



HAL
open science

Approche théorique des collisions réactives de type ion-molécule

Mohamed Achref Gannouni

► **To cite this version:**

Mohamed Achref Gannouni. Approche théorique des collisions réactives de type ion-molécule. Modélisation et simulation. Université Paris-Est, 2014. Français. NNT : 2014PEST1108 . tel-01136977

HAL Id: tel-01136977

<https://theses.hal.science/tel-01136977>

Submitted on 30 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

MOHAMED ACHREF GANNOUNI

Approche théorique des collisions
réactives de type ion-molécule

Thèse soutenue le 20/11/2014 devant le jury composé de :

Président De Jury

Mr. JERAD MOHAMED TAHER

Rapporteur

Mr. BONNET LAURENT

Rapporteur

Mr. ABDERRABBA MOHAMED ABDELMANEF

Examineur

Mme. CHAMBAUD GILBERTE

Directeur de thèse

Mr. HOCHLAF MAJDI

Directeur de thèse

Mr. JAÏDANE NEJM-EDDINE

Invite

Mr. STOECKLIN THIERRY

Résumé

La collision entre l'ion hydroxyle (OH^+) et l'atome d'hydrogène (H) joue un rôle majeur en physico-chimie de l'atmosphère et en astrophysique. Pour l'étude de ce système, nous avons générés la surface d'énergie potentielle tridimensionnelle (SEP-3D) globale doublet de la réaction $\text{H} + \text{OH}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ (\text{X}^2\text{B}_1) \rightarrow \text{O} + \text{H}_2^+$. Les calculs électroniques ont été effectués au niveau MRCI avec la base aug-cc-pV5Z en incluant la correction des erreurs de superposition de base (BSSE). Cette SEP couvre la région moléculaire et les régions des longues portées pour les différents canaux : $\text{OH}^+ + \text{H}$, $\text{O} + \text{H}_2^+$ et la réaction d'échange d'hydrogène. La qualité de la SEP a été validée après une comparaison des constantes spectroscopiques de $\text{H}_2\text{O}^+ (\text{X}^2\text{B}_1)$ et des fragments diatomiques, des niveaux rovibroniques de $\text{H}_2\text{O}^+ (\text{X}^2\text{B}_1)$, de l'énergie de dissociation et de la barrière à la linéarité pour $\text{H}_2\text{O}^+ (\text{X}^2\text{B}_1)$ aux données expérimentales et théoriques existantes. Un bon accord est trouvé. Après avoir déterminé la SEP, nous avons utilisé les outils de la dynamique quantique indépendante du temps pour calculer les sections efficaces élastiques et inélastiques de désexcitation de $\text{OH}^+ (v=0, j=1-7)$ en collision avec l'atome d'hydrogène sur un large domaine d'énergie cinétique. Nous avons ainsi déterminé les taux d'excitation ou de désexcitation rotationnelle pour des températures allant de 10 à 200K. Les calculs de taux de collision sont aussi réalisés en utilisant une version modifiée de la SEP quadruplet analytique de Martines et al. Les résultats montrent que les sections efficaces inélastiques calculées sur la surface doublet sont en moyenne au moins deux à trois fois plus importantes que leurs correspondantes obtenues sur la surface quadruplet. Les potentiels à longue portée des deux surfaces étant identiques, ce résultat montre qu'un modèle basé sur la seule longue portée du potentiel ne pourrait pas rendre compte de la dynamique inélastique de ce système.

Abstract

The collision between the hydroxyl cation (OH^+) and hydrogen atoms (H) plays a major role in physical chemistry of the atmosphere and astrophysics. To study this system, we generated the global three-dimensional potential energy surface (3D-PES) of the reaction $\text{H} + \text{OH}^+ \rightarrow$

$\text{H}_2\text{O}^+ (\text{X}^2\text{B}_1) \rightarrow \text{O} + \text{H}_2^+$. The electronic calculations were performed at the MRCI level with aug-cc-pV5Z basis including the basis set superposition error (BSSE) correction. This PES covers the molecular region and the long ranges close to the $\text{OH}^+ + \text{H}$, $\text{O} + \text{H}_2^+$ and the hydrogen exchange channels. The quality of the PES is checked after comparison of the spectroscopic constants of $\text{H}_2\text{O}^+ (\text{X}^2\text{B}_1)$ and of the diatomic fragments, the rovibronic levels, the dissociation energy, and the barrier to linearity of $\text{H}_2\text{O}^+ (\text{X}^2\text{B}_1)$ to available experimental and theoretical data. A good agreement is found. Then, we used the tools of time-independent Quantum Dynamics to calculate the elastic and inelastic cross sections for the de-excitation of OH^+ in collision with the hydrogen atom over a wide range of kinetic energy. We have thus determined the rotational excitation or de-excitation rate coefficients for temperatures ranging from 10 up to 200K. Calculations of rate coefficient are also being carried out using a modified version of the analytical PES quartet of Martines et al. The results show that the inelastic cross sections on the doublet surface are on average at least two to three times larger than their cross section obtained on the previously computed cross sections using the quartet surface. Since, the long range parts of the doublet and the quartet PESs are identical, our work invalidates hence previous cross section determination. When only long range potentials are considered. Therefore, we recommend using fully the global 3D PES for scattering and reactive collision relevant for atmospheric and astrophysical studies.

Table des matières

Table des figures	5
Liste des tableaux	9
Introduction générale	10
Bibliographie	18
I Méthodes et outils théoriques	22
I-1 Description d'un système moléculaire	23
I-2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	24
I-3 Méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger électronique	25
I-3-1 Approximation des particules indépendantes.....	25
I-3-2 La théorie Hartree-Fock.....	25
I-4 Formulation de la Corrélation Electronique.....	29
I-5 Les Méthodes Post-Hartree-Fock.....	30
I-5-1 L'interaction de configurations	31
I-5-2 La méthode du champ auto cohérent multiconfigurationnelle (MCSCF).....	32
I-5-3 Interaction de configuration multi-référence	33
I-6 Fonctions de base	34
I-7 Surface d'énergie potentielle (SEP)	36
I-7-1 Energie d'interaction	36
I-7-2 Erreur de superposition de base (BSSE).....	37
I-7-3 Interprétation physique de la SEP intermoléculaire	38
Bibliographie	43

II	Traitement du mouvement des noyaux	45
II-1	Introduction	46
II-2	Hamiltonien nucléaire	46
II-3	Approche perturbative	48
II-3-1	Principe de cette méthode	48
II-3-2	Rotation moléculaire	50
II-3-3	Vibration moléculaire	53
II-3-4	Vibration-rotation moléculaire.....	54
II-3-5	Programme SURFIT	55
II-4	Approche variationnelle	56
II-4-1	Effet Renner-Teller	56
II-4-2	Méthode variationnelle	58
II-4-3	Choix des fonctions de base.....	61
	Bibliographie	64

III Surface d'énergie potentielle globale du système $\text{OH}^+ - \text{H}$ 66

III	Introduction.....	67
III-1	Construction de la (SEP-3D) globale	67
III-1-1	Diagramme de corrélation.....	67
III-1-2	Calculs ab initio des énergies d'interaction de $\text{H}+\text{OH}^+$	69
III-1-3	Modèle analytique global.....	71
III-1-3-1	Les potentiels diatomiques.....	72
III-1-3-2	Le terme à trois corps.....	75
III-2	Validation de la SEP-3D globale	78
III-2-1	Énergétique et géométrie d'équilibre.....	82
III-2-2	Région moléculaire : calculs des niveaux vibroniques	83
III-2-3	Comportement asymptotique et longue portée.	90
III-3	Conclusion.....	92
	Bibliographie	93

IV Désexcitation rotationnelle de OH⁺ en collision avec l'hydrogène	95
IV-1 Introduction	96
IV-2 Calculs de dynamique inélastique	96
IV-2-1 Méthode de Close Coupling.....	96
IV-2-2 Résolution numérique des équations couplées.....	100
IV-2-3 Calculs de diffusion	101
IV-2-4 Modèle de Langevin	103
IV-3 Surface doublet.....	103
IV-3-1 Paramètres de calcul.....	103
IV-3-2 Section efficace de désexcitation rotationnelle.....	105
IV-3-3 Taux de collision.....	110
IV-4 Surface quadruplet.....	115
IV-4-1 paramètre de calcul	115
IV-4-2 Section efficace de désexcitation rotationnelle.....	115
IV-4-3 Taux de collision.....	119
IV-Conclusion	123
Bibliographie	124
Conclusion générale	125
Annexe	127

Table des figures

- 1 Schéma des principales réactions du milieu interstellaire impliquant des molécules contenant l'atome d'oxygène et l'atome d'hydrogène.
- 2 Diagramme de corrélation pour les limites de dissociations des plus basses de H_2O^+ . Le zéro d'énergie est la limite de dissociation de $\text{H} + \text{OH}^+$. Les asymptotes sont positionnées en énergie selon des calculs ab initio (MRCI/AV5Z) et de la référence correspondante.
- 3 Observations des spectres en absorption de OH^+ et H_2O^+ par HERSCHEL.
 - 1.1 Diagramme des déterminants de Slater excités à partir de la référence HF
 - 1.2 Système des coordonnées polaires.
 - 2.1 Définition des coordonnées polaires
 - 2.2 Différents types de système Renner-Teller. De gauche à droite : linéaire-linéaire, linéaire-plié ou plié-plié.
 - 2.3 Coordonnées normales du système H_2O^+
 - 2.4 Représentation des angles d'Euler.
 - 3.1 Diagramme de corrélation pour les limites de dissociations des plus basses de H_2O^+ . Le zéro d'énergie est la limite de dissociation de $\text{H} + \text{OH}^+$. Les asymptotes sont positionnées en énergie selon des calculs ab initio (MRCI/AV5Z) et de la référence correspondante.
 - 3.2 Jeu de coordonnées du système $\text{H}+\text{OH}^+$.
 - 3.3 Courbes d'énergies ab initio pour les deux molécules diatomiques et leur interpolation pour la méthode RKHS.
 - 3.4 Coupe bidimensionnelle de la SEP-3D globale en fonction des deux distances OH (haut, angle de pliage=109°) et en fonction de la distance OH et de l'angle de pliage (bas, $R_{\text{OH}}=1.89$ bohr). Le zéro d'énergie (courbe noire) est pris à la dissociation de OH^+ ($X^3\Sigma^-$) + H (^2S). Les contours sont espacés par 0.5 eV (Rouge) et 1 eV (Bleu).

- 3.5 Haut : coupe unidimensionnelle (trait plein) de la SEP-3D globale le long de la distance OH (R) avec l'autre distance OH et l'angle de pliage fixés à $R_{\text{OH}}=1.9$ bohr et 109° . Bas : coupe unidimensionnelle (trait plein) de la SEP-3D globale avec les deux distances OH fixées à 1.89 bohr. Les points sont issus des calculs MRCI de $\text{H}_2\text{O}^+(\text{X}^2\text{B}_1)$ et les carrés sont pour ceux de $\text{H}_2\text{O}^+(\text{A}^2\text{A}_1)$.
- 3.6 Définition des coordonnées internes du système H_2O^+ .
- 3.7 Coupes des fonctions d'onde vibrationnelle des états (0,1,0), (1,0,0) et (0,0,1) de l'état fondamental de H_2O^+ . R_{OH} est fixé à sa valeur d'équilibre (=1.89 bohr).
- 3.8 Comportement de l'énergie d'interaction pour l'arrangement $\text{H}+\text{OH}^+$ ($\theta=110^\circ$ et $R_{\text{OH}}=1.9$ bohr). Courbe Bleu: calculs ab initio (MRCI/AV5Z), Courbe Rouge: forme analytique, Courbe Noir: Contribution d'induction où le terme de dispersion est négligeable.
- 3.9 Comportement de l'énergie d'interaction pour l'arrangement $\text{O}+\text{H}_2^+$. Courbe Bleu: Contribution d'induction, Courbe Rouge: Forme analytique.
- 4.1 Coordonnées du centre de masse utilisées pour la collision du système $\text{BC}+\text{A}$.
- 4.2 Variation des fonctions vibrationnelles ($\nu=1, 2, 3$ et 20) en fonction de R pour le niveau rotationnel $j=1$.
- 4.3 Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH^+ ($\nu=0, j=1$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).
- 4.4 Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH^+ ($\nu=0, j=2$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).
- 4.5 Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH^+ ($\nu=0, j=3$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).
- 4.6 Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH^+ ($\nu=0, j=4$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).
- 4.7 Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH^+ ($\nu=0, j=5$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).

-
- 4.8 Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH^+ ($\nu=0, j=6$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).
- 4.9 Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH^+ ($\nu=0, j=7$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).
- 4.10 Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH^+ ($\nu=0, j=1$) en collision avec H en fonction de la température. Les taux d'excitation sont également représentés.
- 4.11 Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH^+ ($\nu=0, j=2$) en collision avec H en fonction de la température. Les taux d'excitation sont également représentés.
- 4.12 Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH^+ ($\nu=0, j=3$) en collision avec H en fonction de la température. Les taux d'excitation sont également représentés.
- 4.13 Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH^+ ($\nu=0, j=4$) en collision avec H en fonction de la température. Les taux d'excitation sont également représentés.
- 4.14 Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH^+ ($\nu=0, j=5$) en collision avec H en fonction de la température. Les taux d'excitation sont également représentés.
- 4.15 Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH^+ ($\nu=0, j=6$) en collision avec H en fonction de la température. Les taux d'excitation sont également représentés.
- 4.16 Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH^+ ($\nu=0, j=7$) en collision avec H en fonction de la température. Les taux d'excitation sont également représentés.
- 4.17 Variation des fonctions vibrationnelles ($\nu=1, 2$) en fonction de R pour le niveau rotationnel $j=1$.

-
- 4.18 Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH^+ ($\nu=0, j=1$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).
- 4.19 Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH^+ ($\nu=0, j=2$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).
- 4.20 Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH^+ ($\nu=0, j=3$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).
- 4.21 Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH^+ ($\nu=0, j=4$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).
- 4.22 Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH^+ ($\nu=0, j=5$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).
- 4.23 Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH^+ ($\nu=0, j=6$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).
- 4.24 Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH^+ ($\nu=0, j=7$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).
- 4.25 Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH^+ ($\nu=0, j=1$) en collision avec H en fonction de la température. Les taux d'excitation sont également représentés.
- 4.26 Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH^+ ($\nu=0, j=2$) en collision avec H en fonction de la température. Les taux d'excitation sont également représentés.
- 4.27 Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH^+ ($\nu=0, j=3$) en collision avec H en fonction de la température. Les taux d'excitation sont également représentés.
- 4.28 Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH^+ ($\nu=0, j=4$) en collision avec H en fonction de la température. Les taux d'excitation sont également représentés.

- 4.29 Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH^+ ($v=0$, $j=5$) en collision avec H en fonction de la température. Les taux d'excitation sont également représentés.
- 4.30 Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH^+ ($v=0$, $j=6$) en collision avec H en fonction de la température. Les taux d'excitation sont également représentés.
- 4.31 Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH^+ ($v=0$, $j=7$) en collision avec H en fonction de la température. Les taux d'excitation sont également représentés.

Liste des tableaux

- 1** Molécules di- et tri- atomiques du milieu interstellaire et circumstellaire identifiées. Les molécules et ions en italiques ne sont pas présents dans la source citée car découverts très récemment.
- 3.1** Les valeurs numériques des paramètres (C_j) dans l'équation (3.10).
- 3.2** Géométrie d'équilibre et paramètres spectroscopiques pour $\text{H}_2\text{O}^+(\text{X}^2\text{B}_1)$ déduites de la SEP-3D globale.
- 3.3** Constante τ , les constantes de distorsion centrifuge du premier ordre, les fréquences de vibration harmonique et anharmonique, matrice d'anharmonicité (x_{ij}) et les constantes d'interaction rotation-vibration α pour $\text{H}_2\text{O}^+/\text{DOH}^+/\text{D}_2\text{O}^+$ dans ces états fondamentales. Les constantes sont en cm^{-1} .
- 3.4** Énergie vibrationnelles de H_2O^+ , D_2O^+ et HDO^+ dans ces états fondamentales. (Les énergies en cm^{-1} et calculé variationels).
- 3.5** Les constantes spectroscopiques $\text{OH}^+(\text{X}^3\Sigma^-)$ et $\text{H}_2^+(\text{X}^2\Sigma_g^+)$.

Introduction générale

Le milieu interstellaire (MIS) est le lieu où naissent les étoiles. Celles-ci se forment au terme d'une évolution dynamique et chimique de la matière dont la compréhension est l'objet unificateur des recherches sur le milieu interstellaire. Une part importante des observations réalisées en astronomie est vouée à ces recherches. L'effort qui leur est consacré entraîne des progrès indéniables dans la description du MIS, grâce notamment à une activité pluridisciplinaire coordonnant l'activité de physiciens et chimistes autour des thèmes de recherche des astrophysiciens.

La matière interstellaire se compose de gaz atomique, moléculaire et ionisé à diverses températures, ainsi que de poussières. La physique et la chimie interstellaires revêtent un grand intérêt car les conditions qui règnent dans le MIS sont très différentes de celles des laboratoires terrestres. Ainsi les processus élémentaires sont beaucoup plus fréquents en raison de la faible densité du MIS. Le gaz interstellaire est essentiellement constitué d'hydrogène et d'Hélium (respectivement 90 et 10 % en nombre de particules).

En 1926 Eddington a émis l'hypothèse que des molécules pouvaient exister dans le milieu interstellaire, les chimistes ont ainsi fait leurs premiers pas dans le MIS. Avec la détection des premiers radicaux et des premières molécules (CH, CH⁺ et CN) [1,2] dans les années 40, suivie dans les années 1960 et surtout 1970 de la découverte de plus de 70 espèces moléculaires, c'est une nouvelle discipline qui a vu le jour, « l'astrochimie » [3] coordonnant l'activité des astronomes, des chimistes et des spécialistes de physique moléculaire autour de recherches en astrophysique. Aujourd'hui plus de 160 molécules ont été détectées dans le milieu interstellaire (voir tableau 1), mais tous les mécanismes conduisant à leur formation ne sont pas connus. Pour reproduire l'observation de ces molécules, de nombreux modèles ont été élaborés afin de tenir compte de tous les processus physico-chimiques susceptibles d'intervenir dans la formation et la destruction de celles-ci. La figure 1 montre quelques réactions incluses dans les modèles de chimie interstellaire impliquant des molécules contenant l'atome d'oxygène et d'hydrogène. Ces modèles tiennent en général compte de plusieurs paramètres, tels que le champ de photons, le flux de rayons cosmiques, les constantes de vitesse ainsi que la nature des produits issus des différentes réactions chimiques.

Tableau 1 : Molécules di- et tri- atomiques identifiées du milieu interstellaire et circumstellaire [4]. Les molécules et ions en italiques ne sont pas présents dans la source citée car découverts très récemment.

N =2	H ₂	CH	CH ⁺	NH	OH	HF	C ₂	CN	CO	CS	CP	NO
	NS	SO	HCl	NaCl	KCl	AlCl	PN	SiN	SiO	SiS	CO ⁺	SO ⁺
	PO	SH	AlF	FeO	SiC	CF ⁺	LiH	N ₂	SiH	O ₂	AlO	OH ⁺
	<i>SH⁺</i>	<i>CN⁻</i>										
N =3	H ₃ ⁺	CH ₂	NH ₂	H ₂ O	HO ₂	H ₂ S	CCH	HCN	HNC	HCO	HCO ⁺	
	HOC ⁺	HN ₂ ⁺	HNO	HCS ⁺	C ₃	C ₂ O	C ₂ S	OCS	MgCN		MgNC	
	NaCN		<i>KCN</i>		<i>FeCN</i>		SO ₂	N ₂ O	SiCN	CO ₂	<i>c-SiC₂</i>	
	SiNC	AiNC	HCP	C ₂ P	AlOH	H ₂ O ⁺	<i>HCl⁺</i>	<i>H₂Cl⁺</i>				

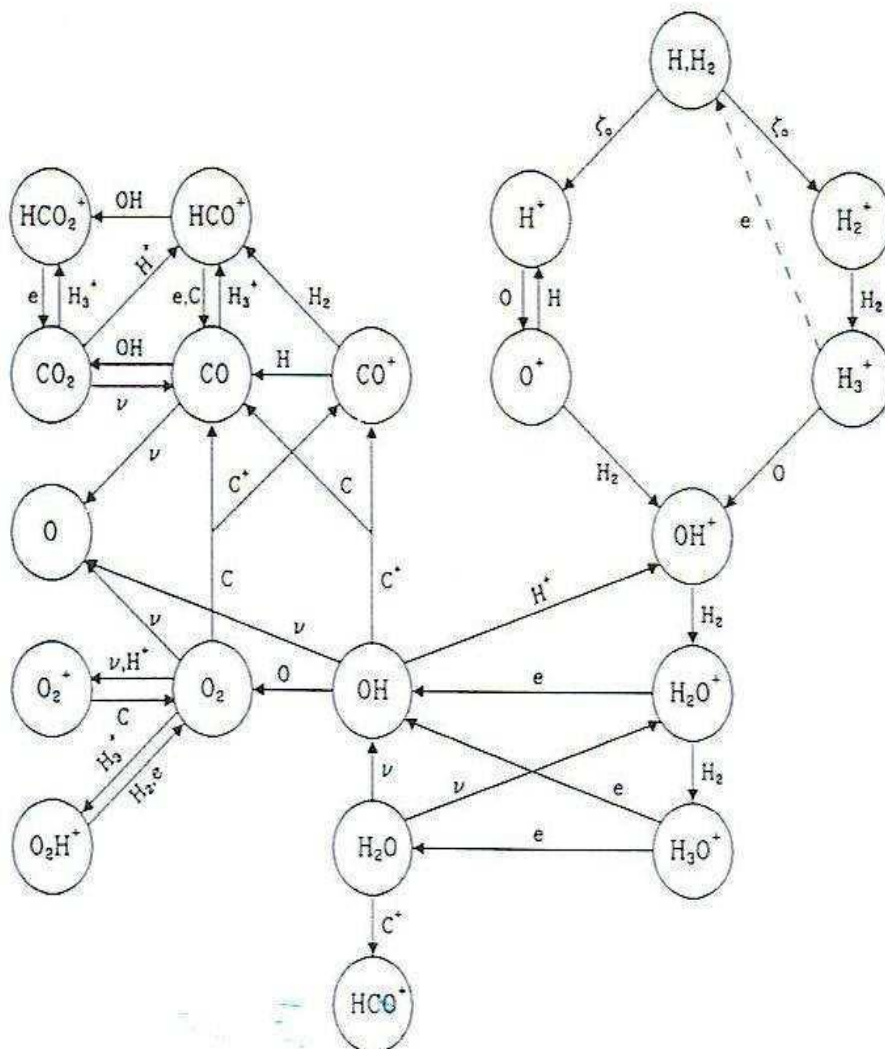


Figure 1 : Schéma des principales réactions du milieu interstellaire impliquant des molécules contenant l'atome d'oxygène et l'atome d'hydrogène [5].

