collision allant jusqu'à  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Par la suite, les taux de collision sont obtenus en moyennant les sections efficaces sur une distribution de vitesse de Maxwell-Boltzmann pour des températures allant de 10 à 300 K. L'utilisation de nos taux pour interpréter les observations de l'ion  $\text{CF}^+$  pourrait avoir des conséquences importantes sur la compréhension de la chimie du

fluor dans le MIS étant donné que cet ion peut être une sonde d'espèces favorables pour la détermination des propriétés thermodynamiques de ce milieu.

Le premier chapitre de la partie résultats traite le système HCl-He qui est d'intérêt astrophysique où des données précises de collision, telles que les sections efficaces de collision et de l'élargissement des raies et les taux de collision, entre HCl et H<sub>2</sub>/He sont nécessaires afin d'interpréter correctement les observations spectrales de la molécule HCl dans le MIS. Ce système moléculaire référence sera utilisé pour vérifier la précision des approches théoriques utilisées dans la modélisation des interactions bimoléculaires. Dans cette étude, nous avons montré que l'utilisation de la méthode explicitement corrélées récemment développée CCSD(T)-F12 avec la base aug-cc-pVTZ est la méthode de choix pour la génération d'une surface de potentiel fortement corrélée avec un gain computationnel de plusieurs ordre de grandeurs. Nous avons utilisé ces surfaces dans des calculs de dynamique quantique close coupling afin de vérifier l'impact de la précision de la SEP sur les résultats de dynamique. L'approche de dynamique étant exacte, les résultats issus de ce traitement reflète parfaitement de la qualité des SEPs et de leur degré de précision sur les sections efficaces et les taux de collision en utilisant les surfaces CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ et CCSD(T)/CBS. Nous avons obtenu un très bon accord entre les deux ensembles de résultats. Des conclusions similaires sont trouvées pour les sections efficaces d'élargissement des raies par pression des systèmes HCl-He et DCl-He en comparaison avec les résultats expérimentaux et théoriques précédents. Ceci constitue une illustration de la performance des surfaces d'interaction explicitement corrélées pour incorporation dans les calculs de dynamique. En effet, la surface explicitement corrélée s'approche de celle obtenue par les méthodes clusters couplés standard et une extrapolation de la base vers la limite, avec un coût de calcul très réduit en temps de calcul et en espace disque.

Par la suite, nous présentons une extension de notre approche de la génération de SEPs vdW de 2D à 4D. En effet, nous profitons de la haute performance des méthodes explicitement corrélées et de la qualité des résultats trouvés pour le système HCl-He pour générer une SEP précise 4D pour le dimère de dioxyde de carbone.

Afin de choisir la méthode de calcul la plus adéquate pour la description de la structure électronique du dimère de  $\text{CO}_2$ , nous avons calculé l'énergie d'interaction pour des configurations bien particulières en utilisant différentes approches : CCSD(T)-F12(a,b)/aug-cc-pVTZ, CCSD(T)/CBS, SAPT [178] et MP2/aug-cc-pVQZ. Ces travaux ont montré que les calculs électroniques réalisés au niveau CCSD(T)-F12b en connexion avec la base aug-cc-pVTZ permettent une bonne description de l'énergie de corrélation qui dépasse même l'approche de référence CCSD(T)/CBS. Nos calculs ont confirmé que la forme la plus stable correspond à la structure "parallèle glissée" et que la structure "en forme de T" correspond à un état de transition. Ces résultats sont conformes à ceux de la littérature. Afin de valider la qualité de la SEP nouvellement calculée, des calculs de dynamique quantique ont été effectués. En effet, nous avons employé cette SEP pour calculer les niveaux d'énergie rovibrationnels, le second coefficient du viriel et le premier moment spectral du dimère de  $\text{CO}_2$ . Un bon accord est trouvé entre nos valeurs et les données expérimentales. Ceci témoigne de la qualité de la surface explicitement corrélée calculée.

A travers ces comparaisons, nous avons montré que l'approche CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ représente une méthode privilégiée (à la fois précise et peu coûteuse en temps de calcul) pour la génération des surfaces de potentiel multidimensionnelles des systèmes vdW faiblement liés polyatomique-polyatomique. Ce travail étend nos résultats pour le système de vdW triatomique HCl-He aux systèmes moléculaires plus larges.

## 8.2 Perspectives

Les perspectives de ce travail sont multiples. A court terme, nous envisageons d'étudier l'excitation rotationnelle de la molécule HCl par collision avec l'hydrogène moléculaire  $\text{H}_2$  en utilisant la méthode explicitement corrélée CCSD(T)-F12 et de comparer les taux de collision correspondant avec ceux générés à partir de l'étude du système HCl-He. Ces résultats permettront de vérifier la validité de la relation (proposée par Schöier et al. [209]) couramment utilisés dans les modèles astrophysiques et qui relie les taux de collision des molécules astrophysiques par He

et H<sub>2</sub>. De plus, nous sommes en train d'étudier l'interaction du système CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> hors de l'hypothèse de corps rigide. Dans ce cas, nous considérons la variation de la distance interatomique  $r$  autour de la valeur d'équilibre  $r_e$ . En effet, une procédure d'ajustement analytique 6D est en cours d'implémentation.

A plus long terme, nous envisageons d'étudier des systèmes moléculaires vdW de plus grande taille tels que les clusters en utilisant les méthodes explicitement corrélées où les SEPs sont développées le long des coordonnées inter- et intramonomères. En effet, cette approche explicitement corrélées a été appliquée sur divers systèmes : on peut citer les travaux de Mathivon et al. [210] effectués sur la molécule 1,4 diazabicyclo[2.2.2] octane (DABCO) en interaction avec les atomes de gaz rare (He, Ne, Ar, Kr) neutres et ioniques. D'autre part, plusieurs études ont été démarrées dans le cadre du projet Européen CAPZEO sur l'interaction de l'imidazole-CO<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>-imidazole substitué dans le but d'étudier la capture et la séquestration du CO<sub>2</sub>, à l'échelle microscopique, dans les structures organométalliques poreuses "MOF" et les structures d'imidazolate zéolitiques "ZIF" (en anglais zeolitic imidazolate frameworks).

# Bibliographie

- [1] S. Chefdeville, T. Stoecklin, A. Bergeat, K. M. Hickson, C. Naulin & M. Costes, *Phys. Rev. Lett.*, 109, 023201 (2012).
- [2] B. Orr, *Chem. Phys.*, 190, 261 (1995).
- [3] A. Schiffman & D. W. Chandler, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 14, 371 (1995).
- [4] P. J. Dagdigian, *The Chemical Dynamics and Kinetics of Small Radicals*, in Series : *Advanced Series in Physical Chemistry*, ed., K. Liu & A. Wagner, World Scientific Publishing Company, 6, 315 (1996).
- [5] P. L. James, I. R. Sims, I. W. M. Smith, M. H. Alexander & M. Yang, *J. Chem. Phys.*, 109, 3882 (1998).
- [6] D. Carty, A. Goddard, I. R. Sims & I. W. M. Smith, *J. Chem. Phys.*, 121, 4671 (2004).
- [7] J. J. Ter Meulen, in *IAU Symposium*, vol. 178, ed. E. F. van Dishoeck, pp. 241 (1997).
- [8] L. Scharfenberg, J. Kłos, P. J. Dagdigian, M. H. Alexander, G. Meijer & S. Y. T. van de Meerakker, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 10660 (2010).
- [9] S. Chefdeville, Y. Kalugina, S. Y. T. van de Meerakker, C. Naulin, F. Lique & M. Costes, 341, 1094 (2013).
- [10] T. B. Adler, G. Knizia & H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, 127, 221106 (2007).
- [11] G. Knizia, T. B. Adler & H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, 130, 054104 (2009).
- [12] MOLPRO est une série de programmes écrits par H.-J. Werner et P.J. Knowles avec les contributions de R.D. Amos, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan,

- A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, T. Leininger, R. Lindh, A.W. Loyd, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Petersen, R. Pitze, P. Pulay, G. Rauhut, M. Schuetz, H. Stoll, A.J. Stone, & T. Thorsteinsson, MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs(2010).
- [13] G. Rauhut, G. Knizia & H. Werner, *J. Chem. Phys.*, 130, 054105 (2009).
- [14] V. Brites & M. Hochlaf, *J. Phys. Chem. A*, 113, 11107 (2009).
- [15] Y. Ajili & K. Hammami, *A&A*, 556, A82 (2013).
- [16] G. A. Blake, J. Keene & T. G. Phillips, *Astrophys. J.*, 295, 501 (1985).
- [17] P. Schilke, T. G. Phillips & N. Wang, *Astrophys. J.*, 441, 334 (1995).
- [18] M. Salez, M. A. Frerking & W. D. Langer, *Astrophys. J.*, 467, 708 (1996).
- [19] R. Peng, H. Yoshida, R. A. Chamberlin, T. G. Phillips, D. C. Lis & M. Gerin, *Astrophys. J.*, 723, 218 (2010).
- [20] J. Cernicharo, J. R. Goicoechea, F. Daniel, M. Agundez, E. Caux, T. de Graauw, A. de Jonge, D. Kester, H. G. Leduc, E. Steinmetz, J. Stutzki & J. S. Ward, *Astron. Astrophys.*, 518, L115 (2010).
- [21] C. Codella, C. Ceccarelli, S. Bottinelli, M. Salez, S. Viti, B. Lefloch, S. Cabrit, E. Caux, A. Faure, M. Vasta & L. Wiesenfeld, *Astrophys. J.*, 744, 164 (2012).
- [22] Y. Ajili, K. Hammami, N. E. Jaidane, M. Lanza, Y. N. Kalugina, F. Lique & M. Hochlaf. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 10062 (2013).
- [23] F. Lique, J. Kłos & M. Hochlaf, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 15672 (2010).
- [24] P. Halvick, T. Stoecklin, F. Lique & M. Hochlaf, *J. Chem. Phys.*, 135, 044312 (2011).
- [25] M. Born, & R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, 84, 457, (1927).
- [26] A. Messiah. *Mécanique Quantique*, volumes 1 & 2. Dunod, (1969)
- [27] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 69 (1951).
- [28] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 36, 57 (1930).
- [29] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 38, 1109 (1931).

- [30] S.F. Boys, Proc. Soc., 200, 542 (1950).
- [31] H. Takets, S. Huzinaga, & K. O-ohata, J. Phys. Soc. Japan, 21, 2313 (1966).
- [32] TH. Dunning, J. Chem. Phys., 55, 716 (1971).
- [33] TH. Dunning, J. Chem. Phys., 90, 1007 (1989).
- [34] D.E. Woon & T.H. Dunning, J. Chem. Phys., 98, 1358 (1993).
- [35] K. A. Peterson, T. B. Adler & H.-J. Werner, J. Chem. Phys., 128, 084102 (2008).
- [36] J. Grant Hill & Kirk A. Peterson, Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 10460 (2010).
- [37] K. A. Peterson, D. E. Woon, Jr. T. H. Dunning, J. Chem. Phys., 100, 7410 (1994).
- [38] D. Feller, J. A. Sordo, J. Chem. Phys., 112, 5604 (2000).
- [39] D. R Hartree, Camb. Phil. Soc., 24, 89. (1928).
- [40] V. A. Fock, Z. Phys., 61, 126, (1930).
- [41] D. C. Young, Computational Chemistry : A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems. - John Wiley and Sons, 370 ( 2001).
- [42] F. Jensen, Introduction to Computational chemistry. - John Wiley and Sons, 429 (2007).
- [43] R. D. Amos, J. S. Andrews, N. C. Handy, & P. J. Knowles, Chem. Phys. Lett., 185, 256 (1991).
- [44] M. Urban, J. Noga, S. J. Cole, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., 83, 4041 (1985).
- [45] J. Čížek, J. Chem. Phys., 45, 4256 (1966).
- [46] J. Čížek, adv in Chem. Phys., 14, 35 (1969).
- [47] R. J. Bartlett & G. D. Purvis, Int J. Quant. Chem., 5, 359 (1978).
- [48] B. Jeziorski, R. Moszynski, K. Szalewicz., Chem. Rev., Vol. 94, pp. 1887 (1994).
- [49] H.-J. Werner, Mol. Phys. 89, 645 (1996).
- [50] W. Klopper & C. C. M. Samson, J. Chem. Phys., 116, 6397 (2002).
- [51] A. J. May & F. R. Manby, J. Chem. Phys., 121, 4479 (2004).