Les observations ont pour but de pouvoir déterminer les températures et densités qui règnent dans le milieu interstellaire à partir de l'intensité des raies détectées. Les intensités des transitions permettent la détermination des abondances et de la densité des molécules interstellaires, elles sont de véritables traceurs des conditions physiques du milieu. Ces intensités dépendent directement de la population des différents niveaux d'énergie de la molécule que l'on étudie. Or comme on l'a vu précédemment, le milieu interstellaire est particulièrement difficile à étudier car il ne peut être assimilé à un système fermé. De plus, il s'écarte considérablement de l'équilibre thermodynamique si bien que les populations des niveaux des espèces ne sont pas contrôlées uniquement par la température du gaz mais aussi par les processus gouvernant l'excitation et la désexcitation de ces niveaux :

- **Les processus radiatifs** sont les mécanismes d'absorption et d'émission (spontanée ou induite) décrits par les coefficients d'Einstein. Ces coefficients sont déduits de mesures de laboratoire et sont donc généralement bien connus.
- **Les processus collisionnels** sont les mécanismes qui prennent en compte les phénomènes de collision entre molécules. Contrairement aux phénomènes radiatifs, les phénomènes d'excitation collisionnels ne sont pas aisés à mesurer en laboratoire. Ils sont caractérisés par une probabilité de transitions d'un état d'énergie à un autre pour une température donnée : les taux de collision ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$).

On a vu que le milieu interstellaire était essentiellement constitué d'hydrogène (atomique et moléculaire) et d'hélium. Les partenaires de collisions privilégiés des molécules sont donc ces deux espèces.

Au cours des 30 dernières années, la théorie quantique des collisions moléculaires a été énormément développée. Comme beaucoup d'autres branches scientifiques, l'intérêt pour ce sujet est allé de pair avec les progrès informatiques. En effet, de puissantes techniques numériques développées récemment permettent maintenant de résoudre les équations de Schrödinger particulièrement bien adaptées aux problèmes de collisions moléculaires à basse énergie. Compte tenu de la qualité des observations (très haute résolution spatiale et spectrale) il paraît nécessaire de connaître avec une grande précision les taux de désexcitation collisionnelle des molécules interstellaires afin de pouvoir interpréter les observations. Leur interprétation nécessite des efforts exceptionnels de théoriciens, qui peuvent fournir des données spectroscopiques et collisionnelles exactes directement comparables à l'expérience [6-10]. Au premier coup d'œil, la connaissance des surfaces d'énergie potentielle est la clé

d'une étude complète de dynamique d'un système. C'est une étape préalable indispensable ; de leur détermination la plus précise possible dépend la qualité de l'étude théorique de la dynamique des noyaux. Récemment, ceci a été réalisé pour plusieurs espèces moléculaires pertinentes atmosphérique et astrophysique comme HCO [11,12], H_3^+ [13], H_2O [14], ozone [15] et C_2H^+ [16].

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés au cours de ce travail en premier lieu à la détermination de la surface d'énergie potentielle tridimensionnelle (SEP-3D) globale de spin doublet du système $\text{OH}^+ (X^3\Sigma^-) - \text{H} (^2\text{S})$. Ce canal réactif mène, par exemple à la formation de H_2O^+ dans son état électronique fondamental ($X^2\text{B}_1$) comme l'illustre la figure 2, qui représente le diagramme énergétique des limites de dissociations les plus basses de H_2O^+ ($X^2\text{B}_1$).

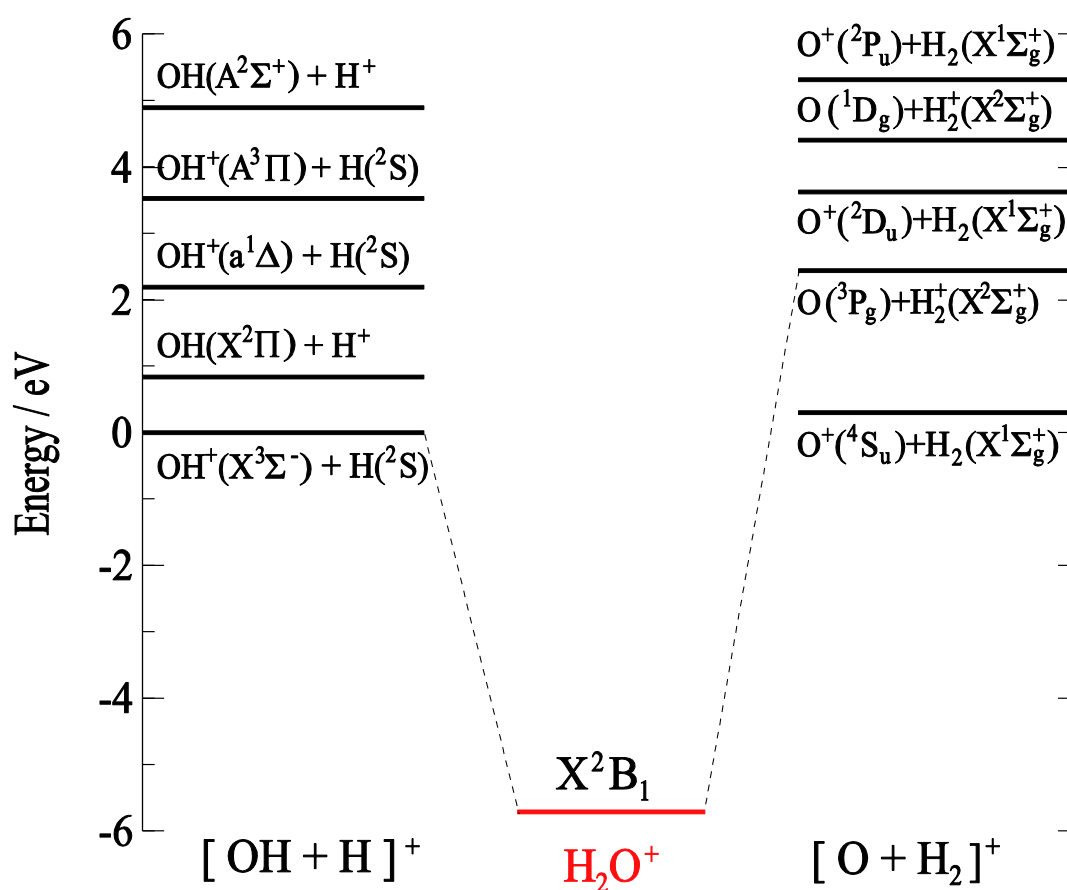


Figure 2 : Diagramme de corrélation pour les limites de dissociations les plus basses de H_2O^+ . Le zéro d'énergie est la limite de dissociation de $\text{H} + \text{OH}^+$. Les asymptotes sont positionnées en énergie selon des calculs ab initio (MRCI/aug-cc-pV5Z) et de la référence [17].

La production de H_2O^+ par collision entre H et OH^+ est pertinente pour la chimie du milieu interstellaire et des couches atmosphériques supérieures [11]. Vu la détection récente de OH^+ et H_2O^+ par l'instrument HIFI de l'observatoire spatial HERSCHEL en 2010 dans le milieu interstellaire avec le télescope APEX (transition rotationnelle submillimétrique) et l'observatoire de l'ESO à Paranal (transition électronique proche d'UV) (voir la figure 3) [18,19]. Ils ont été détectés aussi dans la queue d'une comète [20] et la nuage interstellaire [21]. En outre, ils sont utilisés, conjointement avec H_3O^+ , en tant que sondes des taux d'ionisation des rayons cosmiques [14].

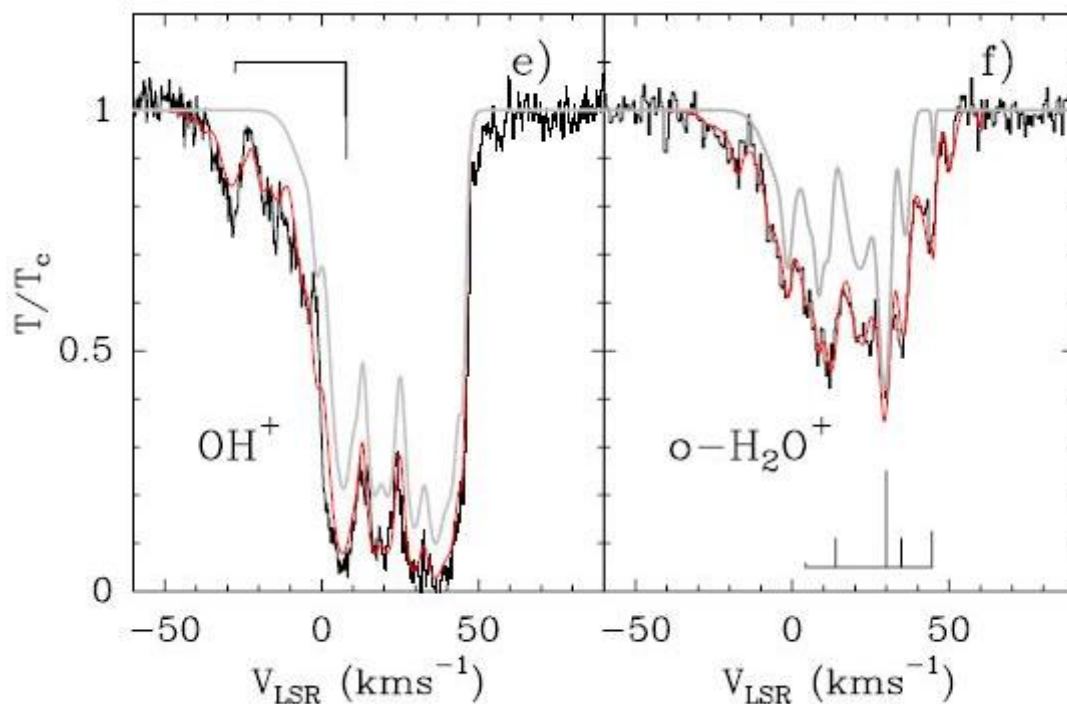


Figure 3 : Observations des spectres en absorption de OH^+ et H_2O^+ par HERSCHEL.

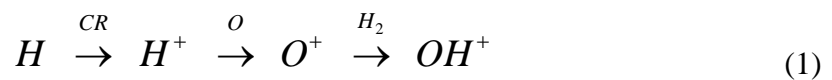
L'observation de H_2O^+ serait le seul moyen de détection de l'existence de la molécule d'eau H_2O dans la région visible, car H_2O n'a pas de spectre d'émission dans la région visible du fait de la prédissociation de ses états électroniques excités [22]. En 1976, Lew et al.[23] ont rapporté l'observation du spectre d'émission de H_2O^+ dans la région visible en utilisant un spectrographe à réseau conventionnel et effectué une analyse détaillée, y compris les transitions rotationnelles.

La spectroscopie de H_2O^+ (X^2B_1) est bien connue théoriquement et expérimentalement. En 1993, Rosmus et al. [24] ont présenté un traitement spectroscopique théorique complet pour les deux états (X^2B_1 et A^2A_1) de H_2O^+ . Ils ont généré la SEP-3D pour

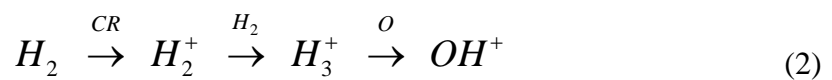
les deux états en utilisant la méthode MRCI dans la région moléculaire. Ensuite, le spectre spin-rovibronique a été calculé variationnellement en tenant compte de tous les couplages, y compris les effets Renner-Teller et spin-orbite. Par la suite, plusieurs traitements théoriques ont été réalisés traitant des bandes vibroniques (positions d'énergie et intensités) permettant une analyse du spectre de photoélectrons de l'eau et des effets non adiabatiques perturbant par le plus bas état électronique de H_2O^+ [25,26]. Différentes études expérimentales ont validées ces constatations et attestent de la haute qualité des prédictions de Rosmus et al. [27-38].

Le cation hydroxyle OH^+ est particulièrement intéressant, non seulement parce qu'il apparaît dans la chimie de l'oxygène mais aussi parce que son abondance pourrait être un traceur précieux des rayons cosmiques et des taux d'ionisation [18] [14][39]. La première détection en absorption a été faite dans le milieu diffus [18,19] [40-42]. OH^+ a été également observé en absorption et émission dans les différents environnements interstellaires et circumstellaires y compris les régions de photodissociation (PDR) [43,44], les nuages du centre galactique [45,46], les nébuleuses planétaires [47,48] et les noyaux de galaxies actives [49,39]. Ces observations doivent être interprétées par des processus chimie et d'excitation dont les propriétés importantes de la molécule sont encore manquantes. L'abondance de la molécule OH^+ dans la modélisation des régions de photodissociation (PDR) est $1.8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-3}$, dans la région où la température cinétique est entre 200K et 300K [50].

La chimie de la molécule OH^+ dans les nuages moléculaires est relativement bien comprise. Lorsqu'on s'enfonce dans le cœur des nuages et que le flux d'ultraviolet lointain (FUV) diminue, la formation d' OH^+ suit successivement deux voies différentes (Réaction 1 et 2) [14]. A la frontière des nuages diffus où la plupart de l'hydrogène est atomique, la production de OH^+ passe initialement par l'ionisation de l'hydrogène atomique par les rayons cosmiques (CR):



Inversement, plus profondément dans le nuage où la plupart de l'hydrogène est moléculaire, la production de OH^+ suit :



Comme indiqué plus haut, la pleine compréhension du mécanisme de la réaction $\text{OH}^+ + \text{H}$ est d'une grande importance pour déterminer les abondances relatives de OH^+ et H_2O^+ et

pour une meilleure modélisation de la chimie ionique de l'atmosphère et du milieu interstellaire (ISM). Cela passe par la détermination précise de la SEP-3D globale pour le processus réactif $\text{OH}^+ + \text{H} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}^+$. Des travaux antérieurs se sont appuyés sur la SEP unidimensionnel pour les deux états doublet et quadruplet de H_2O^+ [51,52] ou une SEP-3D locale pour H_2O^+ conçue pour étudier la spectroscopie [24]. Martinez et al. [53] ont généré la SEP-3D globale pour l'état quadruplet de H_2O^+ . Cette SEP a été incorporée dans le traitement nucléaire dynamique pour déduire les sections efficaces pour la réaction $\text{O}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}^+ + \text{H}$ et ses variantes isotopiques [54-59].

En raison de l'absence des données théoriques et expérimentales, des incertitudes subsistent sur les processus impliqués dans les peuplements des niveaux rotationnels de OH^+ . Ces niveaux peuvent être excités par des collisions inélastiques. Comme OH^+ est une molécule très réactive, Van der Tak et al. [44] ont supposé qu'elle était détruite avant que les collisions inélastiques puissent avoir lieu et ils ont annoncé que la population rotationnelle était déterminée par sa formation chimique [50].

Les calculs de diffusion inélastiques en phase gazeuse avaient aussi depuis longtemps montré leur utilité en chimie interstellaire pour permettre l'évaluation des abondances moléculaires des principaux constituants des nuages interstellaires. En effet les molécules sont détectées par les raies d'émission de leur spectre rotationnel et il est donc indispensable d'évaluer toutes les causes possibles de désexcitation rotationnelle afin de remonter aux abondances moléculaires. Une de ces causes est constituée par la désexcitation collisionnelle due aux constituants les plus abondants des nuages interstellaires à savoir l'hydrogène atomique H, l'hélium He et l'hydrogène moléculaire H_2 . En 2014, Lique et al. ont calculé les taux de collisions inélastique de OH^+ avec l'atome d'hélium (He) pour des températures allant jusqu'à 300K [50].

Dans ce contexte, nous avons étudié la collision inélastique de OH^+ avec l'atome d'hydrogène pour une gamme de température allant de 5 à 200 K dont le but de fournir les taux de collisions pour les astrophysiciens afin d'améliorer la fiabilité des modèles chimiques appliqués à des environnements astrophysiques. Ces résultats seront implémentés dans le code Meudon PDR (Photon-Dominated region) [60, 61].

Dans un premier chapitre, nous donnerons l'ensemble des outils théoriques nécessaires à notre travail. Je commence par présenter les approximations et les méthodes permettant la résolution numérique de la partie électronique du problème afin de prendre en compte un

maximum d'énergie de corrélation pour l'obtention d'une surface d'énergie potentielle précise.

Dans le deuxième chapitre, nous exposerons les méthodes perturbatives et variationnelles utilisées dans le cadre de la résolution du problème nucléaire permettant successivement de déterminer les constantes spectroscopiques et les niveaux rovibroniques du système.

Le troisième chapitre est consacré à la détermination de la surface d'énergie potentielle tridimensionnelle (SEP-3D) globale de la réaction $\text{H} + \text{OH}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ (\text{X}^2\text{B}_1) \rightarrow \text{O} + \text{H}_2^+$ dans son état fondamental. Ensuite, nous avons déterminé une représentation analytique de cette SEP-3D qui a été incorporée dans le traitement des mouvements nucléaires pour calculer les niveaux rovibroniques de $\text{H}_2\text{O}^+ (\text{X}^2\text{B}_1)$. Par la suite, nous avons comparé aux données expérimentales et théoriques disponibles. Les données spectroscopiques, énergétiques et les comportements asymptotiques de notre SEP sont aussi comparés aux données précédentes. Dans l'ensemble un bon accord est trouvé, ce qui valide notre SEP-3D globale.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude dynamique des collisions inélastiques de OH^+ pour les 7 premiers niveaux rotationnels avec l'atome d'hydrogène. Nous présenterons la théorie de la dynamique quantique indépendante de temps puis nous exposerons le code de la diffusion inélastique permettant de calculer les sections efficaces. Finalement, nous donnerons les taux d'excitation ou de désexcitation rotationnelle pour des températures allant de 5 jusqu'à 200K. La dynamique collisionnelle a été calculée sur les deux SEPs du système H_2O^+ pour l'état doublet et quadruplet.

BIBLIOGRAPHIE

-
- [1] W.S. Adams, *Some results with the coude spectrograph of the Mount Wilson Observatory*, *Astrophysical Journal*, **93**, 11 (1941).
- [2] W.S. Adams, T. Dunham, *Ultraviolet absorption spectra of some early-type stars*, *Astrophysical Journal*, **87**, 102 (1938).
- [3] J. Lequeux et E. Roueff, *Interstellar molecules*, *Physics Reports*, **200**, 241 (1991).
- [4] V. Wakelam, I.W.M. Smith, E. Herbst *et al.*, *Reaction Networks for Interstellar Chemical Modelling: Improvements and Challenges*, *Space Sci. Rev.*, **156**,13 (2010).
- [5] T. W. Hartquist. *Molecular Astrophysics. A Volume Honouring Alexander Delgarno*. Cambridge University Press, Cambridge, (1990).
- [6] L. Che, Z. Ren, X. Wang, W. Dong, D. Dai, X. Wang, D. H. Zhang, X. Yang, L. Sheng, G. Li, H.-J. Werner, F. Lique et M. H. Alexander, *Science* **317**, 1061 (2007).
- [7] M. Qiu, Z. Ren, L. Che, D. Dai, S. A. Harich, X.Wang, X. Yang, C. Xu, D. Xie, M. Gustafsson, R. T. Skodje, Z. Sun, et D. H. Zhang, *Science* **311**, 1440 (2006).
- [8] M. Tizniti, S. D. Le Picard, F. Lique, C. Berteloite, A. Canosa, M. H. Alexander, et I. R. Sims, *Nat. Chem.* **6**, 141 (2014).
- [9] F. Lique, M. Jorfi, P. Honvault, P. Halvick, S. Y. Lin, H. Guo, D. Q. Xie, P. J. Dagdigian, J. Kłos, et M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.* **131**, 221104 (2009).
- [10] F. Lique, G. Werfelli, P. Halvick, T. Stoecklin, A. Faure, L. Wiesenfeld, et P. J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.* **138**, 204314 (2013).
- [11] G. Herzberg, *Ann. Geophys.* **36**, 605 (1980).
- [12] B. L. Lutz, M. Womak, et R. M. Wagner, *Astrophys. J.* **407**, 402 (1993).
- [13] D. Smith, *Chem. Rev.* **92**, 1473 (1992).
- [14] D. Hollenbach, M. J. Kaufman, D. Neufeld, M. Wolfire, et J. R. Goicoechea, *Astrophys. J.* **754**, 105 (2012).

- [15] P. Schilke, D. C. Lis, E. A. Bergin, R. Higgins, et C. Comito, *J. Phys.Chem. A* **117**, 9766 (2013).
- [16] T. Stoecklin et Ph. Halvick, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 2446 (2005).
- [17] <http://webbook.nist.gov>.
- [18] M. Gérin, M. De Luca, J. Black, et al., *A&A*, **518**, L110 (2010).
- [19] D. A. Neufeld, J. R. Goicoechea, P. Sonnentrucker, et al., *A&A*, 521, L10 (2010).
- [20] B. L. Lutz, M. Womak, et R. M. Wagner, *Astrophys. J.* **407**, 402 (1993).
- [21] D. Smith, *Chem. Rev.* **92**, 1473 (1992).
- [22] D. Hollenbach, M. J. Kaufman, D. Neufeld, M. Wolfire, et J. R. Goicoechea. *ApJ.* **754**, 105 (2012).
- [23] H. Zhuang, Y. Chen, W. Ji, S. Wu, Z Bi, Y Liu et L. Ma, *Chinese Science Bulletin*, **46**, 1866 (2001).
- [24] H. Lew, Electronic spectrum of H_2O^+ , *Can. J. Phys*, **54**, 2028 (1976).
- [25] M. Brommer, B.Weis, B. Follmeg, P. Rosmus, S. Carter, N. C. Handy, et P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **98**, 5222 (1993).
- [26] S.Wu, Y. Chen, X. Yang, Y. Guo, Y. Liu, Y. Li, R. J. Buenker, et P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.* **225**, 96 (2004).
- [27] M. Eroms, M. Jungen, et H.-D. Meyer, *J. Phys. Chem. A* **114**, 9893 (2010).
- [28] Y. Gan, X. Yang, Y. Guo, S. Wu, W. Li, Y. Liu, et Y. Chen, *Mol. Phys.* **102**, 611 (2004).
- [29] S.Wu, X. Yang, Y. Guo, H. Zhuang, Y. Liu, et Y. Chen, *J. Mol. Spectrosc.* **219**, 258 (2003).
- [30] T. R. Huet, I. H. Bachir, J.-L. Destombes, et M. Vervloet, *J. Chem. Phys.* **107**, 5645 (1997).
- [31] T. R. Huet, C. J. Pursell, W. C. Ho, B. M. Dinelli, et T. Oka, *J. Chem. Phys.* **97**, 5977 (1992).
- [32] P. R. Brown, P. B. Davies, et R. J. Stickland, *J. Chem. Phys.* **91**, 3384 (1989).
- [33] H. Lew, et I. Heiber, *J. Chem. Phys.* **58**, 1246 (1973).
- [34] S. E. Strahan, R. P. Mueller, et R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **85**, 1252 (1986).

- [35] P. Mürtz, L. R. Zink, K. M. Evenson, et J. M. Brown, *J. Chem. Phys.* **109**, 9744 (1998).
- [36] M. S. Forda, K. Müller-Dethlefs, M. Kitajima, H. Tanaka, Y. Tamenori, A. De Fanis, et K. Ueda, *J. Phys. Chem. A* **114**, 11133 (2010).
- [37] S. Y. Truong, A. J. Yencha, A. M. Juarez, S. J. Cavanagh, P. Bolognesi, et G. C. King, *Chem. Phys.* **355**, 183 (2009).
- [38] L. Karlsson, L. Mattsson, R. Jadrny, R. G. Albridge, S. Pinchas, T. Bergmark, et K. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **62**, 4745 (1975).
- [39] R. N. Dixon, G. Duxbury, J. W. Rabalais, et L. Åsbrink, *Mol. Phys.* **31**, 423 (1976).
- [40] E. Gonzàlez-Alfonso, J. Fischer, S. Bruderer, et al. , *A&A*, 550, A25 (2013).
- [41] F. Wyrowski, F. van der Tak, F. Herpin, et al., *A&A*, 521, L34+ (2010).
- [42] J. Krelowski, Y. Beletsky, et G. A. Galazutdinov, *ApJ*, 719, L20 (2010).
- [43] A. J. Porras, S. R. Federman, D. E. Welty, et A.M. Ritchey, *ApJ*, 781, L8 (2014).
- [44] F. F. S. van der Tak, Z. Nagy, V. Ossenkopf, et al., *A&A*, 560, A95 (2013).
- [45] P. Pilleri, A. Fuente, M. Gerin, et al., *A&A*, 561, A69 (2014).
- [46] M. Etxaluze, J. R. Goicoechea, J. Cernicharo, et al. , *A&A*, 556, A137 (2013).
- [47] J. R. Goicoechea, M. Etxaluze, J. Cernicharo, et al., *ApJ*, 769, L13 (2013).
- [48] M. Etxaluze, J. Cernicharo, J. R. Goicoechea, et al. , *ArXiv e-prints*, arXiv:1404. 2177 (2014).
- [49] I. Aleman, T. Ueta, D. Ladjal, et al., *ArXiv e-prints*, arXiv:1404. 2431 (2014).
- [50] P. P. van der Werf, K. G. Isaak, R. Meijerink, et al. , *A&A*, 518, L42 (2010).
- [51] A. J. Lorquet, et J. C. Lorquet, *Chem. Phys.* **4**, 353 (1974).
- [52] D. Deharang, X. Chapuisat, J. C. Lorquet, C. Galloy, et G. Raseev, *J. Chem. Phys.* **78**, 1246 (1983).
- [53] R. Martínez, J. Millán, et M. González, *J. Chem. Phys.* **120**, 4705 (2004).
- [54] R. Martínez, J. D. Sierra, et M. González, *J. Chem. Phys.* **123**, 174312 (2005).
- [55] R. Martínez, J. M. Lucas, X. Giménez, A. Aguilar, et M. González, *J. Chem. Phys.* **124**, 144301 (2006).

- [56] R. Martínez, J. D. Sierra, S. K. Gray, et M. González, *J. Chem. Phys.* **125**, 164305 (2006).
- [57] W. Xu, W. Li, et P. Zhang, *Comput. Theor. Chem.* **1012**, 1 (2013).
- [58] C. Jia-Wu, L. Xin-Guo, S. Hai-Zhu, et Z. Qing-Gang, *Chin. Phys. Lett.* **28**, 093101 (2011).
- [59] S. Gomez-Carrasco, B. Godard, F. Lique, et al., *ArXiv e-prints*, arXiv: 1405.4173 (2014).
- [60] F. Le Petit, C. Nehmé, J. Le Bourlot, et E. Roueff, *ApJS*, **164**, 506, (2006).
- [61] J. Le Bourlot, F. Le Petit, C. Pinto, E. Roueff, et F. Roy, *A&A*, **541**, A76 (2012).

Chapitre I :

Méthodes et outils théoriques

I-1	Description d'un système moléculaire	23
I-2	Approximation de Born-Oppenheimer.....	24
I-3	Méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger électronique	25
I-3-1	Approximation des particules indépendantes.....	25
I-3-2	La théorie Hartree-Fock.....	25
I-4	Formulation de la Corrélacion Electronique.....	29
I-5	Les Méthodes Post-Hartree-Fock.....	30
I-5-1	L'interaction de configurations	31
I-5-2	La méthode de champ auto cohérent multiconfigurationnelle (MCSCF)	32
I-5-3	Interaction de configuration multi-référence	33
I-6	Fonctions de base	34
I-7	Surface d'énergie potentielle (SEP)	36
I-7-1	Energie d'interaction	36
I-7-2	Erreur de superposition de base (BSSE).....	37
I-7-3	Interprétation physique de la SEP intermoléculaire	38

I-1 Description d'un système moléculaire

L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit [1]:

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (1.1)$$

Où \hat{H} est l'hamiltonien indépendant du temps, $\Psi(r; R)$ est la fonction d'onde indépendante du temps, r et R sont les coordonnées des électrons et des noyaux respectivement et E est l'énergie du système.

L'hamiltonien d'un système de N noyaux et n électrons peut être présenté sous la forme suivante:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} \quad (1.2)$$

Où \hat{T}_N est l'opérateur associé à l'énergie cinétique des N noyaux et \hat{T}_e l'opérateur de l'énergie cinétique des électrons, tandis que \hat{V}_{ee} , \hat{V}_{Ne} , \hat{V}_{NN} sont les potentiels d'interactions coulombiennes entre les électrons, entre les noyaux et entre les électrons et noyaux respectivement. En unités atomiques ($\hbar = e = m_e = 1$), l'hamiltonien \hat{H} s'écrit comme :

$$\hat{H} = -\sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A}{2M_A} - \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i}{2} - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.3)$$

où les indices A et B sont associés aux noyaux et les indices i et j sont associés aux électrons, Z_x et M_x sont la charge et la masse d'un noyau x dans le système d'unités choisi.

La résolution analytique exacte de l'équation (1.1) est presque toujours impossible à cause de la nature multi-corps du système, le traitement quantique de la structure moléculaire ne peut généralement être fait que si certaines approximations justifiées sont faites. Parmi les plus couramment utilisées, l'approximation de Born-Oppenheimer est fondamentale dans certaines méthodes de calcul ab initio.

I-2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [2,3] consiste à séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. Elle repose sur le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus grande que celle des électrons ($m_p/m_e \approx 1836$), et donc que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons, on peut donc émettre les hypothèses suivantes :

- A chaque position instantanée des noyaux correspondent des états électroniques stationnaires donnés.
- Les noyaux se déplacent dans le champ électrique créé par les électrons.

Ces hypothèses nous permettent d'écrire la fonction d'onde totale $\Psi_{tot}(r, R)$ comme la combinaison linéaire de produits de fonctions d'onde électronique Ψ_{el} et nucléaires Ψ_N :

$$\Psi_{tot}(r, R) = \Psi_{el}(r, R)\Psi_N(R) \quad (1.4)$$

Les solutions $\Psi_{el}(r, R)$ dépendent de la position des noyaux mais pas de leur vitesse.

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el}(r; R) = E_{el}(R)\Psi_{el}(r; R) \quad (1.5)$$

Où \hat{H}_{el} est l'hamiltonien électronique associé à une géométrie nucléaire fixé et donné par :

$$\hat{H}_{el} = T_e(r) + V_{Ne}(r; R) + V_{ee}(r) \quad (1.6)$$

Les énergies du système sont alors déterminées en résolvant l'équation de Schrödinger nucléaire :

$$(\hat{T}_N + E_{el}(R))\Psi_N(R) = E\Psi_N(R) \quad (1.7)$$

Donc, une fois l'approximation de Born-Oppenheimer justifiée, le calcul procède en deux étapes :

Dans un premier temps, on détermine les solutions de l'équation de Schrodinger électronique et pour chaque configuration des noyaux à prendre en compte. La résolution de cette équation relève du domaine de la chimie quantique, et les méthodes employées sont dites *ab initio*. En calculant pour un ensemble de configurations nucléaires, on obtient une SEP.

Dans un second temps, on traite le problème du mouvement des noyaux (1.7) en y injectant le potentiel $E_{el}(R)$ précédemment calculé.

Notons que l'approximation de BO est une très bonne approximation. Seulement, elle cesse d'être valable lorsque la molécule est dans des états électroniques, vibrationnels et rotationnels très excités car les noyaux sont rapides et leurs vitesses ne sont pas négligeables devant celles des électrons.

I-3 Méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger électronique

I-3-1 Approximation des particules indépendantes.

L'interaction coulombienne entre les électrons rend la résolution de l'équation de Schrödinger des systèmes à plusieurs électrons très difficile. On ne sait pas résoudre analytiquement le problème électronique à n corps sous sa forme la plus générale. On fait donc l'approximation orbitale introduite par Hartree [4] qui consiste à considérer que les électrons sont indépendants les uns des autres. La fonction d'onde électronique $\Psi_{el}(r; R)$ est écrite alors sous la forme d'un produit de fonctions monoélectroniques Φ_n dépendant chacune des coordonnées d'un seul électron:

$$\Psi_{el}(r; R) = \Phi_1 \Phi_2 \Phi_3 \dots \Phi_n = \Psi(1, 2, \dots) \quad (1.8)$$

Le spin électronique est pris en compte en introduisant une fonction de spin qui est développée sur la base des deux fonctions α et β caractérisées par un nombre quantique de spin m_s . Le produit d'une orbitale et d'une fonction de spin constitue une spin-orbitale.

I-3-2 La théorie Hartree-Fock

L'approximation proposée par Hartree (1.8) a été corrigée par Fock [5], qui a expliqué que la fonction d'onde de Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli, selon lequel cette fonction doit être antisymétrique par permutation des électrons. Il a aussi montré que par des additions et soustractions appropriées de toutes les permutations des produits de type Hartree, on peut construire une fonction qui ait la propriété exigée par le Principe d'Exclusion (applicable aux fermions). Le type de fonction proposé est connu aujourd'hui sous le nom de *fonction de Hartree-Fock*. Ensuite, Slater a remarqué que la fonction résultante peut être représentée par un simple déterminant d'une matrice, nommée depuis le *déterminant de Slater* [6].

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(1) & \cdots & \varphi_n(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(n) & \cdots & \varphi_n(n) \end{bmatrix} \quad (1.9)$$

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$ Facteur de normalisation

Le formalisme basé sur une telle fonction d'onde Ψ est appelé Hartree-Fock Restreint. Le modèle HF fournit un point de départ pour ajouter des déterminants supplémentaires générant des solutions qui convergent vers une solution aussi proche que possible de la solution exacte de l'équation de Schrödinger électronique.

Ce déterminant est constitué de fonctions monoélectroniques $\varphi_i(i)$ nommées spin-orbitales et s'applique aux systèmes à couches dites "fermées" correspondant au cas où tous les électrons sont appariés. Chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction d'espace ϕ_i (orbitale) dépendant des coordonnées spatiales de l'électron et d'une fonction de spin (α ou β). La densité de spin étant nulle pour un système à couches fermées, le système est ainsi symétrique par rapport à ces deux valeurs ce qui rend possible la description d'une paire d'électrons en fonction d'une même orbitale ϕ_i .

La théorie Hartree-Fock utilise le principe variationnel permettant d'affirmer que pour l'état fondamental, la valeur de l'énergie associée à n'importe quelle fonction d'onde normalisée et antisymétrique y sera toujours supérieure ou égale à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte Ψ_0 d'où $\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq E_0$, E_0 représentant la plus basse valeur propre associée à la fonction propre exacte.

A partir de la fonction d'onde définie en (Eq. 1.9) on aboutit pour les orbitales à des équations monoélectroniques de la forme:

$$\left\{ \begin{array}{l} f(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1) \\ f(1) = h(1) + v_{eff} = h(1) + \sum_a^{n/2} 2J_a(1) - K_a(1) \end{array} \right. \quad (1.10)$$

L'index 1 renvoi à la position d'un électron et insiste sur le caractère monoélectronique des différents opérateurs. h est l'opérateur monoélectronique de l'Hamiltonien électronique.

Le terme v_{eff} représente le potentiel moyen dans lequel se déplacent les électrons. Il est constitué d'une somme d'opérateurs de Coulomb J_a et d'échange K_a définis comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_a(1) \times \phi_i(1) = \int dr_2 \phi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_a(2) \times \phi_i(1) \\ K_a(1) \phi_i(1) = \left[\int dr_2 \phi_a^*(2) \frac{a}{r_{12}} \phi_i(2) \right] \phi_a(1) \end{array} \right. \quad (1.11)$$

L'opérateur de Coulomb $J_a(i)$ représente le potentiel lié à la distribution de charge moyenne des électrons. L'opérateur d'échange $K_a(i)$ n'a pas d'interprétation physique au sens classique du terme mais il est présent car les particules élémentaires, telles que les électrons, ne sont pas discernables. De plus, une partie importante de l'opérateur d'échange sera une correction à l'erreur d'auto-interaction présente dans le terme de Coulomb.

Il sera donc possible d'écrire l'expression de l'énergie électronique en fonction de h , J et K :

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle = 2 \sum_{i=1}^{n/2} h_i + \sum_{i,j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.12)$$

ces équations de Hartree-Fock sont trop complexes pour permettre une résolution directe par des techniques d'analyse numérique. Il est donc nécessaire d'effectuer une transformation supplémentaire qui sera plus adaptée. Pour ce faire, une nouvelle approximation consiste à exprimer les orbitales moléculaires (OM) comme des combinaisons linéaires de jeux prédéfinis de fonctions monoélectroniques (χ_μ): c'est l'approximation **LCAO** de l'anglais *Linear Combination of Atomic Orbitals* [7].

Ces fonctions de base χ_μ sont en général centrées sur les noyaux des différents atomes de la molécule. Ainsi, les orbitales (atomiques et moléculaire) peuvent s'écrire sous la forme :

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \chi_\mu \quad i=1,2,\dots,K \quad (1.13)$$

Avec χ_μ sont les fonctions de bases appelées orbitales atomiques.

Le calcul des OM se ramène donc à la détermination des coefficients $C_{\mu i}$. Le déterminant de Slater, solution de l'équation à n électrons, est construit à partir des $n/2$ orbitales de plus basses énergies.

On aboutit ainsi aux équations de Roothaan et Hall [8] qui s'écrivent comme suit :

$$\sum_{v=1}^K (F_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) C_{vi} = 0 \quad \mu=1,2,\dots,K \quad (1.14)$$

avec comme définition de $F_{\mu v}$ et $S_{\mu v}$:

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{\mu v} = \int \chi_{\mu}^*(1) f(1) \chi_v(1) dr_1 \\ S_{\mu v} = \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_v(1) dr_1 \end{array} \right. \quad (1.15)$$

La forme matricielle de l'expression (1.15) devient donc :

$$FC = SC\varepsilon \quad (1.16)$$

Où chaque élément est une matrice:

- ✚ ε est une matrice diagonale des énergies orbitales : chacun de ces éléments ε_i représente l'énergie orbitale d'un électron de l'OM ϕ_i
- ✚ F est la matrice de Fock représentant l'effet moyen du champ créé par tous les électrons sur chaque orbitale.
- ✚ S est la matrice de recouvrement représentant le recouvrement entre les orbitales.
- ✚ C est la matrice constituée des coefficients des orbitales moléculaires sur les fonctions de base.

Etant donné que la matrice de Fock F dépend des coefficients de la matrice C , l'équation (Éq. 1.17) n'est pas linéaire et doit être résolue de manière itérative à l'aide de la procédure nommée champ auto-cohérent ou Méthode SCF de l'anglais *Self-Consistent Field* [9]. Lorsque cette procédure converge, l'énergie est à son minimum et les orbitales génèrent un champ produisant les mêmes orbitales d'où le nom de la technique. Les solutions produisent un

ensemble d'orbitales qui sont, soit occupées, soient vides et le nombre total d'orbitales est égal au nombre de fonctions de base utilisées.

La méthode HF possède deux variantes : l'approche Hartree-Fock restreinte ou RHF de l'anglais *Restricted Hartee-Fock* et l'approche Hartree-Fock non restreinte ou UHF de l'anglais *Unrestricted Hartee-Fock*. Le premier formalisme est celui qui a été abordé tout au long de ce paragraphe et qui concerne les systèmes à couches dites "fermées". Ce formalisme contraint les spin-orbitales appariées de spins différents à avoir la même partie spatiale. Le second formalisme concerne les systèmes à couches dites « ouvertes » et consiste à traiter indépendamment les orbitales de spin α et β . Cette approche est plus coûteuse en temps de calcul car elle double le nombre d'intégrales à calculer, les orbitales n'étant plus doublement occupées.

Il faut également remarquer que dans le cadre de la méthode HF, il n'y a pas d'interaction instantanée électron-électron d'où le développement de certaines méthodes pour tenter de remédier à ce problème de manque de corrélation.

I-4 Formulation de la Corrélation Electronique

Une fonction d'onde représentée par un seul déterminant de Slater ne sera jamais égale à la fonction d'onde exacte. Cela signifie donc que la quantité E_{HF} est nécessairement supérieure à l'énergie exacte de l'état fondamental. En effet, la théorie Hartree-Fock ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. Il existe deux types de corrélations, la corrélation statique et la corrélation dynamique.

La différence entre les résultats obtenus en HF et ceux issus de la solution exacte de l'équation de Schrödinger est appelée énergie de corrélation, définie par :

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF} < 0 \quad (1.17)$$

E_{corr} est une mesure de l'erreur introduite par l'approximation HF et elle est principalement due à la répulsion quasi instantanée des électrons dont ne tient pas compte le potentiel effectif HF, V_{eff} .

Cet écart pouvant être d'une grande importance, il est nécessaire de pouvoir le prendre en compte pour les calculs des propriétés d'un système moléculaire et de pouvoir l'intégrer au sein d'un calcul de structure électronique. Avant de présenter les différentes approches permettant de tenir compte de ces effets de corrélation électronique, il est utile d'introduire les concepts de corrélation dynamique et de corrélation statique.

Le terme de corrélation dynamique est employé pour évoquer la répulsion entre deux électrons lors de leur déplacements respectifs.

Le terme de corrélation statique est quant à lui relié à l'existence de déterminants de Slater dégénérés ou presque en énergie. Cet effet est présent lorsque l'état fondamental d'un système électronique ne peut être décrit par un seul déterminant de Slater, cas rencontré par exemple lors de la séparation dans l'espace d'une paire d'électrons notamment lors de processus dissociatifs entre deux atomes. Un exemple typique en est la dissociation de la molécule de H₂.

I-5 Les Méthodes Post-Hartree-Fock

Ces méthodes permettent de traiter les effets de corrélation qui ne sont pas pris en compte dans une approche de type HF. Ces méthodes font appel à une fonction d'onde multi-configurationnelle solution du problème à n électrons, qui est décrite sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater et utilisent la fonction d'onde HF comme point de départ :

$$\Psi = a_0 \Psi_{HF} + \sum_{i \neq 0} a_i \Psi_i \quad (1.18)$$

Où a_0 est en général proche de 1 et est déterminé par les conditions de normalisation.

Ces méthodes de corrélation diffèrent dans la manière de calculer les coefficients a_i . Les déterminants additionnels Ψ_i sont obtenus par excitations des électrons des orbitales occupées de la fonction d'onde HF vers les orbitales initialement vacantes suivant le diagramme (Fig. 1.1). Les Ψ_i s'appellent encore déterminants excités de Slater.

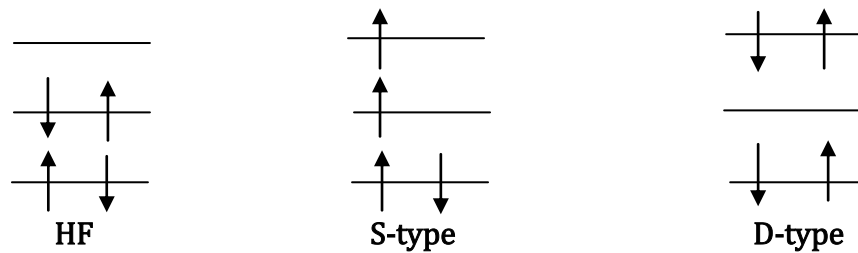


Figure.1.1 Diagramme des déterminants de Slater excités à partir de la référence HF

I-5-1 L'interaction de configurations

La méthode la plus complète pour décrire la corrélation électronique est l'interaction de configuration [10,11]. Elle est basée sur le principe variationnel. Dans cette approche, la fonction d'onde est décrite comme une combinaison linéaire de plusieurs déterminants et les coefficients de cette combinaison sont obtenus en minimisant l'énergie.

$$\Psi_{CI} = a_0 \Psi_{HF} + \sum_{ia} a_i^a \Psi_i^a + \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \quad (1.19)$$

$$\Psi_{CI} = a_0 \Psi_{HF} + \sum_S a_S \Psi_S + \sum_D a_D \Psi_D$$

Où Ψ_{HF} est la configuration Hartree-Fock, Ψ_S et Ψ_D sont, respectivement, les configurations simplement ou doublement excitées.

Les électrons des orbitales occupées i et j sont excités dans les orbitales vacantes a et b . Les OMs utilisées pour construire les déterminants de Slater excités sont issue d'un calcul HF et sont conservées par la suite.

Il est possible de ne considérer que les excitations Doubles (calculs CID de l'anglais *Configuration Interaction Doubles*) ou les excitations Simples et Doubles (calculs CISD de l'anglais *Configuration Interaction Singles and Doubles*). On parle alors de méthodes CI tronquées car on ne tient compte que des excitations inférieures à un certain seuil.

Cependant, si cette méthode multi-configurationnelle est complète et performante pour la description des systèmes électroniques, elle nécessite des ressources informatiques conséquentes. Elle est donc peu employée et limitée à de petites molécules en raison du nombre important de déterminants qu'elle génère quelle que soit la taille de la base utilisée.

Pour pallier ce problème majeur, des méthodes multi-configurationnelles approchées du type MCSCF ont été développées de façon à restreindre le nombre de déterminants mis en jeu.

I-5-2 La méthode de champ auto cohérent multiconfigurationnelle (MCSCF)

Les méthodes MCSCF [12] sont assimilables à des interactions de configuration dans lesquelles les coefficients pondérant les déterminants tout comme les OMs sont optimisés par le principe variationnel. Pour pouvoir appliquer ce type de méthode, il faut effectuer une sélection rigoureuse des déterminants à prendre en compte, afin d'en restreindre efficacement le nombre et d'avoir une bonne connaissance de la structure électronique du système ainsi étudié.

La méthode MCSCF la plus utilisée est la méthode CASSCF de l'anglais *Complete Active Space Self-Consistent Field* [13]. Celle-ci consiste à diagonaliser l'hamiltonien dans un espace particulier de déterminants, couramment appelé CAS. Cet espace contient toutes les configurations, qui respectent la symétrie et le spin de l'état recherché, issues de la partition suivante des OMs :

- ✚ Les orbitales inactives : ces orbitales sont toujours doublement occupées.
- ✚ Les orbitales actives : leur occupation varie d'une configuration à l'autre (0,1 ou 2 électrons par orbitale).
- ✚ Les orbitales virtuelles: ces orbitales ne sont pas occupées.