- [52] C. C. M. Samson, W. Klopper, & T. Helgaker, *Comput. Phys. Commun.*, 149, 1 (2002).
- [53] E. A. Hylleraas, *Zeitschrift für Physik*, 54, 347 (1929).
- [54] W. Kutzelnigg, W. J. Klopper, *Chem. Phys.*, 94, 1985 (1991).
- [55] W. Klopper, C. C. M. Samson, *J. Chem. Phys.*, 116, 6397 (2002).
- [56] E. F. Valeev, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 395, 190 (2004).
- [57] E. F. Valeev, *Chem. Phys. Lett.*, 395, 190 (2004).
- [58] H.-J. Werner, T. B. Adler & F. R. Manby, *J. Chem. Phys.*, 126, 164102 (2007).
- [59] T. Kato, *Commun. Pure Appl. Math.*, 10, 151 (1957).
- [60] R. T. Pack & W. Byers Brown, *J. Chem. Phys.*, 45, 556 (1966).
- [61] S. Ten-no, *Abstr. Pap. - Am. Chem. Soc.*, 228, 275 (2004).
- [62] H.-J. Werner, T. B. Adler, & F. R. Manby, *J. Chem. Phys.*, 126, 164102 (2007).
- [63] G. Knizia & H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, 128, 154103 (2008).
- [64] S. F. Boys & F. Bernardi, *Mol. Phys.*, 19, 553 (1970).
- [65] H. D. Cohen & C. C. J. Roothaan, *J. Chem. Phys.*, 43, S34 (1965).
- [66] A. D. Buckingham, in *Intermolecular interactions : from diatomics to biopolymers* (Wiley, New York (1978)).
- [67] B. Linder, R. A. Kromhout, *Journal of Chemical Physics*, 84, 2753 (1986).
- [68] F. London, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 8 (1937).
- [69] A. Unsöld, *Z. Physik*, 43, 563 (1927).
- [70] A. M. Arthur & A. Dalgarno, *Proc. R. S.*, 256, 540 (1960).
- [71] I. C. Percival & M. J. Seaton, *Proceedings of the Cambridge philosophical Society*, 53, 654 (1957).
- [72] A. Ben-Reuven, *Physical Review*, 145, 7, (1966).
- [73] Hutson J. M., Green S., MOLSCAT computer code, version 14, distributed by Collaborative Computational Project No. 6 of the Engineering and Physical Sciences Research Council, UK. (1994)

- [74] P. McGuire, & D. J. Kouri, *J. Chem. Phys.* 60, 2488 (1974).
- [75] T. P. Tsien & R. T. Pack, *Chem. Phys. Lett.*, 6, 54 (1970).
- [76] D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, 85, 6425 (1986).
- [77] B. R. Johnson, *J. Comput. Phys.*, 13, 445 (1973)
- [78] BOUND computer code, version 5, distributed by Collaborative Computational Project No. 6 of the Science and Engineering Research Council (UK), J. M. Hutson (1993).
- [79] B. R. Johnson, *J. Chem. Phys.*, 69 , 4678 (1978).
- [80] D. E. Manolopoulos, PhD thesis, Cambridge University (1988).
- [81] J. M. Hutson, *Comput. Phys. Commun.*, 84 , 1 (1994).
- [82] D. A. Neufeld, M. G. Wolfire & P. Schilke, *ApJ.*, 628, 260, (NWS05) (2005).
- [83] D. A. Neufeld, P. Schilke, K. M. Menten, M. G. Wolfire, J. H. Black, F. Schuller, H. S. P. Müller, S. Thorwirth, R. Güsten & S. Philipp, *ApJ*, 454, L37 (2006).
- [84] Z. Nagy, F. F. S. van der Tak, V. Ossenkopf, M. Gerin, F. Le Petit, J. Le Bourlot, J. H. Black, J. R. Goicoechea, C. Joblin, M. Röllig & Bergin, E. A., *ApJ*, 550, A96 (2013).
- [85] G. Cazzoli, L. Cludi, C. Puzzarini & J. Gauss, *A&A*, 509, A1 (2010).
- [86] G. Cazzoli, L. Cludi, G. Buffa & C. Puzzarini, *ApJS*, 203, 11 (2012).
- [87] V. Guzmán, J. Pety, P. Gratier, J. R. Goicoechea, M. Gerin, E. Roueff & D. Teyssier, *A&A*, 543, L1 (2012).
- [88] V. Guzmán, E. Roueff, J. Gauss, J. Pety, P. Gratier, J. R. Goicoechea, M. Gerin & D. Teyssier, *A&A*, 548, A94 (2012).
- [89] K. Kawaguchi & E. Hirota, *J. Chem. Phys.*, 83, 1437 (1985).
- [90] A. D. Buckingham, in *Intermolecular interactions : from diatomics to biopolymers*, ed. B. Pullman, Wiley, New York (1978).
- [91] R. V. Krems, *J. Chem. Phys.*, 116, 4517 (2002).
- [92] F. Lique, A. Spielfiedel, M.-L. Dubernet & N. Feautrier, *J. Chem. Phys.*, 123, 134316 (2005).

- [93] K. A. Peterson, R. C. Woods, P. Rosmus & H. -J. Werner, *J. Chem. Phys.*, 93, 1889 (1990).
- [94] D. R. Flower. The rotational excitation of CO by H<sub>2</sub>. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, 34, 2731 (2001).
- [95] D. R. Flower & E. Roueff, *J. Phys.*, B, 32, 3399 (1999).
- [96] D. R. Flower, *J. Phys. B*, 32, 1755 (1999).
- [97] F. Dumouchel, J. Kłos, R. Tobiła, A. Bacmann, S. Maret, P. Hily-Blant, A. Faure & F. Lique, *J. Chem. Phys.*, 137, 114306 (2012).
- [98] A. Faure, J. D. Gorfinkiel & J. Tennyson, *MNRAS*, 347, 323 (2004).
- [99] A. Faure, L. Wiesenfeld, Y. Scribano & C. Ceccarelli, *MNRAS*, 420, 699 (2012).
- [100] G. Buffa, *MNRAS*, 421, 719 (2012).
- [101] C. T. Wickham-Jones, H. T. Williams & C. J. S. M. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 87, 5294 (1987).
- [102] X. Yang, E. H. Kim & A. M. Wodtke, *J. Chem. Phys.*, 96, 5111 (1992).
- [103] J. P. Reid, A. J. Thakkar, P. W. Barnes, E. F. Archibong, H. M. Quiney & C. J. S. M. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 107, 2329 (1997).
- [104] G. A. Blake, J. Keene & T. G. Phillips, *ApJ*, 295, 501 (1985).
- [105] P. Schilke, T. G. Phillips & N. Wang, *ApJ*, 441, 334 (1995).
- [106] C. Codella, C. Ceccarelli, S. Bottinelli, M. Salez, S. Viti, B. Lefloch, S. Cabrit, E. Caux, A. Faure, M. Vasta & L. Wiesenfeld, *Astrophys. J.*, 744, 164 (2012).
- [107] D. A. Neufeld & S. Green, *Astrophys. J.* 432, 158 (1994).
- [108] C. M. Lovejoy & D. J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.*, 93, 5387 (1990).
- [109] V. F. Lotrich, H. L. Williams, K. Szalewicz, B. Jeziorski, R. Moszynski, P. E. S. Wormer & Ad. van. der Avoird, *J. Chem. Phys.*, 103, 6076 (1995).
- [110] S. Green & L. Monchick, *J. Chem. Phys.*, 63, 4198 (1975).
- [111] L. A. Collins & N. F. Lane, *Phys. Rev. A*, 14, 1358 (1976).
- [112] W. D. Held, E. Piper, G. Ringer & J. P. Toennies, *Chem. Phys. Lett.*, 75, 260 (1980).

- [113] D. R. Willey, V.-E. Choong & F. C. de Lucia, *J. Chem. Phys.*, 96, 898 (1992).
- [114] H. Jiang, Z. Bacic, G. Murdachaew & K. Szalewicz (unpublished).
- [115] J.L. Fajin, J.L. Cacheiro & B. Fernandez, *J. Chem. Phys.*, 121,4599 (2004) .
- [116] M. Jeziorka, P. Jankowski, K. Szalewicz & B. Jeziorski, *J. Chem. Phys.*, 113, 2957 (2000).
- [117] J. M. Hutson, *J. Chem. Phys.*, 91, 4448 (1989).
- [118] C. M. Lovejoy & D. J. Nesbitt, *Chem. Phys. Lett.*, 147, 490 (1988).
- [119] J. M. Hutson, *J. Chem. Phys.*, 89, 4550 (1988).
- [120] G. Chałasinski, S. M. Cybulski, M. M. Szczesniak,& S. Scheiner, *J. Chem. Phys.*, 91, 7048 (1989).
- [121] G. Chałasinski, M. M. Szczesniak, & B. Kukawska-Tarnawska, *J. Chem. Phys.*, 94, 6677 (1991).
- [122] J. M. Hutson & B. J. Howard, *Mol. Phys.*, 45, 769 (1982).
- [123] R. Moszynski, P. E. S. Wormer, B. Jeziorski, & A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.*, 101, 2811 (1994).
- [124] R. Moszynski, B. Jeziorski, A. van der Avoird, & P. E. S. Wormer, *J. Chem. Phys.*, 101, 2825 (1994).
- [125] J. M. Hutson, *J. Chem. Phys.*, 96, 6752 (1992).
- [126] M. Jeziorska, P. Jankowski, K. Szalewicz, & B. Jeziorski, *J. Chem. Phys.*, 113, 2957 (2000).
- [127] J. M. Hutson & B. J. Howard, *Mol. Phys.*, 45, 791 (1982).
- [128] Y. Zhang & H.-Y. Shi, *THEOCHEM*, 589, 89 (2002).
- [129] G. Murdachaew, K. Szalewicz, H. Jiang & Z. Bačić, *J. Chem. Phys.*, 121, 11839 (2004).
- [130] J. L. Cagide Fajin & B. Fernandez, *Chem. Phys. Lett.*, 419, 55 (2006).
- [131] P. Valiron, M. Wernli, A. Faure, L. Wiesenfeld, C. Rist, Kedzuch S., & J. Noga., *J. Chem. Phys.*, 129, 134306 (2008).