La fonction d'onde CAS est donc construite comme une combinaison linéaire de toutes les configurations électroniques obtenues par permutation des électrons actifs entre les orbitales actives choisies. Il s'agit d'une méthode développée à partir du modèle RHF qui permet d'obtenir une bonne approximation de la fonction d'onde d'ordre zéro dans le cas de

systèmes possédant des niveaux énergétiques quasi-dégénérés. Il est à noter que cette approche n'introduit que les effets de corrélation électronique statique et ne permet pas de décrire les effets de corrélation dynamique.

I-5-3 Interaction de configuration multi-référence

La méthode MRCI [14,15] est une méthode dite d'interaction de configurations. La fonction d'onde associée est multi-configurationnelle et permet de prendre en compte une part importante de la corrélation dynamique du système. En règle générale, la fonction d'onde de référence est issue d'un calcul CASSCF (ou bien MCSCF). Elle est donc développée sur la base de tous les déterminants CASSCF, qui constituent les déterminants de référence, auxquels s'ajoutent d'autres déterminants correspondant à des excitations simples et doubles des déterminants de référence.

$$\Psi_{MRCI} = \Psi_{MCSCF} + \sum_S \sum_a C_S^a \Psi_S^a + \sum_D \sum_{ab} C_D^{ab} \Psi_D^{ab} \quad (1.20)$$

Les Ψ_S^a et Ψ_D^{ab} sont des fonctions de configurations générées à partir de la fonction multiconfigurationnelle MCSCF.

L'espace MRCI est divisé en :

- ✚ *espace interne* : constitué des orbitales correspondant aux configurations de référence.
- ✚ *espace externe* : constitué des orbitales sollicitées par les différentes excitations.

L'un des avantages majeurs de la méthode MRCI est que la fonction d'onde correspondante permet une meilleure prise en compte de la corrélation et d'obtenir une surface d'énergie potentielle plus précise. Cependant, tant que l'espace de référence est grand, cette méthode devient plus lourde. C'est pour cette raison que cette méthode est très coûteuse de point de vue du temps de calcul.

Pour remédier à ces inconvénients, Davidson [16] propose la correction qui porte son nom et qui consiste à prendre en compte les excitations quadruples à l'aide de l'approximation.

$$\Delta E_Q = (1 - a_0^2)\Delta E_{CISD} \quad (1.21)$$

Avec ΔE_{CISD} est la correction en énergie due aux simples et doubles excitations.

I-6 Fonctions de base

Les méthodes *ab initio* permettent d'obtenir des informations à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger sans paramètre de lissage ou de données expérimentales. Cependant, une des approximations inhérentes à ces méthodes consiste en l'introduction d'un ensemble de fonctions de base.

Les orbitales moléculaires Hartree-Fock sont définies d'après l'équation (Éq. 1.13) comme des combinaisons linéaires de fonctions monoélectroniques prédéfinies. Le choix de ces fonctions est issu d'un compromis entre la qualité des résultats et la rapidité des calculs. Il y a deux types de fonctions de base également nommées orbitales atomiques communément utilisées pour le calcul de structure électronique :

- ✚ Les orbitales de type Slater ou STO de l'anglais *Slater Type Orbitals* [17]
- ✚ Les orbitales de type Gaussienne ou GTO de l'anglais *Gaussian Type Orbitals* [18]

Les orbitales de type Slater, en coordonnées sphériques, sont de la forme :

$$\chi_{nlm}^S = N_S \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\xi \cdot r_A} \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (1.22)$$

Où N_S est un facteur de normalisation; r_A est la distance de l'électron au noyau A; n est le nombre quantique principale; $Y_{l,m}$ est une harmonique sphérique et ξ est l'exposant de STO.

Les orbitales de type Gaussienne peuvent être formulées comme suit:

$$\chi_{ijk}^G = N_G \cdot x^i \cdot y^j \cdot z^k \cdot e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)} \quad (1.23)$$

où N_G est un facteur de normalisation ; i, j et k sont des nombres entiers ; x, y et z sont les coordonnées et α est l'exposant de GTO.

Lorsque les fonctions de base sont les STOs, le calcul des intégrales biélectroniques à quatre centres est très laborieux. Cette difficulté est surmontée avec l'emploi des GTOs. En effet, le produit de deux gaussiennes centrées sur deux noyaux A et B est égal à une gaussienne centrée sur un point C situé entre A et B. Ainsi, les intégrales à quatre centres se ramènent à des intégrales à deux centres qui se calculent facilement. Cependant, ces fonctions présentent des différences avec l'exponentielle : elles décroissent plus vite quand on s'éloigne du noyau, mais surtout elles n'ont pas le même comportement pour $r = 0$ (par exemple, leur dérivée est nulle). Pour atteindre une qualité semblable à celle d'un calcul effectué avec les STOs, il faut un nombre important de GTO. Mais dans ce cas, il apparaît des problèmes liés au stockage des intégrales biélectroniques, au nombre important de coefficients à optimiser dans la procédure SCF ainsi qu'au grand nombre d'orbitales moléculaires virtuelles, ce qui rend difficile le traitement de l'interaction de configuration. La contraction des bases de gaussiennes permet de remédier à ces inconvénients sans perte notable de précision.

L'utilisation des bases de fonctions gaussiennes contractées [19,20] permet de régler une partie de ces problèmes. Dans ce cas les orbitales atomiques sont combinaisons linéaires des fonctions de base (χ_g):

$$\phi_r = \sum_g C_{rg} \chi_g \quad (1.24)$$

Où C_{rg} est le coefficient de contraction et χ_g représentent les fonctions gaussiennes de base.

Selon le nombre de gaussiennes contractées qui intervient dans la base, on distingue :

- ✚ la base minimale ou simple Zeta (SZ) où chaque orbitale atomique est représentée par une seule fonction gaussienne contractée.
- ✚ La base de type N-Zeta (DZ, TZ, QZ) où chaque orbitale atomique est représentée par N (2, 3, 4) fonctions gaussiennes contractées.
- ✚ La base de type split-valence N-Zeta où l'orbitale interne est représentée par une seule fonction; les orbitales de valence sont décrites par N fonctions gaussiennes contractées.

Les fonctions de base majoritairement utilisées sont les bases développées par Dunning et ses collaborateurs [21]. Nous avons utilisé deux variétés de ces bases : *aug-cc-pVQZ* et *aug-*

cc-pV5Z (augmented correlation-consistent polarized-valence quadruple/quintuple-zeta), soit respectivement quatre et cinq fonctions servant à décrire une orbitale atomique de valence. Ces bases incluent des couches de fonctions de polarisation (permet de rendre compte de la déformation des orbitales atomiques dans une molécule [22]) de plus en plus grandes (d, f, g, etc.) permettant d'extrapoler la convergence de l'énergie électronique vers la limite de base complète. Pour décrire les interactions à longue portée, les bases doivent être augmentées par des fonctions diffuses. Le préfixe *aug-* est alors ajouté au nom de la base.

Le code MOLPRO [23], que nous utilisons dans nos calculs de structure électronique possède une bibliothèque contenant plusieurs bases de différentes tailles optimisées pour chaque atome.

I-7 Surface d'énergie potentielle (SEP)

Nous avons vu comment résoudre un problème électronique d'une façon approchée, grâce aux différentes méthodes de chimie ab initio. Cela donne accès à un vaste champ d'applications, comprenant les propriétés spectroscopiques (ro-vibration) des molécules, la spectroscopie des complexes.

I-7-1 Energie d'interaction

L'interaction entre deux particules A et B s'exprime sous la forme de potentiel, qui n'est autre que la différence entre les énergies de A et B séparées et l'énergie de la supermolécule correspondant au complexe formé par l'assemblage des deux molécules:

$$E = E_{AB} - E_A - E_B \quad (1.25)$$

Cette formule met en lumière une des grandes difficultés des calculs de SEP : l'énergie électronique E_{AB} calculée est inférieure à sa valeur exacte, car chaque monomère utilise les orbitales de l'autre monomère ce qui entraîne une diminution de l'énergie. Pour enlever ce problème, on doit évaluer E_{AB} , E_A et E_B d'une manière qui soit consistante méthodologiquement et numériquement. La consistance de la méthode veut dire que les

fragments et la supermolécule sont traités au même niveau de théorie par contre l'inconsistance numérique (ou inconsistance de la base) est liée à une très importante erreur de superposition de base.

I-7-2 Erreur de superposition de base (BSSE)

Le problème de la consistance numérique apparaît lorsque les calculs sont faits avec des bases finies quelle que soit la méthode. Il résulte du fait que le dimère est décrit par une base formée par la superposition des bases des deux monomères. La base du complexe est donc plus grande ce qui conduit inévitablement à une énergie totale plus grande et par conséquent à un abaissement de l'énergie d'interaction calculée. Cette baisse d'énergie, due à l'inégalité des bases du dimère et des monomères, est appelée erreur de superposition de base (Basis set superposition error (BSSE)).

Boys et Bernadi [24] ont proposé en 1970 une méthode qui tend à diminuer la BSSE: c'est la méthode du contreponds qui peut se mettre sous la forme:

$$E_{cp} = E_A - E_A^B + E_B - E_B^A \quad (1.26)$$

Où la quantité E_i^j signifie que l'énergie de la molécule i est calculée avec une base totale incluant celle de la molécule j . E_A et E_B représentent respectivement les énergies de chacun des fragments séparés. Cette formule nécessite le calcul de l'énergie des monomères pour chaque configuration géométrique du système dans la base du complexe.

$$E = E_{AB} - E_A^B - E_B^A \quad (1.27)$$

Le gros inconvénient qui apparaît dans cette formule est que l'on doit pour chaque orientation faire non pas un, mais trois calculs *ab initio*. Une SEP de N points consiste donc en $3N$ calculs *ab initio*.

I-7-3 Interprétation physique de la SEP intermoléculaire

Nous avons vu comment construire une surface d'énergie potentielle. Ce potentiel peut être interprété en termes d'interaction entre les propriétés électromagnétiques des molécules (multipôles). Pour ce faire, il est usage de diviser en trois domaines la zone d'interaction:

- **Dans le domaine à courte portée**, le potentiel intermoléculaire est fortement répulsif à cause de la répulsion coulombienne entre les électrons. Le recouvrement des nuages électroniques favorise les phénomènes d'échange.

- **Le domaine intermédiaire** correspond à un minimum du potentiel, où les forces attractives et répulsives s'équilibrent. Il y a toujours un recouvrement partiel des nuages électroniques, et les forces d'échange et de transfert de charge y sont importantes.

- **Le domaine à longue portée**, où l'échange électronique devient négligeable, et où le potentiel est attractif. L'interaction à grande distance est composée de trois contributions.

$$E = E_{elec} + E_{ind} + E_{disp}$$

Où E_{elec} est la composante purement électrostatique de l'interaction. Le terme E_{ind} est l'interaction d'induction, et E_{disp} est le terme de dispersion.

Interaction électrostatique

Si deux espèces possèdent des moments dipolaires permanents non nuls, il se crée entre chaque multipôle une interaction électrostatique.

Interaction de dispersion

C'est l'interaction entre deux particules non-polaires. Si les deux molécules n'ont pas de moment dipolaire permanent, leurs électrons vont créer des asymétries dans la distribution de charge qui génèrent un dipôle instantané. Le dipôle de l'une des molécules va créer un dipôle induit instantané dans l'autre et vice versa. La valeur moyenne de cette interaction définit l'énergie de dispersion. Elle est donc du type dipôle-dipôle induit. L'énergie de dispersion

s'obtient par la théorie des perturbations de second ordre dans les termes faisant intervenir les états excités de chacune des particules. Cette interaction est négligeable devant celle électrostatique et d'induction.

Interaction d'induction

C'est une interaction entre une molécule ayant un moment dipolaire permanent et une autre sans moment dipolaire permanent. Le champ électrique créé par la molécule polaire va déformer le nuage électronique de la molécule non-polaire et produire un moment dipolaire induit qui s'exprime sous la forme ($\mu_{ind} = \alpha.E$, où α est la polarisabilité de la molécule non polaire).

L'énergie d'induction U_{ind} est celle d'un moment dipolaire $\vec{\mu}_{ind}$ dans un champ électrique \vec{E} tel que:

$$U_{ind} = -\int_0^E \vec{\mu}_{ind} \cdot d\vec{E} = -\int_0^E \mu \cdot dE = -\int_0^E \alpha \cdot E \cdot dE = -\frac{1}{2} \cdot \alpha \cdot E^2 \quad (1.28)$$

Dans le système de coordonnées polaires, le champ E est s'écrit:

$$E = \left[\left(\frac{\partial V(r)}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial \theta} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.29)$$

avec

$$V(r) = \left\{ \frac{q}{r} + \frac{\mu \cos \theta}{r^2} + \frac{Q(3 \cos^2 \theta - 1)}{2r^3} \right\} \quad (1.30)$$

Où μ est le moment dipolaire, Q est le quadripolaire, q est la charge, \vec{r} est la position du centre de masse de la molécule polaire et θ est l'angle que fait $\vec{\mu}$ avec \vec{r} (voir figure 1.2)

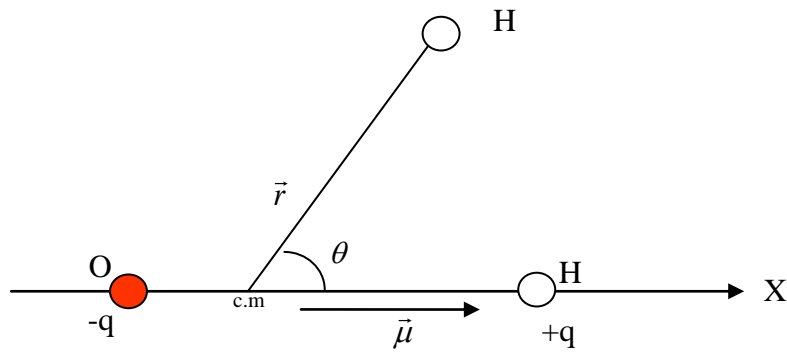


Figure 1.2 : Système des coordonnées polaires

En tenant compte de l'expression du potentiel (1.30) le champ électrostatique sera donné par :

$$E = \left\{ \frac{q^2}{r^4} + \frac{4\mu \cos \theta}{r^5} + \frac{\mu^2 (3 \cos^2 \theta + 1)}{r^6} + \dots \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (1.31)$$

D'après cette dernière équation et l'équation (1.29), l'énergie de la molécule non-polaire (énergie d'induction) dans le champ créé par la molécule polaire est:

$$U_{ind} = -\frac{1}{2} \frac{\alpha \cdot q^2}{r^4} + \frac{2 \cdot q \cdot \alpha \cdot \mu \cdot \cos \theta}{r^5} - \frac{\alpha \cdot \mu^2 (3 \cos^2 \theta + 1)}{r^6} \quad (1.32)$$

Le calcul de cette contribution à l'énergie d'interaction passe par le calcul de la polarisabilité et le moment dipolaire.

On dit d'une molécule qu'elle est polaire lorsque le centre des charges positives est différent du centre des charges négatives, autrement dit lorsque l'on peut repérer des pôles non-symétriques de densités électroniques.

Le moment dipolaire électrique est la grandeur vectorielle traduisant cette répartition de charges dans une molécule. Par définition :

$$\vec{\mu} = \langle \Psi_e | \vec{R} | \Psi_e \rangle$$

C'est un vecteur qui dépend de la géométrie moléculaire puisqu'une modification de celle-ci va changer la répartition des charges. Donc pour déterminer ab initio le moment dipolaire il suffit de calculer la valeur moyenne de l'opérateur dipolaire.

Du 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 α .

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...

Théoriquement, 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.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **79**, 489 (1926).
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.* **84**, 457 (1927).
- [3] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattice*, Clarendon Press, oxford, (1951).
- [4] D. R. Hartree, *Z. Physik*, **61**, 126 (1928)
- [5] V. Fock, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89 (1930).
- [6] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **48**, 35 (1930).
- [7] C. C. J., Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [8] C. C. J., Roothaan, *Phys. Rev.*, **32**, 179 (1960).
- [9] L. I. Schiff, *Quantum mechanics*, 3rd edition, Mc Graw-hill book Company (1964)/
- [10] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A201**, 125 (1950).
- [11] J. A. Pople, J. S. Binkley, et R. Seeger, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 10, 1 (1976).
- [12] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Theor. Chim. Acta*, **35**, 33 (1974).- V. R. Saunders, J. H. van Lenthe, *Mol. Phys.* **48**, 923 (1983).
- [13] B. Roos, L. Almlöf, A. Heiberg et P.E.M Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **74**, 2384 (1981).
- [14] C. W. Bauschlicher, P. R. Taylor, N. C. Handay, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **85**, 1469 (1986).
- [15] C. W. Bauschlicher, P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **85**, 2779 (1986).
- [16] W.H. Press, W.T. Vetterling, S.A. Teukolsky et B.P. Flannery, "Numerical Recipes in Fortran 2nd Edition", Eds. Cambridge University Press (1992).
- [17] J. C. Slater, *Quantum theory of Atomic Structure*, Vol. 1, McGraw-Hill (1960).
- [18] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **A200**, 542 (1950).
- [19] S. Huzigana. *J. Chem. Phys.*, **42** :1293, (1965).

- [20] S.F. Boys. *J. Chem. Phys.*, **53** :2823, (1970).
- [21] TH. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **55**, 716 (1971).
TH. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
D. E. Woon et T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- [22] P.C. Hariharan et J.A. Pople. *Theor. Chim. Acta*, **28** :213, (1973).
- [23] MOLPRO est un ensemble de programmes *ab initio* écrits par H.-J. Werner et P. J. Knowles avec des 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. Pizer, P. Pulay, G. Rauhut, . Schuetz, H. Stoll, A. J. Stone et T. Thorsteinsson.
- [24] S. F. Boys and F. Bernadi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).

Chapitre II :

Traitement du mouvement des noyaux

II-1	Introduction	46
II-2	Hamiltonien nucléaire	46
II-3	Approche perturbative	48
II-3-1	Principe de cette méthode	48
II-3-2	Rotation moléculaire	50
II-3-3	Vibration moléculaire	53
II-3-4	Vibration-rotation moléculaire.....	54
II-3-5	Programme SURFIT	55
II-4	Approche variationnelle	56
II-4-1	Effet Renner-Teller	56
II-4-2	Méthode variationnelle	58
II-4-3	Choix des fonctions de base.....	61

II-1 Introduction

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, le potentiel électrique obtenu lors d'une première étape, permet la résolution de la partie nucléaire de l'équation de Schrödinger. Celle-ci conduit à expliciter les mouvements nucléaires ce qui est essentiel pour une étude spectroscopie puisque cela équivaut à déterminer les positions des niveaux d'énergies du système et les fonctions d'onde associées. La résolution de l'hamiltonien nucléaire est un problème aux valeurs propres que l'on peut traiter par des méthodes perturbatives ou variationnelles.

Dans ce chapitre, nous présentons les différents modèles utilisés dans le cadre des méthodes basées sur la théorie des perturbations ainsi que les particularités relatives au traitement des toupies asymétriques. Finalement, nous exposerons la méthode variationnelle.

II-2 Hamiltonien nucléaire

L'équation de Schrödinger complète est très compliquée à résoudre en termes des coordonnées des noyaux et des électrons dans un référentiel fixe. Une approche pratique consiste à développer un modèle permettant de décomposer les mouvements des électrons et de translation, de rotation, de vibration des noyaux

Avec l'approximation de Born-Oppenheimer, on résout dans un premier temps le problème électronique et il reste ensuite à traiter l'équation suivante :

$$[T_N(R) + E_{el}(R)]\Psi_N(R) = E_N \Psi_N(R) \quad (2.1)$$

Où $E_{el}(R)$ représente la surface d'énergie potentielle dans laquelle a lieu le mouvement nucléaire. T_N est l'énergie cinétique des noyaux dans le repère du laboratoire.

La fonction d'énergie potentielle est invariante par rapport à la translation de la molécule, il est possible de séparer ce mouvement de celui des noyaux par rapport au centre de masse de la molécule en choisissant un repère attaché à la molécule tel que :

$$\sum_i m_i \vec{r}_{ie} = 0$$

C'est la condition d'Eckart de translation avec :

$$\vec{r}_i - \vec{r}_{ie} = \frac{1}{\sqrt{m_i}} \sum_k l_{i,k} Q_k$$

Où r_i est la coordonnée cartésienne du noyau i dans le repère lié à la molécule, r_{ie} celui qui correspond à sa position d'équilibre et m_i sa masse réduite. l_i est le tenseur des coefficients de transformation entre les coordonnées de déplacement pondérées $m_i^{-\frac{1}{2}}(r_i - r_{ie})$ et les coordonnées normales de vibration Q_k .

Dans le repère lié à la molécule, l'hamiltonien nucléaire complet s'écrit après une série de travaux effectués successivement par Wilson et Howard [1], Elyashevich [2], Darling et Denisson [3] et Watson [4] sous la forme suivante:

$$\hat{H}_N = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (J_\alpha - \pi_\alpha)(J_\beta - \pi_\beta) + \frac{1}{2} \sum_i P_i^2 - \frac{1}{8} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha} + E_{el}(Q) \quad (2.2)$$

Avec :

✚ $\alpha, \beta \dots\dots\dots$ correspondent aux notations des axes x, y ou z.

✚ J_α est une composante du moment angulaire total J.

✚ $P_i = \frac{\partial T}{\partial Q_i}$ est le moment conjugué de la coordonnée normale de vibration Q_i .

✚ π_α représente une composante du moment angulaire de vibration définie par

$$\pi_\alpha = \sum_{kl} \zeta_{kl}^\alpha Q_k P_l \text{ où les coefficients de couplage Coriolis entre } Q_k \text{ et } Q_l \text{ par rotation}$$

autour de l'axe α sont donnés par $\zeta_{kl}^\alpha = -\zeta_{lk}^\alpha = \sum_i (l_{i\beta,k} l_{i\gamma,l} - l_{i\gamma,k} l_{i\beta,l})$ (avec $l_{i\beta,k}$ sont les

coefficients de transformation des coordonnées cartésiennes pondérées en coordonnées normales.

✚ $\mu_{\alpha\beta}$ est un élément du tenseur (μ) inverse du tenseur effectif d'inertie d'élément $I_{\alpha\beta}$ tel que $\mu_{\alpha\beta} = (I)_{\alpha\beta}^{-1}$ [5].

La condition d'Eckart rotationnelle [6] $\sum_i m_i (\vec{r}_{ie} \times \vec{r}_i) = 0$ permet de minimiser le couplage de Coriolis entre vibration et rotation. Cette équation implique que les axes du repère mobile sont confondus avec les axes principaux d'inertie de la molécule.

Le terme $-\frac{1}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}$ sera négligé dans la suite car il est du même ordre de grandeur que les termes omis par l'approximation de Born-Oppenheimer.

Nous avons résolu l'équation de Schrödinger nucléaire (2.2) pour des molécules triatomiques par deux méthodes ; l'une perturbative et l'autre variationnelle.

II-3 Approche perturbative

La théorie des perturbations est une méthode générale permettant de construire une approximation aux équations que l'on sait être insolubles. C'est en fait une démarche assez classique pour aborder différents problèmes en physique [7] qui consiste à ne considérer dans un premier temps que les effets les plus importants, qui indiquent la tendance générale du système, et à traiter les effets plus fins comme des perturbations au résultat principal.

Pour des systèmes moléculaires relativement rigides, la première approximation consiste à considérer que les mouvements de rotation et de vibration sont indépendants les uns des autres. Le point de départ pour le traitement de la rotation est alors le modèle du rotateur rigide et en ce qui concerne la vibration on utilise le modèle de l'oscillateur harmonique.

II-3-1 Principe de cette méthode

Le développement perturbatif de l'hamiltonien \hat{H}_N est obtenu en développant en série de Taylor le tenseur $\mu_{\alpha\beta}$ et l'énergie potentielle E_{el} en fonction des coordonnées normales de

vibration sans dimension $q_i = \lambda_i^{\frac{1}{4}} Q_i$ et de leurs moments conjugués $p_i = \frac{1}{\lambda_i^{\frac{1}{4}}} P_i$ autour de la

géométrie d'équilibre ($\lambda_i = (2\pi c \omega_i)^2$) :

$$\mu_{\alpha\beta} = B_{\alpha} + \sum_i^{n_{vib}} B_{\alpha\beta}^i q_i + \dots \text{ avec } B_{\alpha} = \mu_{\alpha\beta}^0 \text{ et } B_{\alpha\beta}^i = \left(\frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial q_i} \right)_0$$

$$V(Q) = E_{el}(Q) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{vib}} \omega_i q_i^2 + \frac{1}{6} \sum_{ijk} \Phi_{ijk} Q_i Q_j Q_k + \frac{1}{24} \sum_{ijkl} \Phi_{ijkl} Q_i Q_j Q_k Q_l + \dots \quad (2.3)$$

Où Φ_{ijk} et Φ_{ijkl} sont respectivement les champs de forces tertiaires et quartiques sans dimensions.

Avec les développements précédents poussés jusqu'à l'ordre 4 en fonction des coordonnées normales q_i , l'expression de l'Hamiltonien nucléaire (2.2) peut se mettre sous la forme :

$$\hat{H}_N = \sum_{m=0}^4 \sum_{n=0}^2 \hat{H}_{mn} \quad (2.4)$$

Où $\hat{H}_{mn} = (q_i, p_i)^m J_{\alpha}^n$

En développant l'hamiltonien on obtient les termes suivants:

$$\hat{H}_N = \hat{H}_{02} + \hat{H}_{20} + \hat{H}_{12} + \hat{H}_{22} + \hat{H}_{21} + \hat{H}_{30} + \hat{H}_{40}$$

Avec :

- $\hat{H}_{02} = \sum_{\alpha} B_{\alpha} J_{\alpha}^2$
rotateur rigide.
- $\hat{H}_{12} = \sum_{\alpha\beta} \sum_i B_{\alpha\beta}^i q_i J_{\alpha} J_{\beta}$
déformation centrifuge.
- $\hat{H}_{22} = \frac{3}{8} \sum_{\alpha\beta\gamma} \sum_{ij} B_{\gamma}^{-1} (B_{\alpha\gamma}^i B_{\beta\gamma}^j + B_{\alpha\beta}^j B_{\alpha\beta}^i) q_i q_j J_{\alpha} J_{\beta}$
déformation centrifuge.
- $\hat{H}_{21} = -2 \sum_{ij} \sqrt{\frac{\omega_j}{\omega_i}} q_i p_j \sum_{\alpha} B_{\alpha} \zeta_{ij}^{\alpha} J_{\alpha}$
interaction de Coriolis.
- $\hat{H}_{20} = \frac{1}{2} \sum_i \omega_i (p_i^2 + q_i^2)$
oscillateur harmonique.
- $\hat{H}_{30} = \frac{1}{6} \sum_{ijk} \Phi_{ijk} q_i q_j q_k$
anharmonicité vibrationnelle.
- $\hat{H}_{40} = \frac{1}{24} \sum_{ijkl} \Phi_{ijkl} q_i q_j q_k q_l + \sum_{\alpha} \pi_{\alpha}^2$
anharmonicité vibrationnelle.

Le traitement perturbatif pour l'obtention des niveaux d'énergie a été développé pour l'hamiltonien rovibrationnel par Shaffer, Nielsen et Thomas [8]. Il est basé sur une transformation de contact [9] qui remplace l'hamiltonien nucléaire \hat{H}_N par \tilde{H}_N qui est diagonal par bloc. De cette façon on obtient une matrice bloc-diagonale dont les blocs peuvent être diagonalisés.

La transformation est réalisée à l'aide de l'opérateur unitaire :

$$U = e^{i\hat{S}} \quad (2.5)$$

Où \hat{S} est un opérateur hermitien. L'inverse de cette équation s'écrit simplement $U^{-1} = e^{-i\hat{S}}$ et on peut le développer en série de Taylor sous la forme :

$$U = e^{i\hat{S}} = 1 + i\hat{S} + \frac{1}{2}(i\hat{S}^2) + \dots \quad (2.6)$$

donc \tilde{H}_N s'écrit :

$$\tilde{H}_N = e^{i\hat{S}} \hat{H}_N e^{-i\hat{S}} \quad (2.7)$$

Comme les deux opérateurs \tilde{H}_N et \hat{H}_N sont connectés par une transformation unitaire ils ont les mêmes valeurs propres.

II-3-2 Rotation moléculaire

Moment d'inertie

Le moment d'inertie d'une molécule par rapport à un axe quelconque, passant par le centre de gravité, est donné par

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad (2.8)$$

Où m_i et r_i sont respectivement la masse de l'atome i et sa distance à l'axe.

Les molécules ont des signatures spectrales très différentes en fonction de leurs possibilités de rotation. On les classe dans différentes catégories en fonction des valeurs relatives des 3 moments d'inertie

- $I_a = I_b = I_c$ Toupie sphérique
- $I_a \leq I_b = I_c$ Toupie symétrique allongée
- $I_a = I_b \leq I_c$ Toupie symétrique aplatie
- $I_a \leq I_b \leq I_c$ Toupie asymétrique

Rotateur rigide

La modèle de rotateur rigide est un modèle simplifié permettant de comprendre la rotation d'une molécule dont la géométrie est fixée [10]. On assimile la molécule à un rotateur rigide, l'hamiltonien de rotation \hat{H}_{02} prend la forme suivante :

$$\hat{H}_{02} = \hat{H}_{rot} = \frac{\hat{L}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{L}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{L}_c^2}{2I_c} \quad (2.9)$$

Où I_a , I_b et I_c sont les moments d'inertie principaux de la molécule et \hat{L} le moment angulaire de rotation avec :

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_a^2 + \hat{L}_b^2 + \hat{L}_c^2$$

Les opérateurs L^2 et L_a commutent et ils admettent une base commune de fonctions propres Φ_{rot} telles que :

$$L^2 \Phi_{rot} = J(J+1)\hbar^2 \Phi_{rot} \quad (2.10)$$

$$L_a \Phi_{rot} = K\hbar \Phi_{rot}$$

Les fonctions propres Φ_{rot} sont les harmoniques sphériques Y_J^K où θ et φ sont deux angles polaires qui définissent la position de la molécule par rapport aux axes fixes (voir figure 2.1):

$$\Phi_{rot} = Y_J^K(\theta, \varphi) = N_J^{|K|} P_J^{|K|}(\cos \theta) e^{iK\varphi} \quad (2.11)$$

Où $P_J^{|K|}$ est un polynôme de Legendre et $N_J^{|K|}$ une constante de normalisation. $J=0, 1, 2, \dots$ est le nombre quantique rotationnel, K est un entier qui définit la projection du moment angulaire de rotation \vec{L} et qui vérifie la condition $-J < K < J$.

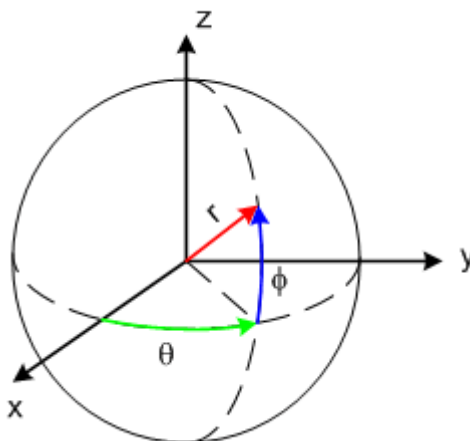


Figure 2.1 : Définition des coordonnées polaires

L'énergie de rotation $F(J, K)$ pour une molécule symétrique aplatie est définie comme suit :

$$F(J, K) = BJ(J+1) + (C-B)K^2 \quad (2.12)$$

Les constantes spectroscopiques sont prises par convention dans l'ordre suivant :

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_a} \geq B = \frac{h}{8\pi^2 c I_b} \geq C = \frac{h}{8\pi^2 c I_c} \quad (2.13)$$

Dans le cas d'une toupie asymétrique, on ne peut pas exprimer l'énergie des niveaux rotationnels par une formule explicite comme l'équation (2.12)

A partir des moments d'inertie, on peut définir le paramètre de Ray κ , qui mesure l'écart à la toupie symétrique par :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}$$

varie de -1 pour une toupie symétrique allongée à 1 pour une toupie asymétrique aplatie [10].

On peut définir un Hamiltonien de rotation réduit dépendant de J et κ . La représentation matricielle (symétrique) est quasi-diagonale, avec des coefficients nuls partout sauf sur la diagonale principale et la seconde sous-diagonale. L'Hamiltonien peut être formulé de six manières différentes, selon l'orientation et l'arrangement des axes par rapport au référentiel absolu. Pour la plus asymétrique, la représentation des éléments diagonaux dans l'orientation main droite est, pour $J \geq |K|$:

$$H_{k,k}(\kappa) = \kappa K^2$$

et les éléments non nuls diagonale principale (indépendants de κ) sont :

$$H_{K,K+2}(\kappa) = \sqrt{[J(J+1) - (K+1)(K+2)][J(J+1) - K(K+1)]/2}$$

La diagonalisation de H donne $2J+1$ niveaux d'énergie rotationnelle $E_K(\kappa)$ réduits. Les niveaux d'énergie rotationnelle pour le rotateur asymétrique de moment angulaire total J sont alors donnés par :

$$\frac{A_e + C_e}{2} J(J+1) + \frac{A_e - C_e}{2} E_K(\kappa)$$

II-3-3 Vibration moléculaire

Approximation harmonique

Dans le cadre de l'approximation harmonique, on néglige tous les termes supérieurs à deux dans le développement de l'équation (2.3). Cette approximation est justifiée par le fait que les déplacements nucléaires au niveau du fond du puits de potentiel sont petits à partir de leurs positions d'équilibre.

L'Hamiltonien vibrationnel se réduit donc à :

$$\hat{H}_{vib} = \tilde{H}_{02} = \sum_{i=1}^{n_{vib}} \frac{1}{2} \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{vib}} \lambda_i Q_i^2 = \sum_{i=1}^{n_{vib}} \frac{1}{2} (\dot{Q}_i^2 + \lambda_i Q_i^2) \quad (2.13)$$

Où λ_i sont les constantes de forces harmoniques.

Les énergies vibrationnelles quantifiées sont données par :

$$E_{vib} = \sum_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) h \nu_i \quad (2.14)$$

Les fonctions d'onde de vibration associée au vecteur propre $|\Phi_{vib}\rangle$ telle que :

$$\Phi_{vib} = \sum_{i=1}^{n_{vib}} \frac{1}{(2^{v_i} v_i!)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{\alpha_i}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\alpha_i Q_i^2} H_{v_i} \left(v_i^{\frac{1}{2}} Q_i\right) \quad (2.15)$$

$\alpha_i = \frac{2\pi\nu_i}{\hbar}$, ν_i est la fréquence propre du mode de vibration i et $v_i = 0, 1, 2, \dots$ est le nombre quantique de vibration associé au mode i . H_{v_i} est un polynôme d'Hermite.

Dans le cas d'une molécule polyatomique les $3N-6$ degrés de liberté de vibration peuvent être représentés dans l'approximation harmonique par autant de modes normaux oscillant dans des potentiels quadratiques caractérisés par des constantes de force propres.

Approximation anharmonique

L'approximation harmonique n'est valable qu'au voisinage du fond du puits de potentiel. Dès que les déplacements nucléaires deviennent importants, on ne peut plus négliger les termes supérieurs à deux dans le développement de Taylor de l'énergie potentielle de vibration.

On tient compte maintenant des différents termes de l'hamiltonien (2.4). On introduit les termes d'anharmonicité x_{ij} dans l'expression de l'énergie vibrationnelle [11].

$$G(v_1, v_2, v_3, \dots) = \frac{E_{vib}}{hc} = \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2}\right) + \sum_i \sum_{j \geq i} x_{ij} \left(v_i + \frac{1}{2}\right) \left(v_j + \frac{1}{2}\right) + \dots \quad (2.16)$$

On trouve souvent les composantes x_{ij} sous le nom de constantes anharmoniques.

II-3-4 Vibration-rotation moléculaire

Dans les deux parties précédentes, on a traité séparément la vibration et la rotation moléculaires mais en réalité ces deux mouvements se produisent simultanément et il faut tenir compte de leur interaction.

La vibration-rotation moléculaire est introduite en tenant compte, dans l'hamiltonien moléculaire, des termes \tilde{H}_{04} et \tilde{H}_{22} .

Les constantes de rotation varient avec chaque niveau de vibration ν_i , on note A_ν , B_ν et C_ν les constantes rotationnelles pour le niveau de vibration.

$$\begin{aligned} A_\nu &= A_e + \sum_i \alpha_i^A (\nu_i + \frac{1}{2}) \\ B_\nu &= B_e + \sum_i \alpha_i^B (\nu_i + \frac{1}{2}) \\ C_\nu &= C_e + \sum_i \alpha_i^C (\nu_i + \frac{1}{2}) \end{aligned} \quad (2.17)$$

avec α_i sont des constantes exprimant l'interaction vibration-rotation.

L'énergie rovibrationnelle est alors donnée par :

$$\begin{aligned} \frac{E_{vib-rot}}{hc} &= \sum_i \omega_i (\nu_i + \frac{1}{2}) + \sum_i \sum_{j \geq i} x_{ij} (\nu_i + \frac{1}{2}) (\nu_j + \frac{1}{2}) \\ &+ B_\nu J(J+1) + (A_\nu - B_\nu) K^2 \\ &- D_\nu J^2 (J+1)^2 - D_{\nu K} J(J+1) K^2 - D_K K^4 \end{aligned} \quad (2.18)$$

avec $D_\nu = D_J - \sum_i \beta_i (\nu_i + \frac{1}{2})$ est la constante de distorsion.

II-3-5 Programme SURFIT

Le développement fait dans la partie (II-3-1) a été implémenté dans le code **SURFIT** [12]. Ce programme permet de construire une représentation analytique de la surface d'énergie potentielle de l'état électronique qui nous intéresse en reliant les valeurs de l'énergie au moyen d'un polynôme de degré choisi. Le polynôme est fonction des coordonnées internes de la molécule. L'énergie potentielle s'exprime alors sous la forme :

$$V(x_1, x_2, x_3) = \sum_{i,j,k} C_{i,j,k} F(x_1)^i F(x_2)^j F(x_3)^k \quad (2.18)$$

Il s'agit d'un développement limité autour de la géométrie d'équilibre ou de référence de la molécule. L'ordre total du polynôme vaut typiquement entre 4 et 6 suivant les cas.

$F(x_i) = x_i - x_i^e$ sont les coordonnées de déplacement par rapport à une géométrie de référence et les coefficients $C_{i,j,k}$ sont optimisés par la méthode des moindres carrés, qui consiste à minimiser l'expression $\sum_l^n [V_l(x_1, x_2, x_3) - E_l(x_1, x_2, x_3)]^2$.

Le passage des coordonnées internes aux coordonnées normales se fait ensuite par la relation :

$$x_i = \sum_r L_{ir} Q_r + \frac{1}{2} \sum_{r,s} L_{irs} Q_r Q_s + \frac{1}{6} \sum_{r,s,t} L_{irst} Q_r Q_s Q_t + \dots \quad (2.19)$$

$$f_i = \frac{\partial V}{\partial x_i} \quad f_{ij} = \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \dots\dots$$

f_i et f_{ij} sont les constantes de force du potentiel obtenues d'après l'approximation polynomiale. Ainsi:

$$\Phi_{rs} = \sum_{i,j} L_{ir} f_{ij} L_{js} + \dots$$

Le programme SURFIT permet alors de déterminer, à partir du champ de force quadratique, cubique et quartique les constantes spectroscopiques des molécules triatomiques.

Pour avoir de bons résultats avec le programme SURFIT (des écarts quadratiques moyens de quelques cm^{-1}), il faut que :

- ✚ La géométrie d'équilibre de la molécule soit connue (à partir des valeurs expérimentales ou par un calcul préliminaire).
- ✚ Le nombre de points calculés soit au moins au nombre des coefficients $C_{i,j,k}$ et ces points doivent être répartis de manière adéquate autour de la géométrie d'équilibre.
- ✚ Les énergies calculées atteignent des valeurs suffisantes par rapport au minimum (par exemple 7000 cm^{-1}), afin que l'énergie des niveaux rovibrationnels soit correcte.

La méthode perturbative est un bon point de départ pour avoir une idée des énergies rovibrationnelles anharmoniques des molécules. Cependant, elle est limitée à de faibles

perturbations et ne prend pas en compte tous les couplages possibles entre tous les moments angulaires existants tels que l'effet Renner-Teller ou les couplages vibroniques dont les différents effets peuvent être très importants pour les molécules possédant plus de 2 atomes.

II-3 Approche variationnelle

II-3-1 Effet Renner-Teller

L'effet Renner-Teller [13,14] a été formulé par R. Renner, d'après une idée de E. Teller, il a été observé pour la première fois avec certitude dans le spectre de NH_2 par Dressler et Ramsay [15] en 1959. Cet effet correspond à une interaction vibronique qui se traduit dans le cas des systèmes triatomiques par une levée de dégénérescence d'un état électronique (dégénéré quand la molécule est linéaire) suite au pliage de la molécule. Par exemple un état électronique Π d'une molécule se scinde en deux composantes A' et A'' en symétrie C_s .

Les niveaux rovibroniques résultants sont des combinaisons linéaires des niveaux non perturbés et sont désignés en première approximation par $K = |\pm \Lambda \pm l|$ avec Λ et l les projections respectives du moment angulaire électronique et de vibration le long de l'axe internucléaire. $\Lambda = \pm 1$ ($\Lambda = \pm 2$) pour les états électroniques Π (Δ). La projection l peut prendre toutes les valeurs comprises entre $-\nu_i$ et ν_i avec un pas de deux, ν_i est relative aux modes de vibration dégénérés. K peut prendre les valeurs $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ correspondant ainsi aux niveaux rovibroniques $\Sigma, \Pi, \Delta \dots$

Il existe différents types de systèmes Renner-Teller (cf. figure 2.2) selon la géométrie d'équilibre des deux composantes électroniques du système Renner-Teller. Dans le premier cas la géométrie d'équilibre de la molécule est linéaire, dans le second la géométrie de l'état fondamental est pliée et celui de l'état excité Renner-Teller est linéaire et enfin dans la troisième les deux composantes Renner-Teller ont une géométrie pliée. On parle ainsi de système linéaire-linéaire, plié-linéaire ou plié-plié.

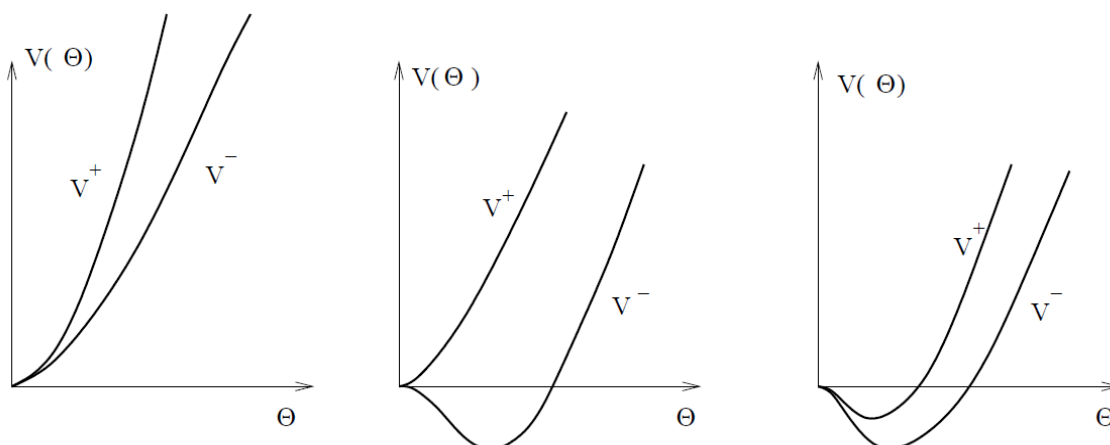


Figure 2.2 Différents types de système Renner-Teller. De gauche à droite : linéaire-linéaire, linéaire-plié ou plié-plié. [16]

L'apport théorique dans l'étude de la structure rovibronique des molécules présentant un effet Renner-Teller est primordial pour établir les attributions, déterminer des niveaux rovibroniques et traiter les grandeurs physiques résultant de l'interaction entre différents états électroniques.

II-3-2 Méthode variationnelle

Cette méthode utilise le développement polynomial de la surface d'énergie potentielle pour calculer la solution nucléaire de l'équation de Schrödinger. L'hamiltonien utilisé est celui de Watson considéré précédemment (Éq. 2.2). Elle consiste à diagonaliser la matrice hamiltonienne exprimée dans une base de fonctions établie initialement afin de calculer les valeurs propres et fonctions propres, c'est-à-dire les niveaux rovibrationnels et les fonctions d'onde correspondantes.

Dans l'approche de Carter et Handy [17,18], on tient compte de tous les couplages entre les différents moments angulaires. Pour des molécules triatomiques présentant un effet Renner-Teller une partie des effets relativistes est introduite via le couplage spin-orbite à l'aide du terme $A_{SO} \hat{L} \cdot \hat{S}$ où A_{SO} est la constante spin-orbite.

Pour tenir compte des différents couplages il faut remplacer \vec{J} par $\vec{J} - \vec{L} - \vec{S}$ dans l'expression de l'opérateur d'énergie cinétique. Pour que \vec{J} obéisse aux mêmes relations de commutation standards $[\vec{J}_x, \vec{J}_y] = i\vec{J}_z$ on préfère utiliser plutôt l'opérateur $\vec{J} + \vec{L} + \vec{S}$.