- [132] A. Faure, P. Valiron, M. Wernli, L. Wiesenfeld, C. Rist, J. Noga, & J. Tennyson, *J. Chem. Phys.*, 122, 1102 (2005).
- [133] M. Lanza & F. Lique, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 424, 1261 (2012).
- [134] F. Lique, J. Kłos & M. Hochlaf, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 15672 (2010).
- [135] R. Bukowski, W. Cencek, P. Jankowski, M. Jeziorska, B. Jeziorski, S. A. Kucharski, V. F. Lotrich, A. J. Misquitta, R. Moszynski, K. Patkowski, R. Podeszwa, S. Rybak, K. Szalewicz, H. L. Williams, R. J. Wheatley, P. E. S. Wormer & P. S. Zuchowski, *SAPT2008 : An ab initio Program for Many-Body Symmetry-Adapted Perturbation Theory Calculations of Intermolecular Interaction Energies* (2008).
- [136] G. Maroulis, *J. Chem. Phys.*, 108, 5432 (1998).
- [137] E. W. Kaiser, *J. Chem. Phys.*, 53, 1686 (1970).
- [138] F. H. DeLeeuw & A. Dymanus, *J. Mol. Spectrosc.*, 48, 427 (1973).
- [139] P. Isnard, C. Boulet & A. Levy, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 13, 1433 (1973).
- [140] W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.*, 39, 2263 (1963).
- [141] A. Kumar & W. J. Meath, *Can. J. Chem.*, 63, 1616 (1985).
- [142] H. Hettema, P. E. S. Wormer & A. J. Thakkar, *Mol. Phys.*, 80, 553 (1993).
- [143] R. Shafer & R. G. Gordon, *J. Chem. Phys.*, 58, 5422 (1973).
- [144] S. Green, J. Boissoles & C. Boulet, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 39, 33 (1988).
- [145] M. Giraud, D. Robert & L. Galatry, *J. Chem. Phys.*, 53, 352 (1970).
- [146] R. E. Leckenby & E. J. Robbins, *Proc. R Soc. Lond. A*, 291, 389 (1966).
- [147] L. Mannick & J. C. Stryland, *Can. J. Phys.*, 49, 3056 (1971).
- [148] T. E. Gough, R. E. Miller & G. Scoles, *J. Phys. Chem.*, 85, 4041 (1981).
- [149] S. E. Novick, P. B. Davies, T. R. Dyke & W. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 8547 (1973).

- [150] J. M. Lobue, J. E. Rice & S. E. Novick, *Chem. Phys. Lett.*, 112, 376 (1984).
- [151] A. E. Barton, A. Chablo & B. J. Howard, *Chem. Phys. Lett.*, 60, 414 (1979).
- [152] L. Fredin, B. Nelander & G. Ribbegard, *J. Mol. Spectrosc.*, 53, 410 (1974).
- [153] R. Guasti, V. Schettino & N. Brigot, *Chem. Phys.*, 34, 391 (1978).
- [154] M. A. Walsh, T. H. England, T. R. Dyke & B. J. Howard, *Chem. Phys. Lett.*, 142, 265 (1987).
- [155] K. W. Jucks, Z. S. Huang, D. Dayton, R. E. Miller & W. J. Lafferty, *J. Chem. Phys.*, 86, 4341 (1987).
- [156] K. W. Jucks, Z. S. Huang, R. E. Miller, G. F. Fraser, A. S. Pine & W. J. Lafferty, *J. Chem. Phys.*, 88, 2185 (1988).
- [157] G. A. Pubanz, M. Maroncelli & J. W. Nibler, *Chem. Phys. Lett.*, 120, 313 (1985).
- [158] F. Tassone, G. L. Chiarotti, R. Rousseau, S. Scandolo & E. Tosatti, *Chem. Phys. Chem.*, 6, 1752 (2005).
- [159] C. S. Yoo in *Science and Technology of High Pressure* (Eds. : M. H. Manghnani, W. J. Nellis, M. F. Nicol), University Press, Hyderabad (2000).
- [160] C. S. Yoo, H. Cynn, F. Gygi, G. Gali, V. Iota, M. Nicol, S. Carlsson, D. Haussermann, C. Maiboit, *Phys. Rev. Lett.*, 83, 5527 (1999).
- [161] J. Dong, J. K. Tomfohr, O. Sankey, *Phys. Rev. B*, 61, 5967 (2000).
- [162] B. Holm, R. Ahuja, A. Belonoshko, B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.*, 85, 1258 (2000).
- [163] O. Tschauner, H.-k. Mao, R. J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.*, 87, 075701 (2001).
- [164] M. Santoro, J. Lin, H.-k. Mao, R. Hemley, *J. Chem. Phys.*, 121, 2780 (2001).
- [165] M. Bernasconi, G. L. Chiarotti, P. Focher, M. Parrinello, E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78 (2008).
- [166] C. S. Yoo, V. Iota & H. Cynn, *Phys. Rev. Lett.*, 86, 444 (2001).
- [167] V. Iota & C. S. Yoo, *Phys. Rev. Lett.*, 86, 5922 (2001).

- [168] N. Tajima, S. Tsuzuki, K. Tanabe, K. Aoki & T. Hirano, *Electron. J. Theor. Chem.*, Vol. 2, 139 (1997).
- [169] M. Hashimoto & T. Isobe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 40 (1974).
- [170] N. Brigot, S. Odier, S.H. Walmsley & J.L. Whitten, *Chem. Phys. Lett.*, 49, 157 (1977).
- [171] A. J. Illies, M. L. McKee, and H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.*, 91, 3489 (1987).
- [172] K. Hiraoka, T. Shoda, K. Morise, S. Yamabe, E. Kawai & K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 84, 2091 (1986).
- [173] R.G.A. Bone & N.C. Handy, *Theor. Chim. Acta*, 78, 133 (1990).
- [174] R. Eggenberger, S. Gerber & H. Huber, *Mol. Phys.*, 72, 433 (1991).
- [175] S. Tsuzuki, T. Uchimaru, K. Tanabe, S. Kuwajima, N. Tajima & T. Hirano, *J. Phys. Chem.*, 100, 4400 (1996).
- [176] M. Welker, G. Steinebrunner, J. Solca & H. Huber, *Chem. Phys.*, 213, 253 (1996).
- [177] S. Tsuzuki, T. Uchimaru, M. Mikami & K. Tanabe, *J. Chem. Phys.*, 109, 2169 (1998).
- [178] R. Bukowski, J. Sadlej, B. Jeziorski, P. Jankowski, K. Szalewicz, S.A. Kucharski, H.L. Williams & B.M. Rice, *J. Chem. Phys.*, 110, 3785 (1999).
- [179] S. Bock, E. Bich & E. Vogel, *Chem. Phys.*, 257, 147 (2000).
- [180] M. Bartolomei, F. Pirani, A. Laganà & A. Lombardi, *J. Comp. Chem.*, 33, 1806 (2012).
- [181] G. Granar, C. Rossetti, & D. Bailly, *Mol. Phys.* 58, 627 (1986); G. Granar, in *Accurate Molecular Structure*, editors A. Domenicano & I. Hatgittai Oxford University Press, New York, 1992, p. 65.
- [182] H. Chen & J. C. Light. *J. Chem. Phys.*, 112, 5070 (2000).
- [183] T. R. Dyke, *J. Chem. Phys.*, 66, 492 (1977).
- [184] A. Metropoulos, *Chem. Phys. Lett.*, 83, 357 (1981).
- [185] J. Tennyson & A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.*, 77, 5664 (1982).

- [186] J. Tennyson & A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.*, 80, 2986 (1984).
- [187] M. Hochlaf, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 9967 (2013).
- [188] W. Klopper, *Mol. Phys.*, 99, 481 (2001).
- [189] F. Weigend, A. Köhn & C. Hättig, *J. Chem. Phys.*, 116, 3175 (2002).
- [190] F. Lique, Ph. Halvick, T. Stoecklin & M. Hochlaf, *J. Chem. Phys.*, 136, 244302 (2012).
- [191] O. Yazidi & M. Hochlaf, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 10158 (2013).
- [192] K. Mathivon, R. Linguerri & M. Hochlaf, *J. Chem. Phys.*, 139, 164306 (2013).
- [193] X. Li, K. L. C. Hunt, J. Pipin, D. Bishop, *J. Chem. Phys.*, 105, 10954 (1996).
- [194] N. Zvereva-Loëte, Y. N. Kalugina, V. Boudon, M. A.e Buldakov, & V. N. Cherepanov, *J. Chem. Phys.*, 133, 184302 (2010).
- [195] H. Kling & W. Huettner, *Chem. Phys.*, 90, 207 (1984).
- [196] J.N. Watson, I.E. Craven & G.L.D. Ritchie, *Chem. Phys. Lett.*, 274, 1 (1997).
- [197] G. Maroulis, *Chem. Phys.*, 291, 81 (2003).
- [198] A. Chrissanthopoulos, U. Hohm & U. Wachsmuth, *J. Mol. Struct.*, 526, 323 (2000).
- [199] G. Steinebrunner, A. J. Dyson, B. Kirchner & H. Huber, *J. Chem. Phys.*, 109, 3153 (1198).
- [200] R. A. X. Persson, *J. Chem. Phys.*, 134, 034312 (2011).
- [201] P. Paricaud, M. Predota, A. A. Chialvo, & P. T. Cummings, *J. Chem. Phys.*, 122, 244511 (2005).
- [202] J. C. Holste, K. R. Hall, P. T. Eubank, G. Esper, M. Q. Watson, W. Warowny, D. M. Bailey, J. G. Young, & M. T. Bellomy, *J. Chem. Thermodyn.*, 19, 1233 (1987).
- [203] W. Duschek, R. Kleinrahm, & W. Wagner, *J. Chem. Thermodyn.*, 22, 827 (1990).
- [204] W. Ho, G. Birnbaum, & A. Rosenberg. *J. Chem. Phys.*, 55, 1028 (1971).

- [205] I. R. Dagg, A. Anderson, S. Yan, W. Smith, C. G. Joslin & L. A. A. Read. *Can. J. phys.*, 64, 1475 (1986).
- [206] A. D. Afanasev, N.M. Grigorovitch & M. V. Tonkov. *Opt. Spectrosc.*, (USSR) 58, 772 (1985).
- [207] A. Borysow, M. Moraldi. *Phys. rev. Lett.*, 68, 3686 (1992).
- [208] Y. N. Kalugina, Communication privée.
- [209] F. L. Schöier, F. F. S. van der Tak, E. F. van Dishoeck & J. H. Black, *A&A*, 432, 369 (2005).
- [210] K. Mathivon, R. Linguerri & M. Hochlaf, *J. Chem. Phys.*, 139, 16 (2013).

# Annexe A

## Coefficients radiaux $V_\lambda$

TABLE A.1 – Coefficients radiaux  $V_\lambda$  du système  $^{12}\text{CF}^+\text{-He}$ .

$R(\text{a}_0)$	$V_0 (\text{cm}^{-1})$	$V_1 (\text{cm}^{-1})$	$V_2 (\text{cm}^{-1})$	$V_3 (\text{cm}^{-1})$
3,000	22002,27500	-3798,70500	-11524,35600	
3,250	14439,34600	-7002,77900	-11499,23600	
3,500	9219,69200	-6975,51100	-9404,29700	
3,750	5672,98600	-5619,28400	-6808,63400	
4,000	3360,48900	-4091,07100	-4650,05300	
4,250	1901,42000	-2794,85300	-3063,10500	
4,500	1008,77700	-1821,05600	-1966,73000	
4,750	479,85000	-1139,64000	-1238,21900	
5,000	177,85400	-685,50200	-766,86500	
5,250	13,75300	-394,61000	-468,27500	
5,500	-68,90800	-214,56300	-282,26900	
5,750	-104,99600	-106,93500	-168,11800	
6,000	-115,54700	-45,02500	-99,00800	
6,250	-112,93600	-11,13400	-57,78000	
6,500	-104,20600	6,21400	-33,35300	
6,750	-93,22400	14,09800	-19,18300	
7,000	-82,01700	16,78900	-10,99900	
7,250	-71,55000	16,79500	-6,33500	
7,500	-62,18400	15,52100	-3,67100	
7,750	-54,05900	13,81500	-2,20200	
8,000	-47,06200	12,01600	-1,36000	
8,250	-41,09500	10,34100	-,89700	
8,500	-36,00600	8,84800	-,63100	
9,000	-31,66600	7,56000	-,47100	
9,250	-27,95800	6,46500	-,37100	
9,500	-24,77700	5,54200	-,30700	
9,750	-22,03900	4,76600	-,25900	
10,00	-19,67400	4,11400	-,22300	
10,25	-17,62100	3,56600	-,19200	
10,50	-15,83300	3,10200	-,16700	
10,75	-14,26800	2,70900	-,14500	
11,00	-12,89500	2,37500	-,12600	
11,25	-11,68500	2,08900	-,10900	
11,50	-10,61500	1,84400	-,09500	
11,75	-9,66700	1,63300	-,08300	
12,00	-8,82300	1,45000	-,07300	

TABLE A.2 – Coefficients radiaux  $V_\lambda$  de la surface CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ du système HCl-He.

R(a <sub>0</sub> )	V <sub>0</sub> (cm <sup>-1</sup> )	V <sub>1</sub> (cm <sup>-1</sup> )	V <sub>2</sub> (cm <sup>-1</sup> )	V <sub>3</sub> (cm <sup>-1</sup> )
3,00	31722,546	13454,491	14284,873	20456,212
3,25	20300,025	8460,726	8384,311	12030,433
3,50	12878,915	5458,808	5103,576	7401,447
3,75	8088,065	3542,802	3138,935	4649,221
4,00	5019,923	2284,454	1914,531	2930,143
4,25	3073,520	1454,195	1144,790	1834,860
4,50	1851,63	1 910,708	665,612	1135,759
4,75	1093,329	559,717	373,132	692,754
5,00	628,723	336,711	199,271	415,448
5,25	348,183	197,501	99,115	244,381
5,50	181,723	112,168	43,532	140,477
5,75	85,123	60,914	14,149	78,400
6,00	30,740	30,833	-0,283	42,027
6,25	1,477	13,711	-6,500	21,174
6,50	-13,112	4,322	-8,417	9,556
6,75	-19,345	-0,519	-8,253	3,320
7,00	-20,973	-2,762	-7,252	0,140
7,25	-20,235	-3,602	-6,014	-1,338
7,50	-18,389	-3,704	-4,819	-1,890
7,75	-16,141	-3,446	-3,816	-1,991
8,00	-13,887	-3,050	-3,002	-1,868
8,25	-11,799	-2,617	-2,354	-1,648
8,50	-9,955	-2,213	-1,866	-1,407
8,75	-8,383	-1,845	-1,476	-1,178
9,00	-7,044	-1,527	-1,194	-0,984
9,25	-5,930	-1,266	-0,965	-0,800
9,50	-5,005	-1,043	-0,797	-0,655
9,75	-4,242	-0,870	-0,655	-0,521
10,00	-3,610	-0,714	-0,550	-0,439
10,25	-3,082	-0,591	-0,462	-0,357
10,50	-2,643	-0,494	-0,385	-0,278
10,75	-2,278	-0,411	-0,321	-0,223
11,00	-1,971	-0,339	-0,268	-0,184
11,25	-1,713	-0,281	-0,222	-0,150
11,50	-1,493	-0,239	-0,183	-0,118
11,75	-1,307	-0,198	-0,151	-0,092
12,00	-1,148	-0,167	-0,125	-0,071

TABLE A.3 – Coefficients radiaux  $V_\lambda$  de la surface CCSD(T)/CBS du système HCl-He.

R( $a_0$ )	$V_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$V_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$V_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$V_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
3,00	31481,000	13384,000	14207,000	20412,000
3,25	20114,000	8297,900	8186,800	11831,000
3,50	12763,000	5345,900	4981,900	7284,700
3,75	8013,600	3466,500	3063,900	4580,500
4,00	4969,500	2231,000	1864,000	2884,100
4,25	3038,700	1416,600	1109,800	1801,900
4,50	1827,900	884,690	641,830	1112,200
4,75	1077,700	542,210	357,470	676,500
5,00	618,850	325,190	189,130	404,570
5,25	342,310	189,990	92,549	237,210
5,50	178,550	107,320	39,255	135,780
5,75	83,706	57,793	11,366	75,341
6,00	30,427	28,842	-2,087	40,030
6,25	1,822	12,432	-7,664	19,877
6,50	-12,419	3,515	-9,176	8,715
6,75	-18,512	-1,028	-8,765	2,785
7,00	-20,153	-3,089	-7,586	-0,171
7,25	-19,499	-3,796	-6,224	-1,487
7,50	-17,781	-3,807	-4,949	-1,935
7,75	-15,680	-3,492	-3,865	-1,949
8,00	-13,556	-3,055	-2,989	-1,771
8,25	-11,582	-2,600	-2,304	-1,526
8,50	-9,829	-2,179	-1,779	-1,276
9,00	-7,026	-1,496	-1,078	-0,855
9,25	-5,941	-1,236	-0,850	-0,695
9,50	-5,033	-1,021	-0,677	-0,564
9,75	-4,274	-0,846	-0,545	-0,459
10,00	-3,639	-0,702	-0,443	-0,375
10,25	-3,110	-0,585	-0,363	-0,307
10,50	-2,666	-0,490	-0,300	-0,253
10,75	-2,293	-0,411	-0,250	-0,209
11,00	-1,980	-0,346	-0,210	-0,174
11,25	-1,715	-0,293	-0,177	-0,145
11,50	-1,491	-0,249	-0,150	-0,122
11,75	-1,300	-0,212	-0,128	-0,103
12,00	-1,137	-0,181	-0,110	-0,087

# Annexe B

## Taux de collision

TABLE B.1 – Taux de la désexcitation (en  $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ) de l'isotope  $^{12}\text{CF}^+$  par collision avec He en fonction de la température cinétique (en K)

J-J'	10,00	20,00	30,00
1 - 0	7,4111E-11	6,0586E-11	5,3226E-11
2 - 0	5,3581E-11	4,9489E-11	4,6279E-11
2 - 1	1,3225E-10	1,1693E-10	1,0518E-10
3 - 0	3,1672E-11	2,7819E-11	2,4551E-11
3 - 1	1,2522E-10	1,1933E-10	1,1323E-10
3 - 2	1,4990E-10	1,3419E-10	1,2302E-10
4 - 0	2,8397E-11	2,8369E-11	2,7500E-11
4 - 1	6,1093E-11	5,5148E-11	4,9776E-11
4 - 2	1,3101E-10	1,2907E-10	1,2458E-10
4 - 3	1,4509E-10	1,3110E-10	1,2227E-10
5 - 0	1,4681E-11	1,2900E-11	1,1401E-11
5 - 1	5,3737E-11	5,4595E-11	5,3580E-11
5 - 2	7,0191E-11	6,3985E-11	5,8198E-11
5 - 3	1,2420E-10	1,2511E-10	1,2258E-10
5 - 4	1,1994E-10	1,1246E-10	1,0802E-10
6 - 0	1,1761E-11	1,1876E-11	1,1613E-11
6 - 1	2,7469E-11	2,5804E-11	2,3734E-11
6 - 2	6,9283E-11	6,8965E-11	6,7333E-11
6 - 3	6,3981E-11	6,1014E-11	5,7223E-11
6 - 4	1,2729E-10	1,2771E-10	1,2552E-10
6 - 5	9,6766E-11	9,6234E-11	9,5121E-11
7 - 0	6,2139E-12	5,8988E-12	5,4950E-12
7 - 1	2,6628E-11	2,6126E-11	2,5204E-11
7 - 2	3,1405E-11	3,0341E-11	2,8635E-11
7 - 3	8,2100E-11	7,8473E-11	7,5614E-11
7 - 4	5,5789E-11	5,5794E-11	5,3904E-11
7 - 5	1,3793E-10	1,3440E-10	1,3107E-10

J-J'	10,00	20,00	30,00
7 - 6	7,9842E-11	8,3751E-11	8,4806E-11
8 - 0	5,6531E-12	5,5648E-12	5,3286E-12
8 - 1	1,3409E-11	1,2997E-11	1,2352E-11
8 - 2	3,3326E-11	3,2589E-11	3,1536E-11
8 - 3	3,3081E-11	3,2318E-11	3,0923E-11
8 - 4	8,7710E-11	8,3492E-11	8,0180E-11
8 - 5	5,2822E-11	5,3146E-11	5,1859E-11
8 - 6	1,4683E-10	1,4184E-10	1,3732E-10
8 - 7	6,9525E-11	7,5281E-11	7,7381E-11
9 - 0	3,5033E-12	3,4165E-12	3,2655E-12
9 - 1	1,3115E-11	1,2776E-11	1,2191E-11
9 - 2	1,7240E-11	1,6969E-11	1,6352E-11
9 - 3	3,5632E-11	3,5089E-11	3,4162E-11
9 - 4	3,1998E-11	3,1885E-11	3,1048E-11
9 - 5	8,8803E-11	8,5108E-11	8,1786E-11
9 - 6	4,8249E-11	4,9333E-11	4,8898E-11
9 - 7	1,4932E-10	1,4519E-10	1,4047E-10
9 - 8	6,4248E-11	6,9323E-11	7,1663E-11
10 - 0	3,8728E-12	3,5912E-12	3,3305E-12
10 - 1	9,1411E-12	8,7473E-12	8,3145E-12
10 - 2	1,7109E-11	1,6633E-11	1,5911E-11
10 - 3	1,8938E-11	1,8824E-11	1,8337E-11
10 - 4	3,6140E-11	3,5856E-11	3,5122E-11
10 - 5	2,8207E-11	2,9419E-11	2,9460E-11
10 - 6	8,8423E-11	8,4943E-11	8,1849E-11
10 - 7	4,1383E-11	4,4216E-11	4,5057E-11
10 - 8	1,4892E-10	1,4495E-10	1,4044E-10
10 - 9	6,0717E-11	6,5222E-11	6,7775E-11

J-J'	50,00	70,00	100,00
1 - 0	4,6749E-11	4,4703E-11	4,4143E-11
2 - 0	4,1872E-11	3,9082E-11	3,6453E-11
2 - 1	9,1069E-11	8,3794E-11	7,8262E-11
3 - 0	1,9817E-11	1,6767E-11	1,3932E-11
3 - 1	1,0289E-10	9,5271E-11	8,7365E-11
3 - 2	1,0896E-10	1,0087E-10	9,3869E-11
4 - 0	2,5483E-11	2,3752E-11	2,1782E-11
4 - 1	4,1447E-11	3,5736E-11	3,0176E-11
4 - 2	1,1582E-10	1,0885E-10	1,0132E-10
4 - 3	1,1128E-10	1,0464E-10	9,8484E-11
5 - 0	9,3439E-12	8,0328E-12	6,7919E-12
5 - 1	5,0449E-11	4,7543E-11	4,4152E-11
5 - 2	4,9448E-11	4,3417E-11	3,7404E-11
5 - 3	1,1601E-10	1,1017E-10	1,0351E-10
5 - 4	1,0244E-10	9,8915E-11	9,5421E-11
6 - 0	1,0874E-11	1,0233E-11	9,5306E-12
6 - 1	2,0337E-11	1,7905E-11	1,5435E-11
6 - 2	6,3062E-11	5,9159E-11	5,4643E-11
6 - 3	5,0714E-11	4,5813E-11	4,0599E-11
6 - 4	1,1929E-10	1,1343E-10	1,0656E-10
6 - 5	9,3366E-11	9,2164E-11	9,0827E-11
7 - 0	4,7955E-12	4,2671E-12	3,7095E-12
7 - 1	2,3307E-11	2,1775E-11	2,0144E-11
7 - 2	2,5465E-11	2,2973E-11	2,0275E-11
7 - 3	7,0260E-11	6,5739E-11	6,0568E-11
7 - 4	4,9620E-11	4,5963E-11	4,1790E-11
7 - 5	1,2390E-10	1,1749E-10	1,1004E-10