L'expression de l'hamiltonien de Carter et Handy [17,18] est :

$$H_N = H_V + H_{VR}$$

avec

$$\begin{aligned} H_V(R_1, R_2, \theta) = & -\frac{1}{4} \left(\frac{1}{\mu_1 R_1^2} + \frac{1}{\mu_2 R_2^2} - \frac{2 \cos \theta}{m R_1 R_2} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\ & - \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \left(\frac{1}{\mu_1 R_1^2} + \frac{1}{\mu_2 R_2^2} - \frac{2 \cos \theta}{m R_1 R_2} \right) \\ & + \frac{1}{m} \left(\frac{1}{R_1} \frac{\partial}{\partial R_2} + \frac{1}{R_2} \frac{\partial}{\partial R_1} \right) \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \theta \right) \\ & - \frac{1}{2\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial R_1^2} - \frac{1}{2\mu_2} \frac{\partial^2}{\partial R_2^2} - \frac{\cos \theta}{m} \frac{\partial^2}{\partial R_1 \partial R_2} + V(R_1, R_2, \theta) \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} H_{VR}(R_1, R_2, \theta, \hat{J}, \hat{L}, \hat{S}) = & -\frac{1}{8 \cos^2(\theta/2)} \left(\frac{1}{\mu_1 R_1^2} + \frac{1}{\mu_2 R_2^2} + \frac{2}{m R_1 R_2} \right) (\hat{J}_z + \hat{L}_z + \hat{S}_z)^2 \\ & + \frac{1}{8 \sin^2(\theta/2)} \left(\frac{1}{\mu_1 R_1^2} + \frac{1}{\mu_2 R_2^2} - \frac{2}{m R_1 R_2} \right) (\hat{J}_x + \hat{L}_x + \hat{S}_x)^2 \\ & + \frac{1}{8} \left(\frac{1}{\mu_1 R_1^2} + \frac{1}{\mu_2 R_2^2} + \frac{2 \cos \theta}{m R_1 R_2} \right) (\hat{J}_y + \hat{L}_y + \hat{S}_y)^2 \\ & - \frac{1}{4 \sin \theta} \left(\frac{1}{\mu_1 R_1^2} - \frac{1}{\mu_2 R_2^2} \right) [(\hat{J}_z + \hat{L}_z + \hat{S}_z)(\hat{J}_x + \hat{L}_x + \hat{S}_x)]_+ \\ & + \frac{1}{2i} \left[\left(\frac{1}{\mu_1 R_1^2} - \frac{1}{\mu_2 R_2^2} \right) \left(\frac{1}{2} \cot \theta + \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\sin \theta}{m} \left(\frac{1}{R_2} \frac{\partial}{\partial R_1} - \frac{1}{R_1} \frac{\partial}{\partial R_2} \right) \right] \\ & \times (\hat{J}_y + \hat{L}_y + \hat{S}_y) + A_{So} \hat{L} \hat{S} \end{aligned} \quad (2.21)$$

Où V représente les fonctions énergies potentielles des deux composantes Renner-Teller V' et V''.

L'hamiltonien de Carter-Handy [18,19] décrit ci-dessus est exprimé en coordonnées internes (R_1, R_2, θ) (voir figure 2.3) car elles permettent d'avoir une forme factorisée de l'opérateur d'énergie potentielle et du potentiel.

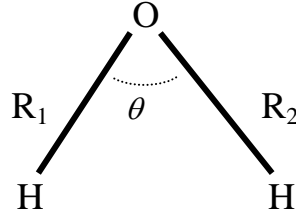


Figure 2.3: Coordonnées normales du système H_2O^+

H_v est l'hamiltonien de vibration et une partie des trois premiers termes de H_{vr} expriment la rotation, les autres termes traduisent les couplages suivants :

Le couplage Renner –Teller est exprimé par le terme :

$$\frac{1}{8\cos^2(\theta/2)} \left(\frac{1}{\mu_1 R_1^2} + \frac{1}{\mu_2 R_2^2} + \frac{2}{m R_1 R_2} \right) 2\hat{J}_z \hat{L}_z$$

Le couplage spin-rotation est traduit par le terme suivant :

$$\frac{1}{8\cos^2(\theta/2)} (\dots) \hat{J}_z \hat{S}_z - \frac{1}{8\sin^2(\theta/2)} (\dots) \hat{J}_x \hat{S}_x + \frac{1}{8} (\dots) \hat{J}_y \hat{S}_y$$

Le couplage de Coriolis est donné par le terme :

$$\frac{1}{2i} \left[\left(\frac{1}{\mu_1 R_1^2} - \frac{1}{\mu_2 R_2^2} \right) \left(\frac{1}{2} \cot \theta + \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\sin \theta}{m} \left(\frac{1}{R_2} \frac{\partial}{\partial R_1} - \frac{1}{R_1} \frac{\partial}{\partial R_2} \right) \right] \hat{J}_y$$

La déformation centrifuge est exprimée par les termes dépendant de la géométrie $\times \hat{J}_i^2$ et les termes proportionnels à \hat{L}_x^2 , \hat{L}_y^2 , \hat{L}_z^2 , $\hat{L}_x \hat{L}_z + \hat{L}_z \hat{L}_x$ expriment les corrections adiabatiques.

Pour être capable de traiter la grande dimension de la matrice hamiltonienne, Carter et Handy ont mis au point des méthodes très efficaces qui procèdent par diagonalisations successives de matrices hamiltoniennes effectives de plus petites dimensions où certaines coordonnées sont gelées à leurs valeurs d'équilibre. Les valeurs propres ainsi obtenues sont

combinées à d'autres fonctions pour construire des matrices incluant progressivement un plus grand nombre de coordonnées. La matrice rovibrationnelle finale est donc formée à partir d'intégrales à 1 ou 2 dimensions.

II-3-3 Choix des fonctions de base

Whitehead et Handy [19] ont introduit l'utilisation des fonctions propres du rotateur rigide et de l'oscillateur harmonique avec quelques modifications suivant les contraintes imposées par le système.

Il est nécessaire d'utiliser un assez grand nombre de fonctions pour chaque degré de liberté pour que les valeurs des énergies des niveaux rovibrationnels ou rovibroniques soient convergées.

❖ Dans le cas où il y a une interaction entre deux états électroniques X et Y, il est nécessaire d'inclure les fonctions d'onde électronique dans la base. Il s'agit de combinaisons des fonctions réelles adiabatiques X et Y :

$$\phi^{\pm\lambda}(\gamma_e) = \frac{1}{\sqrt{2}}(X \pm iY) \sim e^{\pm i\lambda\gamma_e}$$

Où λ est la valeur propre de \hat{L}_z quand la molécule est linéaire.

Les angles γ_e et γ_s sont définis par la projection sur l'axe z lié à la molécule de l'opérateur de moment angulaire \hat{M} auquel ils sont associés. M est la valeur propre de l'opérateur de projection $\hat{M}_z = -i \frac{\partial}{\partial \gamma}$. Cette définition implique que les fonctions propres de \hat{M}_z aient une dépendance en γ de la forme : $e^{im\gamma}$.

❖ Pour les mouvements d'élongation, on utilise des fonctions propres d'oscillateurs harmoniques qui sont de la forme suivante :

$$\Phi_n(R) = C_n e^{-\frac{(R-R_e)^2}{2\beta^2}} H_n\left(\frac{R-R_e}{\beta}\right)$$

avec $\beta = \sqrt[4]{\frac{1}{\mu f_{rr}}}$, μ est la masse réduite des atomes impliqués dans la liaison R , R_e est la longueur de la liaison R à l'équilibre, f_{rr} est la constante de force harmonique relative à la liaison R et H_n est un polynôme de Legendre.

❖ Le choix de la base pour le pliage est lié au besoin d'éliminer les singularités présentes dans l'hamiltonien nucléaire. Ces singularités conduisent à des valeurs infinies de l'énergie totale. L'utilisation des fonctions de Legendre associées permet d'éliminer ces termes indésirables dans l'énergie totale : $P_v^{l|}(\cos\theta)$, où θ est l'angle de pliage. Ces fonctions permettent de reproduire la symétrie de la fonction d'énergie potentielle par rapport à $\theta = \pi$ car elles présentent un extremum pour $\theta = 0$ et $\theta = \pi$. Dans le programme variationnel que nous avons utilisé les seuls polynômes de Legendre considérés sont $P_v^0(\cos\theta)$ et $P_v^1(\cos\theta)$ (car pour $l > 1$ et pair, tout polynôme $P_v^{l|}$ peut s'écrire comme une combinaison linéaire de P_v^0 et de P_v^1).

❖ Les fonctions propres du rotateur rigide $|J, K\rangle$ sont employées pour décrire la rotation de la molécule:

$$D_{mk}^J(\alpha, \beta, \gamma) = e^{im\alpha} d_{mk}^J(\beta) e^{i\gamma k}$$

α, β et γ sont les angles d'Euler qui définissent l'orientation du référentiel (x,y,z) attaché à la molécule par rapport au référentiel (X,Y,Z) du laboratoire (voir figure 2.4). $d_{mk}^J(\beta)$ est la matrice de rotation, et m et k sont les valeurs propres de \vec{J}_z et \vec{J}_z . Comme le système est indépendant de m en l'absence de champ externe, on peut fixer m à n'importe quelle valeur pour simplifier les calculs.

Les différences d'énergies des niveaux vibrationnels où vibroniques ainsi obtenues sont directement comparables aux valeurs expérimentales, qui sont nécessaires pour valider tout calcul théorique depuis la méthode de calcul électronique et la forme analytique que l'on choisit pour décrire la topologie de notre réaction.

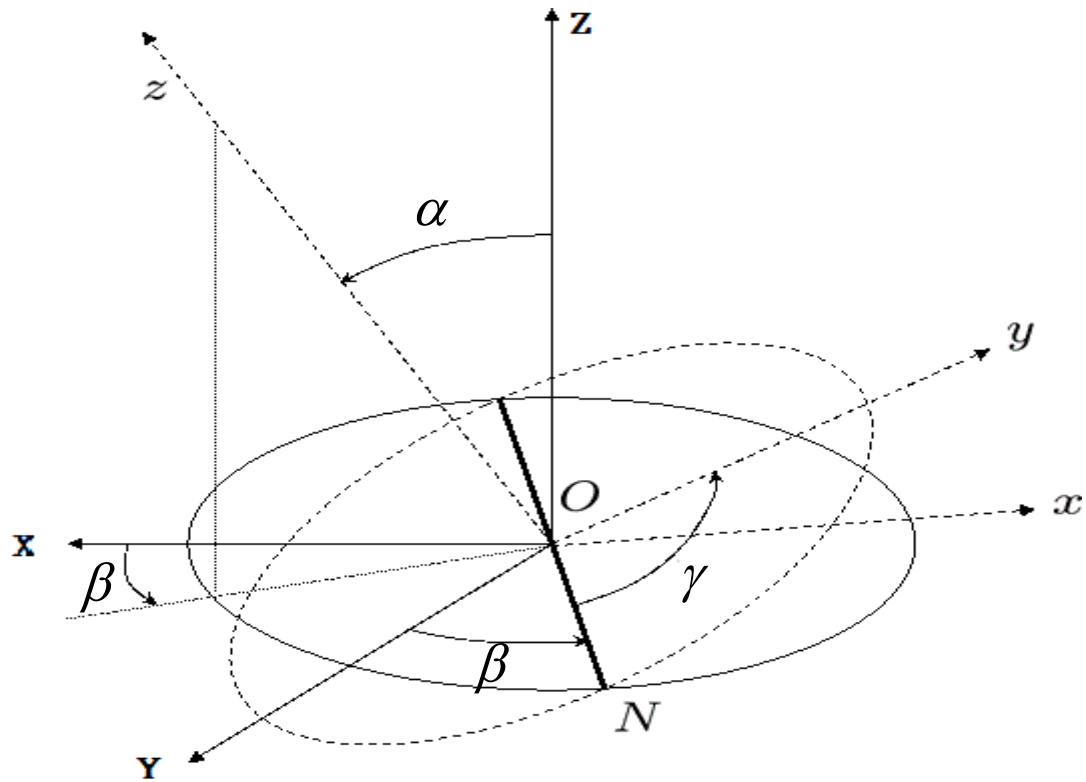


Figure 2.4 : Représentation des angles d'Euler

BIBLIOGRAPHIE

-
- [1] E. B. Wilson Jr. and J. B. Howard, *J. Chem. Phys.*, **4**, 260 (1936).
- [2] M. A. Elyashevich, *Trudy Gosudarstvenogo Opticheskogo Instuta (SSSR)*, **12**, 6264 (1998).
- [3] B. T. Darling and D. M. Dennison, *Phys. Rev.*, **57**, 128 (1940).
- [4] J.K.G. Watson, *Mol. Phys.* **15**, 479 (1968).
- [5] D. Papousek and M.R. Aliev, “*Molecular Vibrational-Rotational Spectra*” Eds. Elsevier (1982).
- [6] C. Eckart, *Phys. Rev.* **47**, 552 (1935).
- [7] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloi. *Mécanique quantique*. Hermann, éditeur des sciences et des arts, 1973.
- [8] W. H. Shaffer, H. H. Nielsen and L. H. Thomas, *Phys. Rev.*, **56**, 895 (1939).
- [9] P. R. Bunker. *Molecular symmetry and spectroscopy*. Academic Press, (1979).
- [10] C. H. Townes and A. L. Schlow. *Microwave spectroscopy*. Dover Publication, inc, 1955.
- [11] G. Herberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure: Infrared and Raman of polyatomic Molecules*, volume II.
- [12] Thèse de J. Senekowitsch sous la direction de P. Rosmus, Johan Wolfgang Goethe-Universität, Frankfort (1988).
- [13] R. Renner, *Z. Phys*, **92**, 172 (1934).
- [14] G. Herzberg and E. Teller, *Z, Phys. Chem.*, B21, 410 (1933).
- [15] K. Dressler and D. A. Ramsay, *Phil. Trans. R. Soc. A* 251, 553 (1959).

- [16] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure Volume III, Reprint Edition*, Krieger, Malabar, 1991.
- [17] S. Carter, N.C. Handy, P. Rosmus and G. Chabaud, *Mol. Phys.* **71**, 605 (1990).
- [18] M.J. Bramley, N.C. Handy and I.M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* **157**, 301 (1993).
- [19] R.J. Whitehead and N.C. Handy, *J. Mol. Spectr.* **55**, 356 (1975).

Chapitre III :

Surface d'énergie potentielle globale du système $\text{OH}^+ - \text{H}$

III	Introduction.....	67
III-1	Construction de la (SEP-3D) globale	67
III-1-1	Diagramme de corrélation.....	67
III-1-2	Calculs ab initio des énergies d'interaction de $\text{H} + \text{OH}^+$	69
III-1-3	Modèle analytique global.....	71
II-1-3-1	Les potentiels diatomiques	72
III-1-3-2	Le terme à trois corps	75
III-2	Validation de la SEP-3D globale	78
III-2-1	Énergétique et géométrie d'équilibre.....	82
IV-2-2	Région moléculaire : calculs des niveaux vibroniques	83
III-2-3	Comportement asymptotique et longue portée.	90
III-3	Conclusion.....	92

III Introduction

Il est indispensable, pour mener à bien toute étude dynamique d'un système moléculaire, de déterminer des fonctions explicites décrivant la surface d'énergie potentielle (SEP) de la molécule. Ces fonctions d'énergie potentielle sont nécessaires pour traiter correctement la spectroscopie et la dynamique quantique.

Le développement des fonctions analytiques pour les SEPs de petites molécules a connu une avancée considérable lors des dernières années. Parmi celles-ci, la méthode « Double Many Body Expansion » (DMBE) [1-3] exprime l'une des approches les plus intuitives qui aient été appliquées avec succès dans des systèmes triatomiques [4-7]; ainsi que la méthode « Reproducing Kernel Hilbert Space » (RKHS) [8]. La forme analytique de la SEP doit modéliser le comportement asymptotique de manière correcte pour l'ensemble des configurations géométriques des noyaux y compris celles très éloignées de l'équilibre.

Ce chapitre concerne la construction de la surface d'énergie potentielle globale tridimensionnelle (SEP-3D) pour la réaction $\text{H} + \text{OH}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ (\text{X}^2\text{B}_1) \rightarrow \text{O} + \text{H}_2^+$ dans son état fondamental (X^2B_1). Nous présenterons les différentes étapes ab initio pour calculer la SEP-3D. Ensuite, nous déterminerons une représentation analytique globale de notre SEP qui a été incorporée avec la SEP pour le premier état excité (a^2A_1) dans le traitement des mouvements nucléaires pour calculer les niveaux rovibroniques en tenant compte de tous les couplages (Renner-Teller et spin orbite). Finalement, nous validerons notre SEP-3D en comparant les niveaux rovibroniques, les données spectroscopiques et énergétiques et les comportements asymptotiques aux mesures expérimentales et calculs théoriques afin de valider la partie à longue portée du potentiel.

III-1 Construction de la (SEP-3D) globale

III-1-1 Diagramme de corrélation

Le diagramme de corrélation présenté sur la figure 3.1 rassemble les données spectroscopiques disponibles pour les atomes (O, H, H^+ et O^+) et les fragments diatomiques (OH^+ , OH, H_2^+ et H_2) ainsi que les voies de dissociations les plus basses pour la molécule

H₂O⁺. Comme nous nous intéressons à la collision entre OH⁺ et H dans leur état fondamental, nous nommerons cette voie de dissociation la voie d'entrée. Par conséquent, les voies de dissociation qui mènent à O + H₂⁺ et H₂ + O⁺ seront appelées les voies de sorties.

OH⁺ (X³Σ⁻) + H (²S) résulte de l'interaction d'un atome dans l'état ²S et d'une molécule dans l'état ³Σ⁻, la combinaison de ces deux termes donne naissance à deux états, doublet et quadruplet, qui en C_{∞v} corréleront aux états ^{2,4}Σ⁻. Pour les deux voies de sorties on trouve :

- ❖ O⁺ (⁴S) + H₂ (X¹Σ_g⁺) → un quadruplet : en C_{∞v} : ⁴Σ⁻.
- ❖ O (³P) + H₂⁺ (X²Σ_g⁺) → deux doublets et deux quadruplets; en C_{∞v} : ^{2,4}Σ⁻ et ^{2,4}Π.

Dans ce travail, nous nous intéressons à la détermination de la SEP-3D globale de l'état doublet pour la collision réactive entre H et OH⁺. Par conséquent, la voie de sortie O+H₂⁺ corréle avec un état doublet de la voie d'entrée.

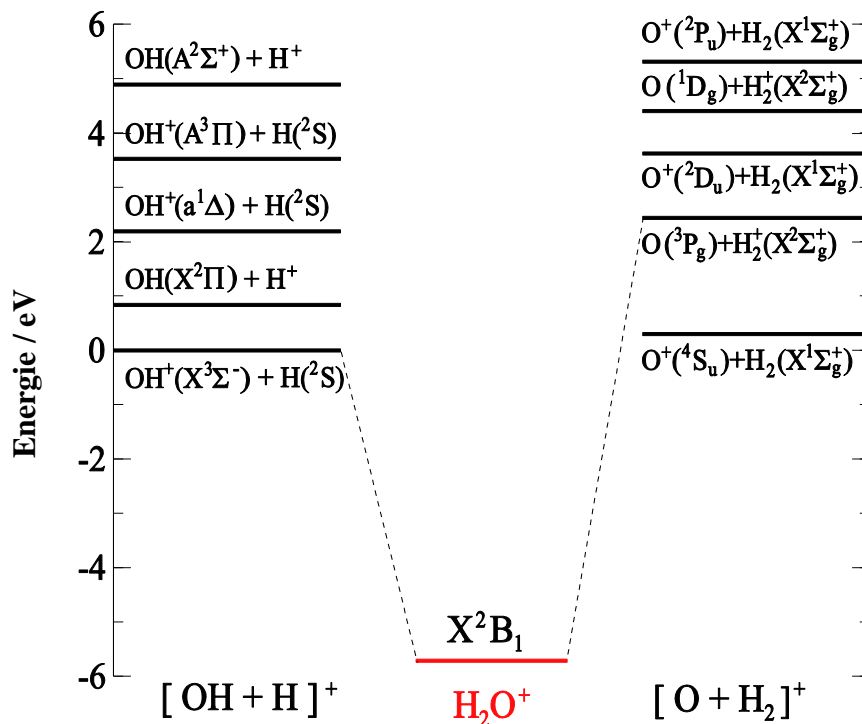


Figure 3.1 : Diagramme de corrélation pour les limites de dissociation les plus basses de H₂O⁺. Le zéro d'énergie est la limite de dissociation de H + OH⁺. Les asymptotes sont positionnées en énergie selon des calculs ab initio (MRCI/AV5Z) et de la référence [9].

Etudier la collision réactive $\text{OH}^+ (X^3\Sigma^-) + \text{H} (^2\text{S})$ nécessite de connaître l'interaction entre les trois atomes en tous points. Une manière d'évaluer ces interactions de façon précise est d'utiliser des méthodes de calculs ab initio.

III-1-2 Calculs ab initio des énergies d'interaction de $\text{H} + \text{OH}^+$

Les calculs ab initio sont commencés en premier temps par l'étude multi-configurationnelle de l'état fondamental du système $\text{H} + \text{OH}^+$ dont on fait un test préalable que nous avons effectué au niveau CASSCF et avec la base de Dunning aug-cc-pV5Z. On a constaté que la fonction d'onde électronique est multi-configurationnelle, cela exige un traitement multi-configurationnel pour toutes les configurations nucléaires. Le calcul CASSCF est donc suivi par un calcul d'interaction de configuration multi référence (MRCI) pour lequel toutes les excitations simples et doubles à partir de la fonction d'onde de référence CASSCF sont incluses. La base utilisée aug-cc-pV5Z est une base étendue de fonctions gaussiennes proposée par Dunning qui offre une très bonne précision sur le calcul de l'énergie mais très coûteuse en temps de calculs.

Pour l'atome d'oxygène, la base aug-cc-pV5Z comporte les fonctions gaussiennes (14s, 8p, 4d, 2g, 1h) contractées en [6s, 5p, 4d, 3f, 2g, 1h] plus les fonctions diffuses 1s, 1p, 1d, 1f, 1g, 1h. Pour l'atome de d'hydrogène, la base aug-cc-pV5Z comporte les fonctions gaussiennes (8s, 4p, 3d, 2f, 1g) contractées en [5s, 4p, 3d, 2f, 1g] plus les fonctions diffuses 1s, 1p, 1d, 1f, 1g. Dans l'espace actif CASSCF, toutes les orbitales moléculaires de valence ont été optimisées ce qui inclut 2s, 2p du oxygène et 1s de l'hydrogène.