J-J'	50,00	70,00	100,00
7 - 6	8,5376E-11	8,5603E-11	8,5734E-11
8 - 0	4,8526E-12	4,4834E-12	4,1103E-12
8 - 1	1,1098E-11	1,0068E-11	8,9204E-12
8 - 2	2,9365E-11	2,7541E-11	2,5520E-11
8 - 3	2,8171E-11	2,5891E-11	2,3324E-11
8 - 4	7,4314E-11	6,9494E-11	6,4014E-11
8 - 5	4,8609E-11	4,5700E-11	4,2291E-11
8 - 6	1,2864E-10	1,2131E-10	1,1302E-10
8 - 7	7,9042E-11	7,9915E-11	8,0775E-11
9 - 0	2,9599E-12	2,7024E-12	2,4085E-12
9 - 1	1,1086E-11	1,0228E-11	9,3389E-12
9 - 2	1,5007E-11	1,3829E-11	1,2464E-11
9 - 3	3,2153E-11	3,0408E-11	2,8412E-11
9 - 4	2,9003E-11	2,7137E-11	2,4934E-11
9 - 5	7,5850E-11	7,1017E-11	6,5562E-11
9 - 6	4,6789E-11	4,4569E-11	4,1815E-11
9 - 7	1,3127E-10	1,2358E-10	1,1492E-10
9 - 8	7,3711E-11	7,4778E-11	7,5871E-11
10 - 0	2,9262E-12	2,6378E-12	2,3462E-12
10 - 1	7,5425E-12	6,9190E-12	6,2131E-12
10 - 2	1,4592E-11	1,3579E-11	1,2515E-11
10 - 3	1,7127E-11	1,6001E-11	1,4654E-11
10 - 4	3,3375E-11	3,1823E-11	3,0037E-11
10 - 5	2,8382E-11	2,7033E-11	2,5283E-11
10 - 6	7,6240E-11	7,1638E-11	6,6425E-11
10 - 7	4,4351E-11	4,2843E-11	4,0695E-11
10 - 8	1,3161E-10	1,2413E-10	1,1559E-10
10 - 9	7,0053E-11	7,1139E-11	7,2247E-11

J-J'	150,00	200,00	250,00	300,00
1 - 0	4,4571E-11	4,4944E-11	4,5029E-11	4,4865E-11
2 - 0	3,4033E-11	3,2738E-11	3,1978E-11	3,1483E-11
2 - 1	7,4157E-11	7,2049E-11	7,0561E-11	6,9280E-11
3 - 0	1,1394E-11	1,0037E-11	9,2031E-12	8,6366E-12
3 - 1	7,9400E-11	7,4706E-11	7,1652E-11	6,9476E-11
3 - 2	8,7836E-11	8,4467E-11	8,2138E-11	8,0262E-11
4 - 0	1,9602E-11	1,8190E-11	1,7194E-11	1,6436E-11
4 - 1	2,4989E-11	2,2145E-11	2,0384E-11	1,9185E-11
4 - 2	9,3519E-11	8,8881E-11	8,5866E-11	8,3707E-11
4 - 3	9,2702E-11	8,9256E-11	8,6816E-11	8,4843E-11
5 - 0	5,6553E-12	5,0454E-12	4,6769E-12	4,4318E-12
5 - 1	4,0366E-11	3,7926E-11	3,6216E-11	3,4915E-11
5 - 2	3,1600E-11	2,8322E-11	2,6260E-11	2,4844E-11
5 - 3	9,6429E-11	9,2214E-11	8,9525E-11	8,7635E-11
5 - 4	9,1756E-11	8,9291E-11	8,7380E-11	8,5719E-11
6 - 0	8,8024E-12	8,3687E-12	8,0833E-12	7,8726E-12
6 - 1	1,3038E-11	1,1705E-11	1,0891E-11	1,0350E-11
6 - 2	4,9707E-11	4,6629E-11	4,4547E-11	4,3010E-11
6 - 3	3,5220E-11	3,2004E-11	2,9899E-11	2,8407E-11
6 - 4	9,9103E-11	9,4626E-11	9,1766E-11	8,9759E-11
6 - 5	8,9103E-11	8,7673E-11	8,6386E-11	8,5129E-11
7 - 0	3,1521E-12	2,8399E-12	2,6523E-12	2,5311E-12
7 - 1	1,8520E-11	1,7610E-11	1,7053E-11	1,6673E-11
7 - 2	1,7493E-11	1,5866E-11	1,4833E-11	1,4124E-11
7 - 3	5,4906E-11	5,1367E-11	4,8973E-11	4,7212E-11
7 - 4	3,7203E-11	3,4313E-11	3,2348E-11	3,0906E-11
7 - 5	1,0193E-10	9,7019E-11	9,3843E-11	9,1586E-11

J-J'	150,00	200,00	250,00	300,00
7 - 6	8,5564E-11	8,5108E-11	8,4479E-11	8,3685E-11
8 - 0	3,7701E-12	3,6052E-12	3,5243E-12	3,4832E-12
8 - 1	7,7125E-12	7,0043E-12	6,5622E-12	6,2662E-12
8 - 2	2,3430E-11	2,2230E-11	2,1491E-11	2,0987E-11
8 - 3	2,0569E-11	1,8893E-11	1,7796E-11	1,7017E-11
8 - 4	5,7992E-11	5,4199E-11	5,1611E-11	4,9691E-11
8 - 5	3,8442E-11	3,5942E-11	3,4191E-11	3,2865E-11
8 - 6	1,0417E-10	9,8845E-11	9,5405E-11	9,2948E-11
8 - 7	8,1543E-11	8,1792E-11	8,1694E-11	8,1297E-11
9 - 0	2,0899E-12	1,8967E-12	1,7725E-12	1,6870E-12
9 - 1	8,4940E-12	8,0605E-12	7,8302E-12	7,6992E-12
9 - 2	1,0973E-11	1,0066E-11	9,4805E-12	9,0731E-12
9 - 3	2,6267E-11	2,4988E-11	2,4172E-11	2,3592E-11
9 - 4	2,2474E-11	2,0925E-11	1,9877E-11	1,9106E-11
9 - 5	5,9590E-11	5,5822E-11	5,3237E-11	5,1297E-11
9 - 6	3,8606E-11	3,6477E-11	3,4952E-11	3,3763E-11
9 - 7	1,0573E-10	1,0023E-10	9,6678E-11	9,4128E-11
9 - 8	7,7074E-11	7,7779E-11	7,8098E-11	7,8054E-11
10 - 0	2,0699E-12	1,9246E-12	1,8436E-12	1,7951E-12
10 - 1	5,4409E-12	4,9616E-12	4,6428E-12	4,4138E-12
10 - 2	1,1467E-11	1,0902E-11	1,0582E-11	1,0385E-11
10 - 3	1,3141E-11	1,2191E-11	1,1555E-11	1,1093E-11
10 - 4	2,8093E-11	2,6913E-11	2,6143E-11	2,5575E-11
10 - 5	2,3231E-11	2,1898E-11	2,0971E-11	2,0262E-11
10 - 6	6,0696E-11	5,7059E-11	5,4538E-11	5,2617E-11
10 - 7	3,8064E-11	3,6303E-11	3,5038E-11	3,4032E-11
10 - 8	1,0638E-10	1,0080E-10	9,7151E-11	9,4486E-11
10 - 9	7,3638E-11	7,4644E-11	7,5282E-11	7,5525E-11

TABLE B.2 – Taux de la désexcitation (en  $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ) de l'isotope  $^{13}\text{CF}^+$  par collision avec He en fonction de la température cinétique (en K)

J-J'	10,00	20,00	30,00
1 - 0	6,9993E-11	5,6259E-11	4,9067E-11
2 - 0	5,2202E-11	4,8295E-11	4,4986E-11
2 - 1	1,2868E-10	1,1137E-10	9,9563E-11
3 - 0	2,8330E-11	2,5421E-11	2,2675E-11
3 - 1	1,3021E-10	1,2075E-10	1,1283E-10
3 - 2	1,4112E-10	1,2685E-10	1,1650E-10
4 - 0	3,0842E-11	3,0043E-11	2,8596E-11
4 - 1	5,8262E-11	5,3273E-11	4,8288E-11
4 - 2	1,3751E-10	1,3269E-10	1,2673E-10
4 - 3	1,3644E-10	1,2471E-10	1,1661E-10
5 - 0	1,4075E-11	1,2380E-11	1,0973E-11
5 - 1	5,7103E-11	5,6573E-11	5,4841E-11
5 - 2	6,7381E-11	6,1410E-11	5,5817E-11
5 - 3	1,2667E-10	1,2624E-10	1,2297E-10
5 - 4	1,1771E-10	1,0968E-10	1,0503E-10
6 - 0	1,1361E-11	1,1799E-11	1,1623E-11
6 - 1	2,8098E-11	2,5561E-11	2,3175E-11
6 - 2	6,8474E-11	6,8748E-11	6,7180E-11
6 - 3	6,4578E-11	6,0494E-11	5,6217E-11
6 - 4	1,2519E-10	1,2594E-10	1,2388E-10
6 - 5	9,7911E-11	9,5848E-11	9,4033E-11
7 - 0	6,0770E-12	5,6865E-12	5,2614E-12
7 - 1	2,8044E-11	2,7467E-11	2,6376E-11
7 - 2	3,1064E-11	2,9620E-11	2,7744E-11
7 - 3	7,9790E-11	7,7165E-11	7,4693E-11
7 - 4	5,6542E-11	5,5656E-11	5,3251E-11
7 - 5	1,2824E-10	1,2771E-10	1,2582E-10

J-J'	10,00	20,00	30,00
7 - 6	8,2094E-11	8,4381E-11	8,4517E-11
8 - 0	6,3035E-12	6,1273E-12	5,8066E-12
8 - 1	1,2755E-11	1,2400E-11	1,1761E-11
8 - 2	3,5367E-11	3,4381E-11	3,3062E-11
8 - 3	3,2416E-11	3,1599E-11	3,0089E-11
8 - 4	8,3980E-11	8,1444E-11	7,8673E-11
8 - 5	5,2832E-11	5,2957E-11	5,1321E-11
8 - 6	1,3412E-10	1,3313E-10	1,3046E-10
8 - 7	7,0305E-11	7,5984E-11	7,7487E-11
9 - 0	3,2224E-12	3,1827E-12	3,0528E-12
9 - 1	1,4056E-11	1,3581E-11	1,2895E-11
9 - 2	1,6651E-11	1,6454E-11	1,5815E-11
9 - 3	3,6868E-11	3,6362E-11	3,5303E-11
9 - 4	3,3007E-11	3,2487E-11	3,1262E-11
9 - 5	8,6753E-11	8,3976E-11	8,0920E-11
9 - 6	5,0260E-11	5,0660E-11	4,9525E-11
9 - 7	1,4077E-10	1,3873E-10	1,3509E-10
9 - 8	6,4170E-11	6,9568E-11	7,1473E-11
10 - 0	3,8800E-12	3,6257E-12	3,3764E-12
10 - 1	8,1762E-12	8,0100E-12	7,6834E-12
10 - 2	1,7537E-11	1,7083E-11	1,6334E-11
10 - 3	1,8325E-11	1,8322E-11	1,7819E-11
10 - 4	3,6974E-11	3,6878E-11	3,6068E-11
10 - 5	3,0032E-11	3,0603E-11	3,0123E-11
10 - 6	8,7322E-11	8,4931E-11	8,1994E-11
10 - 7	4,4413E-11	4,6175E-11	4,6153E-11
10 - 8	1,4272E-10	1,4084E-10	1,3699E-10
10 - 9	6,0613E-11	6,5398E-11	6,7545E-11

J-J'	50,00	70,00	100,00
1 - 0	4,2654E-11	4,0453E-11	3,9564E-11
2 - 0	4,0441E-11	3,7601E-11	3,4960E-11
2 - 1	8,5646E-11	7,8293E-11	7,2426E-11
3 - 0	1,8493E-11	1,5723E-11	1,3111E-11
3 - 1	1,0098E-10	9,2824E-11	8,4662E-11
3 - 2	1,0312E-10	9,5088E-11	8,7830E-11
4 - 0	2,5935E-11	2,3889E-11	2,1682E-11
4 - 1	4,0264E-11	3,4684E-11	2,9226E-11
4 - 2	1,1634E-10	1,0852E-10	1,0032E-10
4 - 3	1,0596E-10	9,9178E-11	9,2615E-11
5 - 0	9,0254E-12	7,7740E-12	6,5836E-12
5 - 1	5,0982E-11	4,7739E-11	4,4112E-11
5 - 2	4,7323E-11	4,1481E-11	3,5680E-11
5 - 3	1,1565E-10	1,0940E-10	1,0243E-10
5 - 4	9,8958E-11	9,4867E-11	9,0585E-11
6 - 0	1,0924E-11	1,0297E-11	9,6150E-12
6 - 1	1,9632E-11	1,7222E-11	1,4827E-11
6 - 2	6,2834E-11	5,8887E-11	5,4368E-11
6 - 3	4,9313E-11	4,4280E-11	3,9021E-11
6 - 4	1,1772E-10	1,1186E-10	1,0499E-10
6 - 5	9,1257E-11	8,9201E-11	8,6833E-11
7 - 0	4,5724E-12	4,0696E-12	3,5453E-12
7 - 1	2,4206E-11	2,2518E-11	2,0779E-11
7 - 2	2,4500E-11	2,2045E-11	1,9433E-11
7 - 3	6,9641E-11	6,5254E-11	6,0200E-11
7 - 4	4,8449E-11	4,4567E-11	4,0259E-11
7 - 5	1,2002E-10	1,1425E-10	1,0731E-10