Choix des coordonnées

Pour un système à trois atomes, le choix des coordonnées est particulièrement important car il va déterminer la répartition et la densité des points à calculer. Le système H_2O^+ possède $3 \times 3 - 6 = 3$ degrés de liberté. Sa géométrie est ainsi définie par trois coordonnées. Etant donné que nous nous intéressons à la réaction $\text{H} + \text{OH}^+$, nous avons décidé de choisir nos coordonnées de manière à avoir une bonne description de la voie d'entrée. Nous avons donc utilisé les coordonnées de Jacobi (r, R, θ), où r est la distance de OH^+ , R est la distance entre H et le centre de masse de OH et θ est l'angle entre r et R (Voir fig. 3.2). L'angle $\theta = 0$ est associé à l'isomère OHH^+ .

Les coordonnées de Jacobi peuvent également être définies par rapport aux coordonnées R_1 , R_2 , R_3 (voir fig. 3.2) comme suit :

$$\begin{aligned} r &= R_2 \\ R &= \sqrt{(1-\varepsilon)R_1^2 + \varepsilon R_3^2 + \varepsilon(\varepsilon-1)R_2^2} \\ \theta &= R_3^2 - R_1^2 + (2\varepsilon-1)R_2^2 \end{aligned}$$

Où ε est définie comme $\varepsilon = \frac{M_H}{M_H + M_O}$. Les relations inverses s'écrivent :

$$\begin{aligned} R_2 &= r \\ R_3 &= \sqrt{R^2 + \varepsilon^2 r^2 + 2\varepsilon r R \cos \theta} \\ R_1 &= \sqrt{R^2 + \varepsilon^2 r^2 - 2\varepsilon r R \cos \theta} \end{aligned}$$

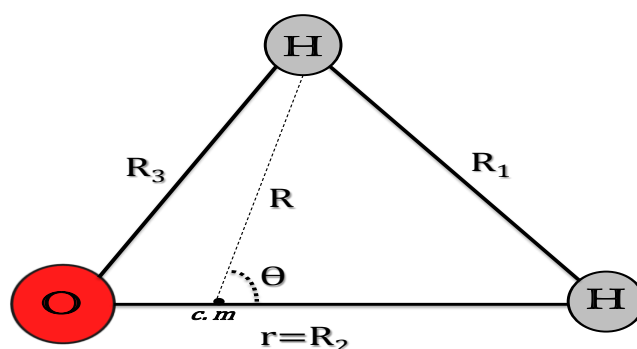


Figure. 3.2 : Jeu de coordonnées du système H+OH⁺

Choix de la grille

Les calculs ont été réalisés pour plusieurs valeurs de la longueur de liaison du monomère OH⁺ ($r=1.3, 1.5, 1.6, 1.7, 1.837, 1.9, 1.91, 1.92, 1.93, 1.94, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0, 5.0$ bohr). La distance intermoléculaire R varie de la façon suivante : de 1 à 2.9 bohr par pas de 0.1 bohr ; de 3 à 15 bohr par pas de 0.25 bohr ; de 16 à 25 bohr par pas de 1 bohr et de 30 à 50 bohr par pas de 10 bohr. L'angle de Jacobi θ varie entre à 0 et 180° par pas de 5°.

Les énergies ab initio ont été obtenues pour 25515 géométries qui couvrent à la fois la région du minimum, la partie attractive à longue portée et la partie répulsive à courte portée.

Tous les calculs sont faits dans la symétrie C_s en utilisant le code MOLPRO. Pour toutes les géométries calculées, nous avons corrigé l'erreur de superposition de base décrite au chap. 1 à l'aide de la méthode contreponds de Boys et Bernardi. L'énergie d'interaction pour chaque orientation est donnée par :

$$V = E(H_2O^+) - E(OH^+) - E(H) \quad (3.1)$$

Où les deux énergies de OH⁺ et H sont calculées dans la base totale du complexe. A l'équilibre, la BSSE représente 0.09 % de l'énergie d'interaction. A longue portée (R=8 bohr), la BSSE augmente à 0.1 %.

Il est indispensable, pour mener à bien toute étude dynamique d'un système moléculaire, de déterminer des fonctions explicites décrivant la surface d'énergie potentielle (SEP) de la molécule. Ces fonctions d'énergie potentielle sont nécessaires pour traiter correctement la spectroscopie et la dynamique quantique.

III-1-3 Modèle analytique globale

L'approche assez générale de la construction de la surface d'énergie potentielle globale, a été proposée par Sorbie et Murrell [10] [11] et par Carter et coll. [12]. C'est un développement appelé "développement à plusieurs corps" et la forme générale pour une molécule à 3 atomes est donnée par l'expression suivante :

$$V(R_1, R_2, R_3) = V^{(1)} + V^{(2)}(R_1, R_2, R_3) + V^{(3)}(R_1, R_2, R_3) \quad (3.2)$$

Le terme V⁽¹⁾ est le terme à un corps et correspond à la somme des énergies des trois atomes lorsqu'ils sont séparés (c'est-à-dire à l'énergie de dissociation des trois atomes). L'énergie d'un atome isolé est souvent prise égale à zéro (c'est ce que nous ferons dans notre étude) donc le terme V⁽¹⁾ est également égal à zéro.

Le terme V⁽²⁾(R₁, R₂, R₃) est le terme à deux corps. Il correspond à la somme de l'énergie potentielle des trois paires de diatomiques, V(R₁) V(R₂) et V(R₃). Chacun de ces termes ne dépend que de la distance interatomique entre les deux atomes considérés.

Le terme $V^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ est le terme à trois corps. Il contient les corrélations entre les trois atomes. Dans la pratique, V est calculé pour une configuration $\{R_1, R_2, R_3\}$ donnée puis on lui retranche $V^{(2)}(R_1, R_2, R_3)$ pour en déduire $V^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$.

Pour notre système H₂O⁺, l'énergie potentielle totale prend la forme suivante :

$$V = V_{HH}^{(2)}(R_1) + V_{OH}^{(2)}(R_2) + V_{OH}^{(2)}(R_3) + V^{(3)}(R_1, R_2, R_3) \quad (3.3)$$

avec R_1 , R_2 et R_3 sont respectivement les distances internucléaires pour les fragments diatomiques H-H, O-H et O-H (fig. 3.1).

III-1-3-1 Les potentiels diatomiques

Les potentiels à deux corps $V^{(2)}(R_i)$ ont été construits dans le cadre de la méthode d'espace de Hilbert à noyaux reproduisant « Reproducing Kernel Hilbert Space » (RKHS) développé en 1950 par Aronzzajn [8]. Un espace de Hilbert est dit "Reproducing Kernel" si toutes ses fonctionnelles sont continues. En 1996, Ho et Rabitz ont montré qu'un potentiel diatomique $V^{(2)}(x)$ pour une distance internucléaire x pouvait être représenté dans le formalisme RKHS de la façon suivante [13, 14]:

$$V^{(2)}(R_i) = \sum_{j=1}^N c_j q^{n,m}(x_j, R_i) \quad (3.4)$$

Où N est le nombre des points ab initio et $q^{n,m}(x', x)$ est le noyau reproductible ou "reproducing kernel" (r.k) en anglais, d'ordre n à une dimension de type "distance" défini par :

$$q^{n,m}(x', x) = n^2 \beta(m+1, n) x_{>}^{-m-1} {}_2F_1 \left(-n+1, m+1; n+m+1; \frac{x_{<}}{x_{>}} \right) \quad (3.5)$$

Où $n \geq 1$ et $m \geq 0$ sont des paramètres entiers, $x_<$ et $x_>$ sont respectivement la plus petite et la plus grande valeur x et x' , $\beta(a,b) = \frac{\Gamma(a)\Gamma(b)}{\Gamma(a+b)} = \frac{(a-1)!(b-1)!}{(a+b)!}$ pour a et b entiers et

${}_2F_1(-a,b;c;z)$ est la fonction hypergéométrique de Gauss qui pour $a, b, c \in \mathbb{N}$ est définie comme ${}_2F_1(-a,b;c;z) = \sum_{n=0}^a \frac{(-a)_n (b)_n}{(c)_n} \frac{z^n}{n!}$, $(.)_n$ représentant le symbole de Pochhammer.

Pour construire $V^{(2)}(x)$, il nous faut trouver les coefficients c_i à partir de $V(x_i)$ et résoudre le système d'équation linéaire suivant :

$$\sum_{j=1}^N c_j q^{n,m}(x_i, x_j) = V(x_i) ; \quad i=1, \dots, N \quad (3.6)$$

Le choix de n et m est en principe arbitraire, mais en réalité il est approprié de garder tous les deux le plus bas possible afin de limiter le nombre d'oscillations [15].

Pour $n=2; m=0$, le kernel $q^{2,0}$ est donné par :

$$q^{2,0}(x, x') = \begin{cases} \frac{2}{x} - \frac{2}{3} \frac{x'}{x^2} & \text{si } x \geq x' \\ \frac{2}{x'} - \frac{2}{3} \frac{x}{x'^2} & \text{si } x \leq x' \end{cases} \quad (3.7)$$

L'inconvénient de ce r.k est qu'il mène à une extrapolation qui ne possède pas le bon comportement à longue portée. En effet, en regardant l'équation (3.7) on voit que l'extrapolation de $V^{(2)}(R_i)$ après le dernier point ab initio va se comporter en $\frac{A_m}{R_i} + \frac{B_m}{R_i^2}$ [16].

De manière générale, le r.k de type $q^{2,m}$ donne une extrapolation des potentiels diatomiques qui varie comme $\frac{A_m}{R_i^{m+1}} + \frac{B_m}{R_i^{m+2}}$ avec $A_m = \frac{4}{(m+1)(m+2)} \sum_{j=1}^N c_j$ et $B_m = \frac{-4}{(m+2)(m+3)} \sum_{j=1}^N c_j$.

Donc pour reproduire correctement le comportement du potentiel à longue portée, on choisit simplement la valeur appropriée à m , on prendra $m=3$ qui décrit l'interaction (charge-dipôle induit) pour la dissociation des deux molécules diatomiques OH⁺ et H₂⁺ [16].

On a reporté sur la figure 3.3 les énergies des points calculés ab initio (MRCI/aV5Z) pour les deux molécules diatomiques (OH^+ et H_2^+) ainsi que les potentiels obtenus par interpolation de ces points avec la méthode RKHS. Cette figure montre la bonne interpolation de la méthode sur les différents ensembles des points ab initio.

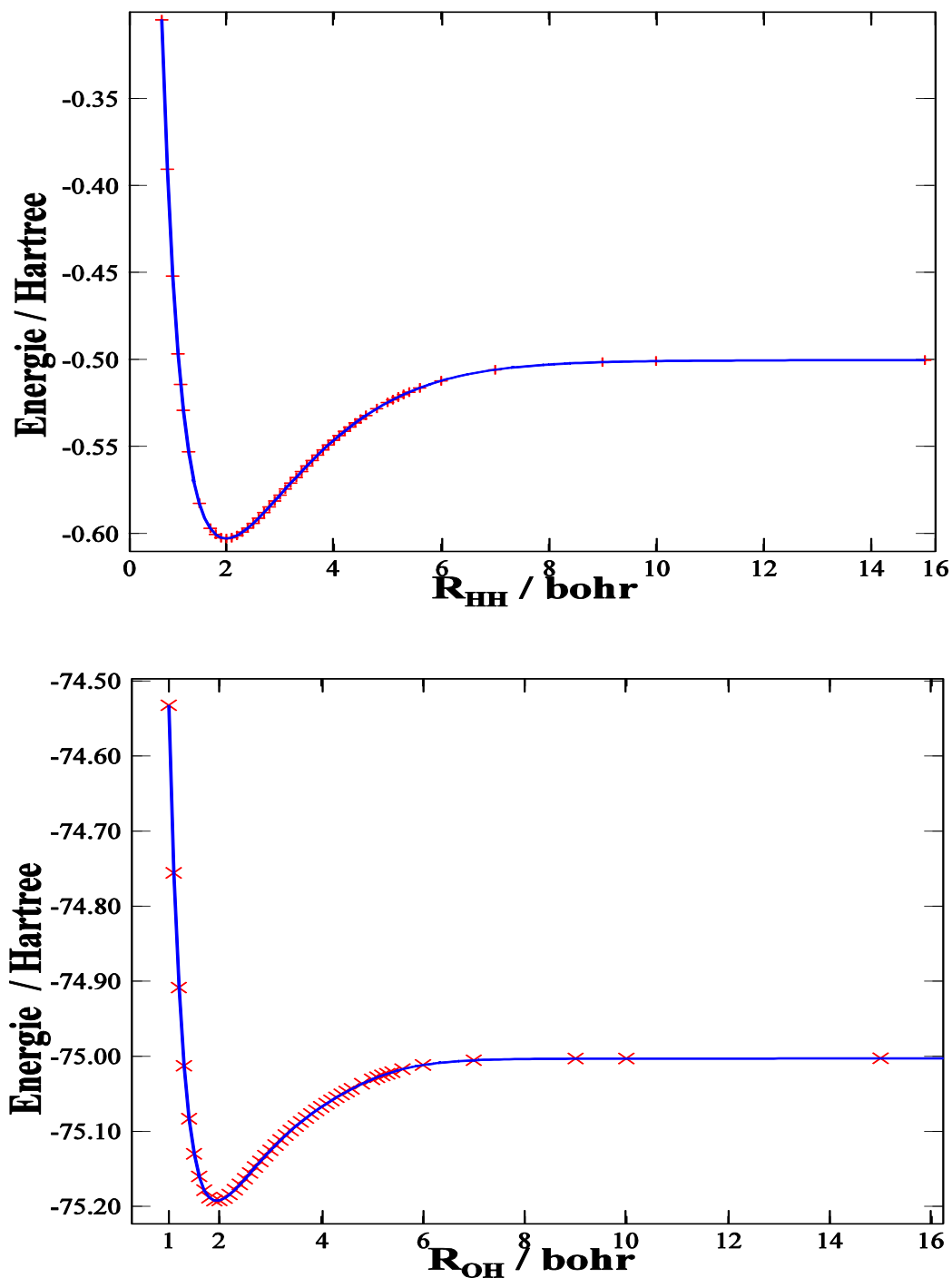


Figure 3.3 : Energies ab initio pour les deux molécules diatomiques et leur interpolation par la méthode RKHS.

III-1-3-2 Le terme à trois corps

Le terme à trois corps est défini comme la somme de deux termes V_{SR} et V_{LR} qui représentent respectivement la partie à courte portée et la partie à longue portée de l'énergie potentielle [16].

$$V^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = V_{SR}(R_1, R_2, R_3) + V_{LR}(R_1, R_2, R_3) \quad (3.8)$$

V_{SR} est représenté comme le produit d'un polynôme 3D et d'une fonction d'amortissement [6][11],

$$V_{SR}(R_1, R_2, R_3) = P(Q_1, Q_2, Q_3) \prod_{i=1}^3 \left[(1 - \tanh(\gamma_i (R_i - R_i^0)) / 2) \right] \quad (3.9)$$

Avec $\gamma_1 = 0.35 \text{ bohr}^{-1}$; $\gamma_2 = 0.6 \text{ bohr}^{-1}$; $\gamma_3 = 0.6 \text{ bohr}^{-1}$, $R_1^0 = 1.2 \text{ bohr}$; $R_2^0 = 2.6 \text{ bohr}$; $R_3^0 = 2.6 \text{ bohr}$ et P est un polynôme de sixième ordre. Le choix de degré du polynôme est issu d'un compromis entre la qualité de l'ajustement et l'élimination des oscillations. En effet, un degré plus élevé permettrait d'améliorer la précision mais générerait plus d'oscillations entre les points ab initio.

$$\begin{aligned} P(X_1, X_2, X_3) = & C_0 + C_1 X_1 + C_2 X_3 + C_3 X_1^2 + C_4 S_{2a}^2 + C_5 X_1 X_3 + C_6 S_{2b}^2 + C_7 X_1^3 \\ & + C_8 X_1 S_{2a}^2 + C_9 S_3^2 + C_{10} X_1^2 X_3 + C_{11} X_1 S_{2b}^2 + C_{12} X_3 S_{2a}^2 + C_{13} X_1^4 \\ & + C_{14} X_1^2 S_{2a}^2 + C_{15} S_{2a}^4 + C_{16} X_1 S_3^3 + C_{17} X_1^3 X_3 + C_{18} X_1^2 S_{2b}^2 + C_{19} X_1 X_3 S_{2a}^2 \\ & + C_{20} S_{2a}^2 + C_{21} S_{2a}^2 S_{2b}^2 + C_{22} X_1^5 + C_{23} X_1^3 S_{2a}^2 + C_{24} X_1 S_{2a}^4 + C_{25} X_1^2 S_3^3 \\ & + C_{26} S_{2a}^2 S_3^3 + C_{27} X_1^4 X_3 + C_{28} X_1^3 S_{2b}^2 + C_{29} X_1^2 X_3 S_{2a}^2 + C_{30} X_1 X_3 S_3^3 \\ & + C_{31} X_1 S_{2a}^2 S_{2b}^2 + C_{32} X_3 S_{2a}^4 + C_{33} S_{2b}^2 S_3^3 + C_{34} X_1^6 + C_{35} X_1^4 S_{2a}^2 \\ & + C_{36} X_1^2 S_{2a}^4 + C_{37} X_1^3 S_3^3 + C_{38} X_1 S_{2a}^2 S_3^3 + C_{39} S_{2a}^6 + C_{40} S_3^6 + C_{41} X_1^5 X_3 \\ & + C_{42} X_1^4 S_{2b}^2 + C_{43} X_1^3 X_3 S_{2b}^2 + C_{44} X_1^2 X_3 S_3^3 + C_{45} X_1^2 S_{2a}^2 S_{2b}^2 + C_{46} X_1 X_3 S_{2b}^4 \\ & + C_{47} X_1 S_{2b}^2 S_3^3 + C_{48} X_3 S_{2a}^2 S_3^3 + C_{49} S_{2a}^2 S_{2b}^2 \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\text{Où} \quad \begin{cases} S_{2a}^2 = X_2^2 + X_3^2 \\ S_{2a}^3 = X_2^2 - X_3^2 \\ S_3^3 = X_3^3 - 3X_2^2 X_3 \end{cases} \quad (3.10.1)$$

Avec X_i ($i=1, 2, 3$) sont les coordonnées de symétrie D_{3h} par:

$$\begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_1 - 1 \\ R_2 - 1 \\ R_3 - 1 \end{bmatrix} \quad (3.10.2)$$

Ces coordonnées peuvent être utilisées pour une molécule de type AB₂, à condition que R₂ et R₃ soient choisis de façon à désigner les deux distances AB.

Nous définissons maintenant le potentiel à longue portée V_{LR} qui s'écrit sous la forme :

$$V_{LR}(R_1, R_2, R_3) = \sum_{i=1}^3 [f_i(R_1, R_2, R_3) \sum_{n=n_i^{\min}}^{n_i^{\max}} U_{in}(\rho_i, \varphi_i) \chi_{in}(\rho_i)] \quad (3.11)$$

Où la somme sur i décrit les trois canaux de dissociation H+OH⁺, H'+OH⁺ et O+H₂⁺. La somme sur n parcourt les différentes contributions de l'énergie d'interaction à longue portée qui sont définie ci-dessous. Pour chaque canal de dissociation, ρ_i représente la distance entre l'atome et le centre de masse de la molécule diatomique et φ_i correspond à l'angle de Jacobi (Fig .3.1). f_i est la fonction de commutation qui sélectionne le canal i .

$$f_i(R_1, R_2, R_3) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \tanh \zeta (3\delta_i - \delta_j - \delta_k) \right\} \quad (3.12)$$

Avec $i \neq j \neq k$, $\zeta = 1 \text{ bohr}^{-1}$ et $\delta_i = R_i - R_i^e$, où R_i^e est la distance d'équilibre de la molécule diatomique du $i^{\text{ième}}$ canal (R₃ est la distance de HH et R₂, R₁ sont les deux distances de OH). Chaque canal de dissociation est caractérisé par une distance internucléaire proche de l'équilibre, tandis que les deux autres distances sont grandes. La fonction de commutation vaut 1 dans le canal i puisque δ_i est petit et δ_j et δ_k sont grands tous les deux et elle vaut zéro pour les deux autres canaux parce que δ_i est grand. Par exemple, pour l'arrangement O+H₂⁺ (c'est-à-dire, δ_2 et $\delta_3 \rightarrow \infty$), f_1 est égal à 1 et f_2 et f_3 sont nulles.

χ_{in} est une fonction d'amortissement définie par :

$$\chi_{i,n} = \left[1 - \exp(-\alpha \rho_i^2) \right]^n \quad (3.13)$$

Avec $\alpha = 0.2 \text{ bohr}^{-2}$, $\forall i$ et n .

Dans le cas de l'arrangement H+OH⁺, on a une interaction entre un atome sans moment quadripolaire et une molécule chargée ayant un moment dipolaire permanent. Donc l'énergie d'interaction s'écrit comme la somme des trois contributions [17] :

$$\sum_{n=4}^6 U_{in}(\rho_i, \varphi_i) = -\frac{e^2 \alpha_H}{2\rho_i^4 (4\pi\xi_0)^2} - \frac{2e\alpha_H \mu_{OH^+} \cos(\varphi_i)}{\rho_i^5 (4\pi\xi_0)^2} - \frac{\alpha_H \mu_{OH^+}^2 [3\cos^2(\varphi_i) + 1]}{2\rho_i^6 (4\pi\xi_0)^2} \quad (3.14)$$

Où i va prendre les valeurs 2 et 3 ; α_H est la polarisabilité de l'atome d'hydrogène qui est égale à 0.666793 Å³ [18] et μ_{OH^+} est le moment dipolaire de la molécule OH⁺ (=1.00679 debye), qui été calculé au niveau MRCI.

En ce qui concerne l'arrangement O+H₂⁺, on a une interaction entre un atome et une molécule chargée sans moment dipolaire permanent. L'énergie d'interaction se réduit à une seule contribution :

$$U_{1,4}(\rho_1) = -\frac{e^2 \alpha_O}{2\rho_1^4 (4\pi\xi_0)^2} \quad (3.15)$$

Avec α_O est la polarisabilité de l'atome d'oxygène qui est égale à 0.802 Å³ [18].

La procédure d'ajustement repose sur la détermination des paramètres linéaires et non linéaires. Nous avons utilisé la stratégie suivante :

En premier lieu, nous avons déterminé les paramètres non linéaires α et ζ par la méthode d'essai et d'erreur. Ensuite, nous avons utilisé une procédure itérative pour les autres paramètres. Nous choisissons une proposition pour γ_i et R_i^0 et nous calculons les paramètres linéaires par la méthode des moindres carrés. Cette étape a été répétée si nécessaire, jusqu'à ce que la plus petite valeur possible de moyenne quadratique (RMS : Root Mean Square) de l'erreur d'ajustement soit atteinte.

III-2 Validation de la SEP-3D globale

Un total de 25515 énergies MRCI a été inclus dans l'ajustement global. La moyenne quadratique de l'ajustement sur la totalité de la grille est inférieure à 0.07 eV. Les coefficients du développement polynômial (C_j) du potentiel à trois corps sont définis dans le tableau 3.1.