J-J'	50,00	70,00	100,00
7 - 6	8,3896E-11	8,3223E-11	8,2295E-11
8 - 0	5,2128E-12	4,7752E-12	4,3495E-12
8 - 1	1,0546E-11	9,5721E-12	8,4979E-12
8 - 2	3,0530E-11	2,8513E-11	2,6336E-11
8 - 3	2,7246E-11	2,4967E-11	2,2447E-11
8 - 4	7,3284E-11	6,8707E-11	6,3436E-11
8 - 5	4,7620E-11	4,4473E-11	4,0885E-11
8 - 6	1,2361E-10	1,1720E-10	1,0965E-10
8 - 7	7,8069E-11	7,8055E-11	7,7845E-11
9 - 0	2,7782E-12	2,5451E-12	2,2776E-12
9 - 1	1,1650E-11	1,0708E-11	9,7553E-12
9 - 2	1,4462E-11	1,3309E-11	1,1987E-11
9 - 3	3,3084E-11	3,1230E-11	2,9175E-11
9 - 4	2,8786E-11	2,6714E-11	2,4365E-11
9 - 5	7,5198E-11	7,0485E-11	6,5155E-11
9 - 6	4,6572E-11	4,3900E-11	4,0772E-11
9 - 7	1,2704E-10	1,1993E-10	1,1180E-10
9 - 8	7,2635E-11	7,2962E-11	7,3142E-11
10 - 0	2,9787E-12	2,6902E-12	2,3971E-12
10 - 1	7,0315E-12	6,4846E-12	5,8543E-12
10 - 2	1,4960E-11	1,3913E-11	1,2835E-11
10 - 3	1,6585E-11	1,5461E-11	1,4134E-11
10 - 4	3,4174E-11	3,2552E-11	3,0743E-11
10 - 5	2,8467E-11	2,6828E-11	2,4853E-11
10 - 6	7,6356E-11	7,1695E-11	6,6427E-11
10 - 7	4,4484E-11	4,2485E-11	3,9938E-11
10 - 8	1,2866E-10	1,2137E-10	1,1299E-10
10 - 9	6,9061E-11	6,9537E-11	6,9885E-11

J-J'	150,00	200,00	250,00	300,00
1 - 0	3,9513E-11	3,9568E-11	3,9457E-11	3,9183E-11
2 - 0	3,2576E-11	3,1336E-11	3,0631E-11	3,0187E-11
2 - 1	6,7747E-11	6,5232E-11	6,3486E-11	6,2056E-11
3 - 0	1,0746E-11	9,4735E-12	8,6910E-12	8,1598E-12
3 - 1	7,6645E-11	7,2000E-11	6,9016E-11	6,6915E-11
3 - 2	8,1245E-11	7,7459E-11	7,4854E-11	7,2809E-11
4 - 0	1,9327E-11	1,7833E-11	1,6793E-11	1,6011E-11
4 - 1	2,4128E-11	2,1339E-11	1,9617E-11	1,8449E-11
4 - 2	9,2069E-11	8,7244E-11	8,4135E-11	8,1924E-11
4 - 3	8,6190E-11	8,2294E-11	7,9564E-11	7,7418E-11
5 - 0	5,4907E-12	4,9054E-12	4,5523E-12	4,3168E-12
5 - 1	4,0165E-11	3,7641E-11	3,5872E-11	3,4524E-11
5 - 2	3,0111E-11	2,6993E-11	2,5049E-11	2,3725E-11
5 - 3	9,5136E-11	9,0865E-11	8,8167E-11	8,6283E-11
5 - 4	8,5936E-11	8,2832E-11	8,0515E-11	7,8604E-11
6 - 0	8,9149E-12	8,4922E-12	8,2042E-12	7,9834E-12
6 - 1	1,2538E-11	1,1282E-11	1,0525E-11	1,0027E-11
6 - 2	4,9473E-11	4,6428E-11	4,4362E-11	4,2834E-11
6 - 3	3,3684E-11	3,0545E-11	2,8522E-11	2,7109E-11
6 - 4	9,7569E-11	9,3151E-11	9,0356E-11	8,8411E-11
6 - 5	8,3917E-11	8,1732E-11	7,9961E-11	7,8398E-11
7 - 0	3,0251E-12	2,7381E-12	2,5699E-12	2,4642E-12
7 - 1	1,9106E-11	1,8184E-11	1,7615E-11	1,7214E-11
7 - 2	1,6774E-11	1,5240E-11	1,4282E-11	1,3634E-11
7 - 3	5,4650E-11	5,1174E-11	4,8821E-11	4,7089E-11
7 - 4	3,5636E-11	3,2783E-11	3,0877E-11	2,9501E-11
7 - 5	9,9639E-11	9,4988E-11	9,1997E-11	8,9886E-11

J-J'	150,00	200,00	250,00	300,00
7 - 6	8,0896E-11	7,9645E-11	7,8489E-11	7,7346E-11
8 - 0	3,9818E-12	3,8147E-12	3,7366E-12	3,6975E-12
8 - 1	7,3737E-12	6,7228E-12	6,3265E-12	6,0694E-12
8 - 2	2,4185E-11	2,2973E-11	2,2226E-11	2,1709E-11
8 - 3	1,9779E-11	1,8180E-11	1,7147E-11	1,6424E-11
8 - 4	5,7594E-11	5,3894E-11	5,1366E-11	4,9492E-11
8 - 5	3,6928E-11	3,4411E-11	3,2679E-11	3,1385E-11
8 - 6	1,0146E-10	9,6526E-11	9,3358E-11	9,1111E-11
8 - 7	7,7338E-11	7,6743E-11	7,6076E-11	7,5296E-11
9 - 0	1,9847E-12	1,8069E-12	1,6943E-12	1,6187E-12
9 - 1	8,8874E-12	8,4709E-12	8,2663E-12	8,1595E-12
9 - 2	1,0554E-11	9,6907E-12	9,1427E-12	8,7688E-12
9 - 3	2,7026E-11	2,5763E-11	2,4957E-11	2,4378E-11
9 - 4	2,1819E-11	2,0254E-11	1,9214E-11	1,8460E-11
9 - 5	5,9311E-11	5,5612E-11	5,3073E-11	5,1172E-11
9 - 6	3,7272E-11	3,5027E-11	3,3463E-11	3,2271E-11
9 - 7	1,0312E-10	9,7955E-11	9,4639E-11	9,2274E-11
9 - 8	7,3221E-11	7,3159E-11	7,2954E-11	7,2558E-11
10 - 0	2,1243E-12	1,9892E-12	1,9211E-12	1,8858E-12
10 - 1	5,1521E-12	4,7117E-12	4,4195E-12	4,2119E-12
10 - 2	1,1819E-11	1,1307E-11	1,1042E-11	1,0892E-11
10 - 3	1,2654E-11	1,1738E-11	1,1136E-11	1,0706E-11
10 - 4	2,8828E-11	2,7678E-11	2,6922E-11	2,6356E-11
10 - 5	2,2643E-11	2,1261E-11	2,0327E-11	1,9631E-11
10 - 6	6,0648E-11	5,6976E-11	5,4430E-11	5,2493E-11
10 - 7	3,6994E-11	3,5103E-11	3,3791E-11	3,2782E-11
10 - 8	1,0398E-10	9,8575E-11	9,5072E-11	9,2538E-11
10 - 9	7,0293E-11	7,0585E-11	7,0708E-11	7,0590E-11

TABLE B.3 – Taux de la désexcitation (en  $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ) de la molécule HCl par collision avec He en fonction de la température cinétique (en K). Résultats générés à partir de la surface CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ.

J-J'	10,00	20,00	30,00
1 - 0	2,8570E-12	4,3717E-12	5,8895E-12
2 - 0	1,8181E-12	2,1214E-12	2,5364E-12
2 - 1	1,4458E-11	1,4972E-11	1,5910E-11
3 - 0	1,5081E-12	1,6396E-12	1,7636E-12
3 - 1	2,6185E-12	3,0194E-12	3,5389E-12
3 - 2	1,4467E-11	1,5561E-11	1,6822E-11
4 - 0	4,3579E-13	5,2349E-13	6,1493E-13
4 - 1	6,6495E-13	8,0571E-13	9,5009E-13
4 - 2	2,3050E-12	2,7629E-12	3,2586E-12
4 - 3	1,3871E-11	1,5808E-11	1,7587E-11
5 - 0	1,2344E-13	1,5971E-13	1,9917E-13
5 - 1	2,6999E-13	3,4533E-13	4,2290E-13
5 - 2	2,8200E-13	3,6367E-13	4,4920E-13
5 - 3	2,0994E-12	2,6347E-12	3,1757E-12
5 - 4	1,2144E-11	1,4576E-11	1,6717E-11
6 - 0	1,2147E-14	1,6944E-14	2,2382E-14
6 - 1	1,1013E-13	1,5118E-13	1,9515E-13
6 - 2	1,5573E-13	2,1148E-13	2,6883E-13
6 - 3	1,9751E-13	2,6664E-13	3,3787E-13
6 - 4	1,7530E-12	2,3163E-12	2,8666E-12
6 - 5	9,8954E-12	1,2562E-11	1,4861E-11
7 - 0	3,3183E-15	5,1491E-15	7,0104E-15
7 - 1	2,0283E-14	3,1461E-14	4,2943E-14
7 - 2	6,3396E-14	9,7717E-14	1,3205E-13
7 - 3	8,2070E-14	1,2479E-13	1,6572E-13
7 - 4	1,7277E-13	2,5942E-13	3,4070E-13
7 - 5	1,2780E-12	1,8871E-12	2,4295E-12

J-J'	10,00	20,00	30,00
7 - 6	7,1763E-12	1,0195E-11	1,2574E-11
8 - 0	2,2021E-15	3,2770E-15	4,5114E-15
8 - 1	5,9658E-15	8,8818E-15	1,2251E-14
8 - 2	1,8269E-14	2,7058E-14	3,7092E-14
8 - 3	4,2129E-14	6,1972E-14	8,4129E-14
8 - 4	6,1359E-14	8,9020E-14	1,1887E-13
8 - 5	1,8562E-13	2,6562E-13	3,4981E-13
8 - 6	1,1292E-12	1,5869E-12	2,0469E-12
8 - 7	6,4533E-12	8,7208E-12	1,0778E-11
9 - 0	8,5706E-16	1,3350E-15	1,8959E-15
9 - 1	2,3151E-15	3,6013E-15	5,1019E-15
9 - 2	4,9151E-15	7,6197E-15	1,0760E-14
9 - 3	1,3057E-14	2,0129E-14	2,8223E-14
9 - 4	2,5594E-14	3,9149E-14	5,4317E-14
9 - 5	4,4620E-14	6,7329E-14	9,1985E-14
9 - 6	1,6046E-13	2,3894E-13	3,2180E-13
9 - 7	8,6650E-13	1,2660E-12	1,6680E-12
9 - 8	5,0269E-12	7,0597E-12	8,9118E-12
10 - 0	2,7919E-16	4,4955E-16	6,5395E-16
10 - 1	9,4449E-16	1,5173E-15	2,1997E-15
10 - 2	1,7125E-15	2,7431E-15	3,9624E-15
10 - 3	3,7074E-15	5,9139E-15	8,5022E-15
10 - 4	8,8783E-15	1,4078E-14	2,0082E-14
10 - 5	1,6499E-14	2,5922E-14	3,6559E-14
10 - 6	3,4909E-14	5,4175E-14	7,5350E-14
10 - 7	1,3512E-13	2,0699E-13	2,8374E-13
10 - 8	6,6831E-13	1,0027E-12	1,3426E-12
10 - 9	4,0005E-12	5,7674E-12	7,3987E-12

J-J'	50,00	70,00	100,00
1 - 0	8,7314E-12	1,1271E-11	1,4500E-11
2 - 0	3,5274E-12	4,6397E-12	6,4284E-12
2 - 1	1,8182E-11	2,0497E-11	2,3668E-11
3 - 0	1,9581E-12	2,0870E-12	2,2047E-12
3 - 1	4,8505E-12	6,4032E-12	8,9619E-12
3 - 2	1,9453E-11	2,2011E-11	2,5579E-11
4 - 0	8,0385E-13	9,8667E-13	1,2349E-12
4 - 1	1,2536E-12	1,5717E-12	2,0773E-12
4 - 2	4,4089E-12	5,7429E-12	7,9868E-12
4 - 3	2,0920E-11	2,3917E-11	2,7840E-11
5 - 0	2,9236E-13	4,0266E-13	5,9222E-13
5 - 1	5,8951E-13	7,6314E-13	1,0258E-12
5 - 2	6,4048E-13	8,5692E-13	1,2273E-12
5 - 3	4,3608E-12	5,6714E-12	7,8108E-12
5 - 4	2,0669E-11	2,4205E-11	2,8792E-11
6 - 0	3,6478E-14	5,5586E-14	9,4638E-14
6 - 1	2,9948E-13	4,2362E-13	6,3783E-13
6 - 2	3,9671E-13	5,3729E-13	7,6133E-13
6 - 3	5,0054E-13	6,9181E-13	1,0331E-12
6 - 4	4,0509E-12	5,3366E-12	7,3914E-12
6 - 5	1,9138E-11	2,3049E-11	2,8213E-11
7 - 0	1,1533E-14	1,7247E-14	2,8166E-14
7 - 1	7,1598E-14	1,0905E-13	1,8178E-13
7 - 2	2,1427E-13	3,1569E-13	4,9813E-13
7 - 3	2,5780E-13	3,6307E-13	5,3859E-13
7 - 4	5,2231E-13	7,3370E-13	1,1031E-12
7 - 5	3,5712E-12	4,8094E-12	6,7856E-12

J-J'	50,00	70,00	100,00
7 - 6	1,6925E-11	2,0976E-11	2,6471E-11
8 - 0	7,7511E-15	1,2099E-14	2,0559E-14
8 - 1	2,1192E-14	3,3514E-14	5,8862E-14
8 - 2	6,3319E-14	9,8772E-14	1,6950E-13
8 - 3	1,4014E-13	2,1236E-13	3,4717E-13
8 - 4	1,9039E-13	2,7691E-13	4,2905E-13
8 - 5	5,4625E-13	7,7979E-13	1,1893E-12
8 - 6	3,0647E-12	4,2049E-12	6,0620E-12
8 - 7	1,4788E-11	1,8693E-11	2,4194E-11
9 - 0	3,4442E-15	5,6895E-15	1,0520E-14
9 - 1	9,1990E-15	1,5048E-14	2,7414E-14
9 - 2	1,9300E-14	3,1493E-14	5,7461E-14
9 - 3	4,9766E-14	7,9680E-14	1,4097E-13
9 - 4	9,3283E-14	1,4489E-13	2,4444E-13
9 - 5	1,5271E-13	2,2933E-13	3,7028E-13
9 - 6	5,1939E-13	7,6127E-13	1,1949E-12
9 - 7	2,5691E-12	3,5994E-12	5,3140E-12
9 - 8	1,2584E-11	1,6261E-11	2,1608E-11
10 - 0	1,2436E-15	2,1538E-15	4,2730E-15
10 - 1	4,1444E-15	7,0903E-15	1,3751E-14
10 - 2	7,3988E-15	1,2532E-14	2,3961E-14
10 - 3	1,5703E-14	2,6328E-14	4,9782E-14
10 - 4	3,6384E-14	5,9693E-14	1,0899E-13
10 - 5	6,4487E-14	1,0269E-13	1,7907E-13
10 - 6	1,2875E-13	1,9857E-13	3,3240E-13
10 - 7	4,6996E-13	7,0382E-13	1,1348E-12
10 - 8	2,1176E-12	3,0257E-12	4,5776E-12
10 - 9	1,0688E-11	1,4060E-11	1,9109E-11

J-J'	150,00	200,00	250,00	300,00
1 - 0	1,8572E-11	2,1466E-11	2,3582E-11	2,5176E-11
2 - 0	9,4785E-12	1,2391E-11	1,5065E-11	1,7487E-11
2 - 1	2,7956E-11	3,1220E-11	3,3758E-11	3,5787E-11
3 - 0	2,3159E-12	2,4042E-12	2,5000E-12	2,6081E-12
3 - 1	1,3353E-11	1,7532E-11	2,1358E-11	2,4819E-11
3 - 2	3,0763E-11	3,5114E-11	3,8795E-11	4,1941E-11
4 - 0	1,5717E-12	1,8281E-12	2,0285E-12	2,1918E-12
4 - 1	2,9876E-12	3,9419E-12	4,8941E-12	5,8143E-12
4 - 2	1,2046E-11	1,6169E-11	2,0163E-11	2,3952E-11
4 - 3	3,3178E-11	3,7438E-11	4,0945E-11	4,3908E-11
5 - 0	9,4297E-13	1,3022E-12	1,6470E-12	1,9680E-12
5 - 1	1,4610E-12	1,8955E-12	2,3323E-12	2,7706E-12
5 - 2	1,9519E-12	2,7705E-12	3,6378E-12	4,5211E-12
5 - 3	1,1621E-11	1,5490E-11	1,9261E-11	2,2866E-11
5 - 4	3,4924E-11	3,9722E-11	4,3618E-11	4,6877E-11
6 - 0	1,8693E-13	3,0700E-13	4,4555E-13	5,9449E-13
6 - 1	1,0402E-12	1,4660E-12	1,8935E-12	2,3125E-12
6 - 2	1,1533E-12	1,5595E-12	1,9755E-12	2,3972E-12
6 - 3	1,7361E-12	2,5669E-12	3,4746E-12	4,4185E-12
6 - 4	1,0974E-11	1,4575E-11	1,8088E-11	2,1470E-11
6 - 5	3,5198E-11	4,0666E-11	4,5075E-11	4,8733E-11
7 - 0	5,3345E-14	8,8045E-14	1,3209E-13	1,8438E-13
7 - 1	3,4236E-13	5,3996E-13	7,6020E-13	9,9173E-13
7 - 2	8,5921E-13	1,2611E-12	1,6804E-12	2,1033E-12
7 - 3	8,6386E-13	1,2215E-12	1,6064E-12	2,0137E-12
7 - 4	1,8393E-12	2,6875E-12	3,6036E-12	4,5529E-12
7 - 5	1,0206E-11	1,3614E-11	1,6923E-11	2,0102E-11

J-J'	150,00	200,00	250,00	300,00
7 - 6	3,4122E-11	4,0230E-11	4,5200E-11	4,9335E-11
8 - 0	3,8893E-14	6,1037E-14	8,5632E-14	1,1172E-13
8 - 1	1,2019E-13	2,0444E-13	3,0821E-13	4,2700E-13
8 - 2	3,3048E-13	5,3519E-13	7,7066E-13	1,0256E-12
8 - 3	6,2439E-13	9,4350E-13	1,2860E-12	1,6407E-12
8 - 4	7,2671E-13	1,0659E-12	1,4370E-12	1,8325E-12
8 - 5	1,9925E-12	2,8970E-12	3,8576E-12	4,8427E-12
8 - 6	9,3145E-12	1,2561E-11	1,5704E-11	1,8717E-11
8 - 7	3,2169E-11	3,8739E-11	4,4183E-11	4,8764E-11
9 - 0	2,2542E-14	3,9011E-14	5,8885E-14	8,1041E-14
9 - 1	5,7845E-14	1,0000E-13	1,5247E-13	2,1339E-13
9 - 2	1,2248E-13	2,1415E-13	3,2938E-13	4,6376E-13
9 - 3	2,8424E-13	4,7007E-13	6,8684E-13	9,2419E-13
9 - 4	4,5757E-13	7,1203E-13	9,9298E-13	1,2908E-12
9 - 5	6,5904E-13	9,9712E-13	1,3704E-12	1,7688E-12
9 - 6	2,0540E-12	3,0170E-12	4,0306E-12	5,0611E-12
9 - 7	8,3788E-12	1,1471E-11	1,4475E-11	1,7352E-11
9 - 8	2,9663E-11	3,6520E-11	4,2324E-11	4,7278E-11
10 - 0	1,0208E-14	1,9425E-14	3,1825E-14	4,6997E-14
10 - 1	3,1487E-14	5,7597E-14	9,1303E-14	1,3136E-13
10 - 2	5,3953E-14	9,7912E-14	1,5494E-13	2,2334E-13
10 - 3	1,1079E-13	1,9922E-13	3,1240E-13	4,4621E-13
10 - 4	2,2832E-13	3,8747E-13	5,7684E-13	7,8754E-13
10 - 5	3,4970E-13	5,6077E-13	7,9949E-13	1,0569E-12
10 - 6	6,1912E-13	9,6432E-13	1,3492E-12	1,7604E-12
10 - 7	2,0117E-12	3,0086E-12	4,0616E-12	5,1314E-12
10 - 8	7,4320E-12	1,0370E-11	1,3249E-11	1,6018E-11
10 - 9	2,7002E-11	3,3955E-11	3,9979E-11	4,5207E-11

TABLE B.4 – Taux de la désexcitation (en  $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ) de la molécule HCl par collision avec He en fonction de la température cinétique (en K). Résultats générés à partir de la surface CCSD(T)CBS.

J-J'	10,00	20,00	30,00
1 -0	2,8794E-12	4,3509E-12	5,8472E-12
2 -0	1,9158E-12	2,1742E-12	2,5690E-12
2 -1	1,5487E-11	1,5537E-11	1,6251E-11
3 -0	1,6503E-12	1,7330E-12	1,8279E-12
3 -1	2,8879E-12	3,1713E-12	3,6226E-12
3 -2	1,6066E-11	1,6549E-11	1,7474E-11
4 -0	5,1880E-13	5,6984E-13	6,4261E-13
4 -1	7,8790E-13	8,7379E-13	9,9024E-13
4 -2	2,7667E-12	3,0188E-12	3,4098E-12
4 -3	1,6822E-11	1,7556E-11	1,8746E-11
5 -0	1,5665E-13	1,7706E-13	2,0816E-13
5 -1	3,3978E-13	3,8299E-13	4,4377E-13
5 -2	3,5318E-13	4,0153E-13	4,6930E-13
5 -3	2,6776E-12	2,9553E-12	3,3636E-12
5 -4	1,5625E-11	1,6651E-11	1,8087E-11
6 -0	1,6479E-14	1,8986E-14	2,3165E-14
6 -1	1,4954E-13	1,7062E-13	2,0396E-13
6 -2	2,1190E-13	2,3994E-13	2,8292E-13
6 -3	2,7035E-13	3,0391E-13	3,5676E-13
6 -4	2,4305E-12	2,6784E-12	3,0704E-12
6 -5	1,3926E-11	1,4879E-11	1,6349E-11
7 -0	5,2134E-15	5,9909E-15	7,3175E-15
7 -1	3,2099E-14	3,6705E-14	4,4837E-14
7 -2	1,0009E-13	1,1430E-13	1,3855E-13
7 -3	1,3060E-13	1,4749E-13	1,7587E-13
7 -4	2,7975E-13	3,1071E-13	3,6538E-13
7 -5	2,0852E-12	2,2886E-12	2,6422E-12

J-J'	10,00	20,00	30,00
7 - 6	1,2043E-11	1,2784E-11	1,4152E-11
8 - 0	3,1562E-15	3,6835E-15	4,5848E-15
8 - 1	8,5266E-15	9,9183E-15	1,2344E-14
8 - 2	2,61568621E-14	3,0309E-14	3,7508E-14
8 - 3	6,05688339E-14	7,0061E-14	8,60681E-14
8 - 4	8,84650306E-14	1,0107E-13	1,2216E-13
8 - 5	2,69916329E-13	3,0375E-13	3,6149E-13
8 - 6	1,6734E-12	1,8608E-12	2,1739E-12
8 - 7	9,8111E-12	1,0562E-11	1,1840E-11
9 - 0	9,6780E-16	1,3389E-15	1,7808E-15
9 - 1	2,6159E-15	3,6165E-15	4,8009E-15
9 - 2	5,5711E-15	7,6765E-15	1,0154E-14
9 - 3	1,4843E-14	2,0367E-14	2,6767E-14
9 - 4	2,9246E-14	3,9895E-14	5,1948E-14
9 - 5	5,1543E-14	6,9497E-14	8,9148E-14
9 - 6	1,8727E-13	2,49606E-13	3,1568E-13
9 - 7	1,0258E-12	1,3466E-12	1,6687E-12
9 - 8	6,1471E-12	7,81124426E-12	9,2945E-12
10 - 0	3,4926E-16	4,62523364E-16	6,1048E-16
10 - 1	1,1842E-15	1,5674828E-15	2,0641E-15
10 - 2	2,1524E-15	2,8427713E-15	3,7311E-15
10 - 3	4,6514E-15	6,11875175E-15	7,9919E-15
10 - 4	1,1176E-14	1,46518405E-14	1,9015E-14
10 - 5	2,0977E-14	2,73390298E-14	3,5133E-14
10 - 6	4,4577E-14	5,74659327E-14	7,2834E-14
10 - 7	1,740E-13	2,22019231E-13	2,7752E-13
10 - 8	8,8162E-13	1,10906219E-12	1,3576E-12
10 - 9	5,4482E-12	6,65423919E-12	7,8306E-12

J-J'	50,00	70,00	100,00
1 - 0	8,6606E-12	1,1180E-11	1,4389E-11
2 - 0	3,5352E-12	4,6281E-12	6,3928E-12
2 - 1	1,8311E-11	2,0524E-11	2,3613E-11
3 - 0	1,9945E-12	2,1105E-12	2,2184E-12
3 - 1	4,8569E-12	6,3631E-12	8,8748E-12
3 - 2	1,9772E-11	2,2167E-11	2,5601E-11
4 - 0	8,1318E-13	9,8720E-13	1,2287E-12
4 - 1	1,2656E-12	1,5690E-12	2,0607E-12
4 - 2	4,4495E-12	5,7204E-12	7,9021E-12
4 - 3	2,1522E-11	2,4258E-11	2,7977E-11
5 - 0	2,9215E-13	3,9685E-13	5,8053E-13
5 - 1	5,9322E-13	7,5803E-13	1,0130E-12
5 - 2	6,4123E-13	8,4628E-13	1,2046E-12
5 - 3	4,4102E-12	5,6439E-12	7,7097E-12
5 - 4	2,1365E-11	2,4590E-11	2,8942E-11
6 - 0	3,5679E-14	5,3577E-14	9,0937E-14
6 - 1	2,9607E-13	4,1259E-13	6,1887E-13
6 - 2	3,9535E-13	5,2745E-13	7,4377E-13
6 - 3	4,9939E-13	6,7850E-13	1,0061E-12
6 - 4	4,0893E-12	5,2849E-12	7,2572E-12
6 - 5	1,9829E-11	2,3368E-11	2,8262E-11
7 - 0	1,1194E-14	1,6456E-14	2,6805E-14
7 - 1	6,9333E-14	1,0373E-13	1,7259E-13
7 - 2	2,0885E-13	3,0232E-13	4,7590E-13
7 - 3	2,5414E-13 3,5127E-13	5,1885E-13	
7 - 4	5,17991E-13	7,1184E-13	1,0627E-12
7 - 5	3,5893E-12	4,7216E-12	6,6028E-12

J-J'	50,00	70,00	100,00
7 - 6	1,7559E-11	2,1172E-11	2,6353E-11
8 - 0	7,3483E-15	1,1303E-14	1,9241E-14
8 - 1	1,9906E-14	3,1052E-14	5,4710E-14
8 - 2	5,9681E-14	9,1794E-14	1,5796E-13
8 - 3	1,3372E-13	1,9951E-13	3,2637E-13
8 - 4	1,8252E-13	2,6144E-13	4,0525E-13
8 - 5	5,2519E-13	7,3729E-13	1,1237E-12
8 - 6	3,0231E-12	4,0619E-12	5,8218E-12
8 - 7	1,5053E-11	1,8564E-11	2,3777E-11
9 - 0	3,0866E-15	5,0783E-15	9,5057E-15
9 - 1	8,2637E-15	1,3464E-14	2,4824E-14
9 - 2	1,7370E-14	2,8206E-14	5,2039E-14
9 - 3	4,5016E-14	7,1691E-14	1,2817E-13
9 - 4	8,5133E-14	1,3146E-13	2,2386E-13
9 - 5	1,4108E-13	2,1024E-13	3,4181E-13
9 - 6	4,8481E-13	7,0358E-13	1,1092E-12
9 - 7	2,4437E-12	3,3818E-12	4,9988E-12
9 - 8	1,2452E-11	1,5818E-11	2,0910E-11
10 - 0	1,0858E-15	1,8656E-15	3,7530E-15
10 - 1	3,6388E-15	6,1719E-15	1,2125E-14
10 - 2	6,5180E-15	1,0940E-14	2,1175E-14
10 - 3	1,3816E-14	2,2972E-14	4,3996E-14
10 - 4	3,2266E-14	5,2459E-14	9,6893E-14
10 - 5	5,8014E-14	9,1367E-14	1,6073E-13
10 - 6	1,1649E-13	1,7769E-13	2,9990E-13
10 - 7	4,2996E-13	6,3585E-13	1,0314E-12
10 - 8	1,9994E-12	2,8077E-12	4,2466E-12
10 - 9	1,0548E-11	1,3575E-11	1,8318E-11

J-J'	150,00	200,00	250,00	300,00
1 - 0	1,8442E-11	2,1326E-11	2,3439E-11	2,5033E-11
2 - 0	9,4115E-12	1,2299E-11	1,4954E-11	1,7359E-11
2 - 1	2,7835E-11	3,1064E-11	3,3583E-11	3,5602E-11
3 - 0	2,3213E-12	2,4047E-12	2,4969E-12	2,6021E-12
3 - 1	1,3214E-11	1,7358E-11	2,1158E-11	2,4598E-11
3 - 2	3,0671E-11	3,4959E-11	3,8601E-11	4,1720E-11
4 - 0	1,5607E-12	1,8152E-12	2,0146E-12	2,1771E-12
4 - 1	2,9554E-12	3,8981E-12	4,8412E-12	4,8412E-12
4 - 2	1,1894E-11	1,5971E-11	1,9931E-11	2,3692E-11
4 - 3	3,3155E-11	3,7333E-11	4,0791E-11	4,3719E-11
5 - 0	9,2468E-13	1,2795E-12	1,6215E-12	1,9404E-12
5 - 1	1,4408E-12	1,8701E-12	2,3025E-12	2,7366E-12
5 - 2	1,9142E-12	2,7207E-12	3,5779E-12	4,4524E-12
5 - 3	1,1442E-11	1,5261E-11	1,8995E-11	2,2572E-11
5 - 4	3,4896E-11	3,9609E-11	4,3454E-11	4,6678E-11
6 - 0	1,8046E-13	2,9794E-13	4,3419E-13	5,8105E-13
6 - 1	1,0123E-12	1,4321E-12	1,8553E-12	2,2706E-12
6 - 2	1,1279E-12	1,5287E-12	1,9401E-12	2,3573E-12
6 - 3	1,6904E-12	2,5055E-12	3,3999E-12	4,3320E-12
6 - 4	1,07588E-11	1,4309E-11	1,7787E-11	2,1140E-11
6 - 5	3,5065E-11	4,0460E-11	4,4834E-11	4,8468E-11
7 - 0	5,10621E-14	8,4778E-14	1,2777E-13	1,7890E-13
7 - 1	3,2759E-13	5,2046E-13	7,3674E-13	9,6475E-13
7 - 2	8,2635E-13	1,2206E-12	1,6342E-12	2,0521E-12
7 - 3	8,3548E-13	1,1865E-12	1,5657E-12	1,9669E-12
7 - 4	1,7759E-12	2,6061E-12	3,5073E-12	4,4433E-12
7 - 5	9,9352E-12	1,3293E-11	1,6569E-11	1,9722E-11

J-J'	150,00	200,00	250,00	300,00
7 - 6	3,3806E-11	3,9853E-11	4,4805E-11	4,8933E-11
8 - 0	3,6833E-14	5,8372E-14	8,2461E-14	1,0806E-13
8 - 1	1,1318E-13	1,9455E-13	2,9550E-13	4,1132E-13
8 - 2	3,1199E-13	5,1053E-13	7,4055E-13	9,9021E-13
8 - 3	5,9326E-13	9,0458E-13	1,2409E-12	1,5898E-12
8 - 4	6,9292E-13	1,0243E-12	1,3885E-12	1,7767E-12
8 - 5	1,8998E-12	2,7843E-12	3,7290E-12	4,6990E-12
8 - 6	8,9817E-12	1,2177E-11	1,5289E-11	1,8275E-11
8 - 7	3,1584E-11	3,8121E-11	4,3575E-11	4,8170E-11
9 - 0	2,0830E-14	3,6624E-14	5,5877E-14	7,7406E-14
9 - 1	5,3518E-14	9,3940E-14	1,4468E-13	2,0363E-13
9 - 2	1,1326E-13	2,0105E-13	3,1240E-13	4,4230E-13
9 - 3	2,6377E-13	4,4266E-13	6,5316E-13	8,8386E-13
9 - 4	4,2705E-13	6,7361E-13	9,4789E-13	1,2384E-12
9 - 5	6,1820E-13	9,4647E-13	1,3112E-12	1,6998E-12
9 - 6	1,9337E-12	2,8717E-12	3,8657E-12	4,8761E-12
9 - 7	7,9664E-12	1,1006E-11	1,3978E-11	1,6824E-11
9 - 8	2,8808E-11	3,5644E-11	4,1472E-11	4,6450E-11
10 - 0	9,2217E-15	1,7917E-14	2,9744E-14	4,4140E-14
10 - 1	2,8530E-14	5,3239E-14	8,5458E-14	1,2352E-13
10 - 2	4,8947E-14	9,0552E-14	1,4500E-13	2,0982E-13
10 - 3	1,0054E-13	1,8437E-13	2,9273E-13	4,2007E-13
10 - 4	2,0816E-13	3,5989E-13	5,4221E-13	7,4421E-13
10 - 5	3,2096E-13	5,2331E-13	7,5394E-13	1,0009E-12
10 - 6	5,7038E-13	9,0262E-13	1,2760E-12	1,6727E-12
10 - 7	1,8630E-12	2,8273E-12	3,8542E-12	4,8933E-12
10 - 8	6,9798E-12	9,8476E-12	1,2678E-11	1,5388E-11
10 - 9	2,5990E-11	3,2885E-11	3,8911E-11	4,4131E-11