Nous avons représentés dans la figure 3.4, une coupe bidimensionnelle de la surface d'énergie potentielle 3D globale obtenue après l'ajustement des données ab initio le long de la distance OH pour une structure coudée ($\widehat{HOH}=109^\circ$) et en faisant varier la distance OH et l'angle de pliage où la distance internucléaire OH est fixée à sa valeur d'équilibre ($R_2=1.89$ bohr).

La figure 3.5 montre les coupes unidimensionnelles de la SEP-3D globale par le biais de la distance OH et l'angle de pliage. Nous affichons les calculs ab initio MRCI (les points) pour comparaison. Un examen de cette figure montre clairement que l'ajustement analytique reproduit assez bien les énergies ab initio le long de la distance OH à courte et à longue portée. Le long de l'angle de pliage, nous constatons que le minimum est bien ajusté sauf qu'on peut voir des écarts entre les énergies calculées et ajustées pour les angles entre 150° et 170° . Ceci est non significatif et ne devrait affecter que légèrement notre SEP analytique.

Dans ce qui suit, nous allons comparer l'énergétique, la spectroscopie de $H_2O^+(X^2B_1)$ et le comportement à longue portée de notre SEP aux données disponibles dans les littératures pour validation.

Tableau.3.1 : Les valeurs numériques des paramètres (c_j) dans l'équation (3.10)

C_j	valeur	C_j	valeur
c_0	0.357287	c_{25}	-0.026406
c_1	-0.011409	c_{26}	-0.080664
c_2	0.118401	c_{27}	0.136792
c_3	0.636078	c_{28}	0.043168
c_4	0.598602	c_{29}	-0.011388
c_5	-1.466868	c_{30}	-0.087928
c_6	0.325729	c_{31}	0.126219
c_7	-0.511031	c_{32}	0.039293
c_8	-0.998473	c_{33}	0.046195
c_9	0.108664	c_{34}	0.005922
c_{10}	1.330627	c_{35}	0.003550
c_{11}	0.140430	c_{36}	0.013295
c_{12}	0.189295	c_{37}	-0.000008
c_{13}	0.240802	c_{38}	0.030656
c_{14}	0.481531	c_{39}	0.056742
c_{15}	0.369386	c_{40}	0.003726
c_{16}	0.109044	c_{41}	-0.014745
c_{17}	-0.618908	c_{42}	-0.006200
c_{18}	-0.142950	c_{43}	0.009663
c_{19}	-0.077827	c_{44}	0.005874
c_{20}	0.143510	c_{45}	-0.002847
c_{21}	-0.159928	c_{46}	-0.008690
c_{22}	-0.056145	c_{47}	-0.013496
c_{23}	-0.059548	c_{48}	0.032732
c_{24}	-0.253655	c_{49}	-0.028818

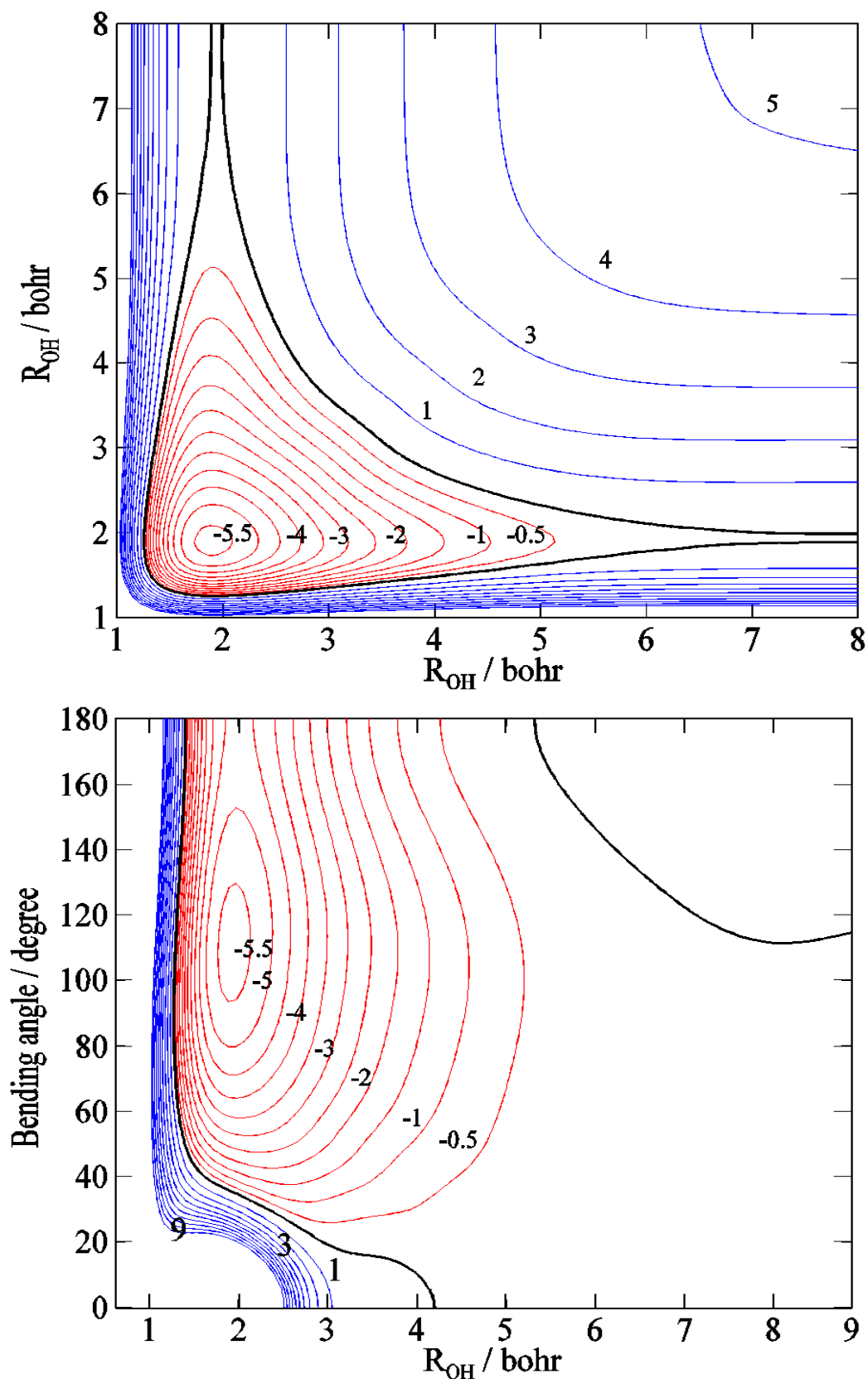


Figure 3.4 : coupe bidimensionnelle de la SEP-3D globale en fonction des deux distances OH (haut, angle de pliage= 109°) et en fonction de la distance OH et l'angle de pliage (bas, $R_{\text{OH}}=1.89$ bohr). Le zéro d'énergie (courbe noire) est pris à la dissociation de $\text{OH}^+ (X^3\Sigma^-) + \text{H} (^2S)$. Les contours sont espacés par 0.5 eV (Rouge) et 1 eV (Bleu).

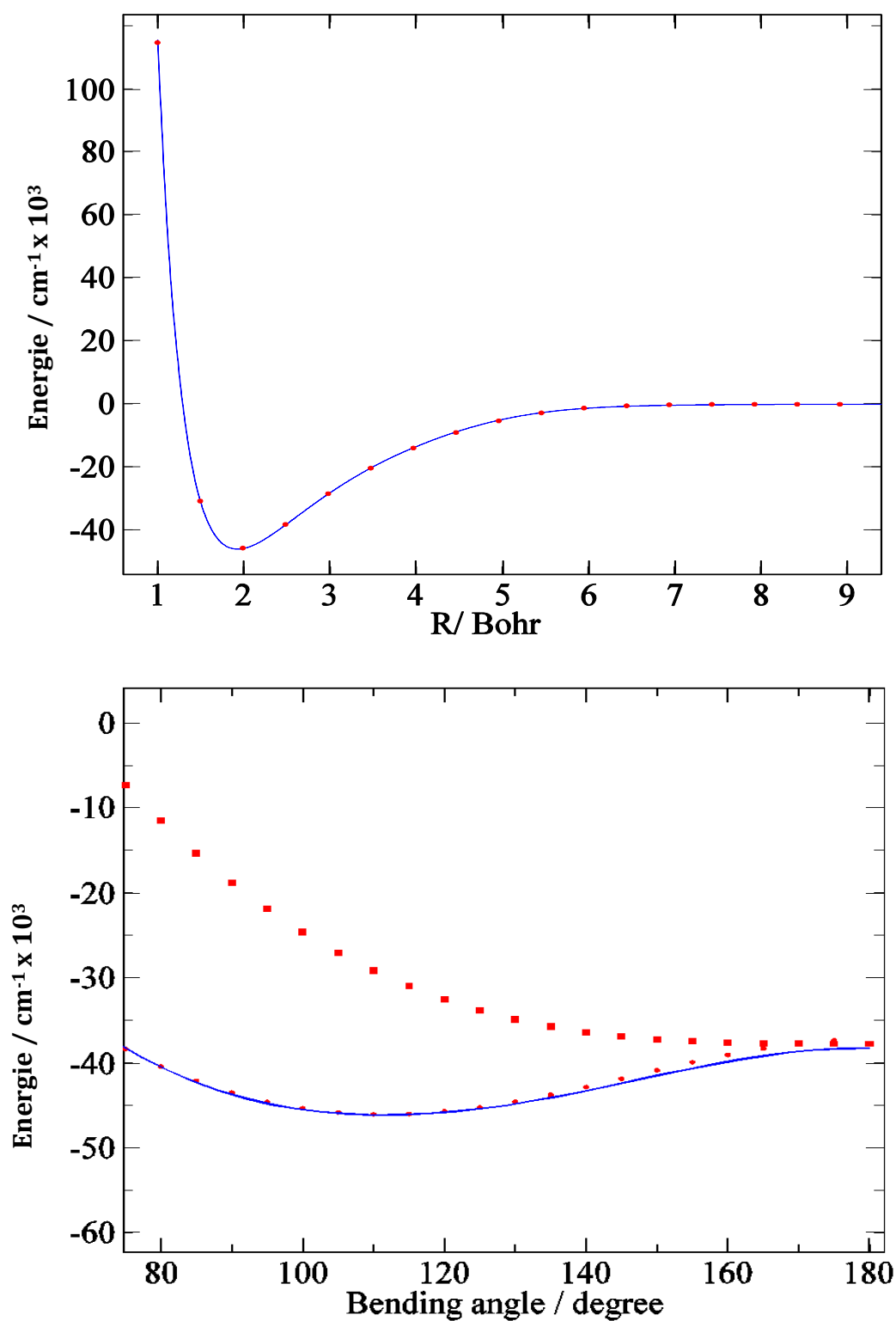


Figure 3.5 : Haut : coupe unidimensionnelle (trait plein) de la SEP-3D globale le long de la distance OH (R) avec l'autre distance OH et l'angle de pliage fixés à $R_{\text{OH}}=1.9$ bohr et 109° . Bas : coupe unidimensionnelle (trait plein) de la SEP-3D globale avec les deux distances OH fixées à 1.89 bohr. Les points sont issus des calculs MRCI de $\text{H}_2\text{O}^+(\text{X}^2\text{B}_1)$ et les carrés sont pour ceux de $\text{H}_2\text{O}^+(\text{A}^2\text{A}_1)$.

III-2-1 Énergétique et géométrie d'équilibre

Pour la molécule H₂O⁺(X²B₁), on déduit de notre SEP-3D globale présentée dans le paragraphe précédent les paramètres spectroscopiques, la barrière à la linéarité et l'énergie de dissociation (D_e) pour la formation de deux fragments OH⁺ (X³Σ⁻) et H (²S). Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau 3.2. On voit que, pour la distance d'équilibre OH, les résultats de nos calculs précédentes sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [24] [25] et les valeurs théoriques [20]. Notre angle de pliage (≈109.7°) tombe entre les deux mesures de Lew *et al.*[24] et Huet *et al.*[25]. Un accord a également été constaté pour les constantes spectroscopiques.

Table.3.2 : Géométrie d'équilibre et paramètres spectroscopiques pour H₂O⁺(X²B₁) déduites de la SEP-3D globale.

	R _{OH} (Å)	HOH (deg)	A _e (cm ⁻¹)	B _e (cm ⁻¹)	C _e (cm ⁻¹)	ω ₁ (cm ⁻¹)	ω ₂ (cm ⁻¹)	ω ₃ (cm ⁻¹)	Barrière à la linéarité (eV)	D _e (eV)
Nos calculs	0.999615	109.7	27.7040	12.6070	8.6643	3370.36	1479.28	3411.17	1.095	5.675
Calculs théoriques	0.98840 ^{b)}	109.30 ^{b)} 107.8 ^{c)}	27.9561 ^{d)}	12.5971 ^{d)}	8.6841 ^{d)}	3380.6 ^{d)}	1476.6 ^{d)}	3436.3 ^{d)}	0.9854 ^{d)}	5.895 ^{a)}
Expérimental.	0.9988 ^{f)} 0.9992 ^{g)}	110.46 ^{f)} 109.30 ^{g)}	27.7040 ^{h)}	12.604 ^{h)}	8.6643 ^{h)}	3216 ^{h)} 3270 ⁱ⁾	1431.173 ^{f)} 1390.0 ^{h)} 1433.7 ⁱ⁾	3456.0 ^{h)}	1.0209 ^{g)}	5.7 ^{e)}

a) Réf. 19

b) Réf. 20

c) Réf. 21

d) Réf. 22

e) Réf. 23

f) Réf. 24

g) Réf. 25

h) Réf. 26

i) Réf. 27

Nous avons aussi calculé la barrière à la linéarité qui est égale à 1.095 eV, en bon accord avec la valeur expérimentale de Huet *et al.* [25]. De même, l'énergie de dissociation D_e correspond bien à celles précédemment mesurées et calculées.

III-2-2 Région moléculaire : calculs des niveaux rovibroniques

L'état fondamental de H_2O^+ (X^2B_1) corrèle à un état $^2\Pi_u$ à la linéarité avec l'état H_2O^+ (A^2A_1) (voir la figure 4.3). Les deux composantes sont couplées par l'effet Renner Teller (de type linéaire-pliée) et par l'interaction spin-orbite. Pour des raisons de précision, nous avons généré la SEP-3D de ces deux composantes qui doivent être intégrée par la suite au traitement variationnel complet des mouvements nucléaires suivant la procédure décrite par Rosmus et ses collaborateurs [20]. Dans cette approche, la dimension complète, anharmonicité, rotation-vibration, moment angulaires électronique et effet du couplage spin-orbite sont tous considérés. Néanmoins, cette procédure n'autorise pas une représentation globale de SEP-3D et en plus il faut que l'opérateur de l'énergie cinétique en œuvre soit en coordonnées internes. Ces coordonnées internes sont les deux distances OH (r_1, r_2) et l'angle de pliage β (fig. 3.6).

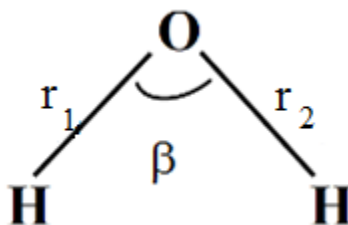


Figure 3.6 : Définition des coordonnées internes du système H_2O^+

Par conséquent, nous avons générés notre SEP autour de sa géométrie d'équilibre où $1.29 \leq r_{1,2} \leq 2.49$ bohr et $90^\circ \leq \beta \leq 150^\circ$. Les énergies sont été déduites à partir de la forme analytique de notre SEP-3D pour une grille de 50 géométries non équivalentes. En ce qui concerne l'état \tilde{A} , nous avons calculé les énergies par la méthode MRCI avec la base AV5Z pour une grille de 30 géométries autour du minimum de l'état $\tilde{A}^2\hat{A}_1$ (c'est-à-dire pour $1.69 \leq r_{1,2} \leq 2.39$ et $150^\circ \leq \beta \leq 150^\circ$). Les énergies ainsi calculées sur une grille de points sont ensuite utilisées pour construire une forme analytique du potentiel électronique qui sera

utilisée par la suite dans le calcul des niveaux rovibroniques. Les deux composantes Renner-Teller sont représentées analytiquement par deux polynômes de la forme :

$$V(r_1, r_2, \beta) = \sum_{ijk} C_{ijk} Q_1^i Q_2^j Q_3^k \quad (3.16)$$

avec $Q_1 = r_1 - r_{1,ref}$, $Q_2 = r_2 - r_{2,ref}$ et $Q_3 = \beta - \beta_{ref}(r_{1,ref}, r_{2,ref})$ et β sont respectivement les distances r_1 , r_2 et l'angle β de référence), où nous avons pris comme géométries de références $r_{1,2}=1.893$ bohr et $\beta=109.7^\circ$ pour H₂O⁺ (X²B₁) et $r_{1,2}=1.868$ bohr et $\beta=180^\circ$ pour l'état $\tilde{A}^2\hat{A}_1$. La moyenne quadratique de l'ajustement polynomial est inférieure à 1 cm⁻¹. Les coefficients des développements des deux SEPs sont donnés dans l'annexe (tableaux. 1 et 2). Les représentations polynomiales des deux composantes ont été obtenues avec le code SURFIT [28], qui permet de déterminer les niveaux vibrationnels par une méthode perturbative qui prend en compte les effets d'anharmonicité jusqu'à l'ordre deux. On peut donc calculer les fréquences de vibration harmonique ($\omega_1, \omega_2, \omega_3$), la matrice d'anharmonicité (x_{ij}), les constantes de déformation centrifuge du premier ordre et la constante τ pour la molécule H₂O⁺ et ses isotopes (HDO⁺ et D₂O⁺) dans leurs états fondamentaux. Ces grandeurs spectroscopiques sont rassemblées dans le tableau 4.3. Les fréquences harmoniques issues de notre SEP-3D sont proches des valeurs calculées par Rosmus et ces collaborateurs [22]. Alors qu'un léger écart peut être observé avec les valeurs expérimentales [25-27]. Ceci est dû à la difficulté de calculer les grandeurs correspondant au spectre expérimental en raison de la structure vibronique complexe de la molécule H₂O⁺ où les effets Renner Teller et le couplage spin orbite conduisent à un modèle de niveau vibronique non conventionnel [20].

Pour tenir compte de tous les couplages qui existent dans l'état fondamental de H₂O⁺, on applique la méthode variationnelle développée par Carter et Handy [29, 30], utilisant un Hamiltonien nucléaire non relativiste (pour plus de détails voir chapitre II).

Actuellement, le couplage Renner Teller est résolu pour J=1/2. Dans l'Hamiltonien H_{VR} (cf. Equation II-29) le couplage spin orbite A_{so}LS a été remplacé par A_{so}L_zS_z justifié par Brommer et ces collaborateurs [3]. Pour plus de détails, nous nous référons à leur travail. En effet, ces auteurs ont montré une convergence des niveaux d'énergie spin-rovibronique de H₂O⁺ sur l'ensemble des bases utilisées. Nous avons aussi utilisé leur paramètre spin orbite A_{so}, (= -130 cm⁻¹).

Tableau 3.3 : constante τ , les constantes de distorsion centrifuge du premier ordre, les fréquences de vibration harmonique et anharmonique, matrice d'anharmonicité (x_{ij}) et les constantes d'interaction rotation-vibration α pour H₂O⁺/DOH⁺/D₂O⁺ dans ces états fondamentales. Les constantes sont en cm⁻¹

	H ₂ O ⁺	DOH ⁺	D ₂ O ⁺
τ_{AAAA}	-1.147 10 ⁻¹	-6.266 10 ⁻²	-3.550 10 ⁻²
τ_{BBBB}	-6.666 10 ⁻³	-2.030 10 ⁻³	-1.667 10 ⁻³
τ_{CCCC}	-9.166 10 ⁻⁴	-4.731 10 ⁻⁴	-2.488 10 ⁻⁴
τ_{AABB}	1.803 10 ⁻²	5.713 10 ⁻³	5.021 10 ⁻³
τ_{BBCC}	-1.381 10 ⁻³	-7.325 10 ⁻⁴	-4.161 10 ⁻⁴
τ_{CCAA}	-2.699 10 ⁻³	-1.055 10 ⁻³	-4.664 10 ⁻⁴
τ_{ABAB}	-4.160 10 ⁻³	-4.890 10 ⁻³	1.110 10 ⁻³
D _J	7.967 10 ⁻⁴	2.804 10 ⁻⁴	2.057 10 ⁻⁴
D _{JK}	-3.348 10 ⁻³	7.200 10 ⁻⁴	-9.949 10 ⁻⁴
D _K	3.122 10 ⁻²	1.465 10 ⁻²	9.664 10 ⁻³
δ_J	3.590 10 ⁻⁴	9.731 10 ⁻⁵	8.868 10 ⁻⁵
R ₅	9.555 10 ⁻⁴	-1.396 10 ⁻⁴	2.485 10 ⁻⁴
R ₆	-7.521 10 ⁻⁵	-1.622 10 ⁻⁵	-1.694 10 ⁻⁵
ω_1	3370.361	2465.47	2427.77
ω_2	1479.288	1296.96	1083.54
ω_3	3411.177	3391.20	2503.98
v ₁ ^{a)}	3214.21	2380.43	2348.47
v ₂ ^{a)}	1414.08	1246.68	1049.21
v ₃ ^{a)}	3246.11	3228.93	2416.34
x ₁₁	-19.691	-13.709	-9.799
x ₁₂	-33.541	-36.476	-10.905
x ₁₃	-136.461	-1.725	-13.430
x ₂₁	-20.085	-14.649	-17.414
x ₂₂	-19.691	-13.709	-9.799
x ₂₃	-25.661	-25.175	-70.562
x ₃₁	-25.661	-25.175	-70.562
x ₃₂	-136.461	-1.725	-13.430
x ₃₃	-36.795	-69.176	-20.837
α_1^A	5.788 10 ⁻¹	2.476 10 ⁻¹	1.728 10 ⁻¹
α_2^A	-3.210	-2.139	-1.282
α_3^A	1.034	9.245 10 ⁻¹	4.646
α_1^B	2.30 10 ⁻¹	1.691 10 ⁻¹	9.378 10 ⁻²
α_2^B	-7.098 10 ⁻²	7.429 10 ⁻²	-3.082 10 ⁻²
α_3^B	1.486 10 ⁻¹	3.425 10 ⁻²	5.075 10 ⁻²
α_1^C	1.666 10 ⁻¹	9.587 10 ⁻²	6.788 10 ⁻²
α_2^C	1.523 10 ⁻¹	8.595 10 ⁻²	5.735 10 ⁻²
α_3^C	1.295 10 ⁻¹	7.088 10 ⁻²	4.445 10 ⁻²

^{a)} Issu des calculs variationnels

Les énergies des niveaux vibroniques de H₂O⁺, HDO⁺ et D₂O⁺ dans leurs états fondamentaux sont rassemblés dans le tableau 3.4. Elles sont comparées au calcul de Rosmus [20] et aux valeurs mesurées en utilisant la spectroscopie de photoélectron et la spectroscopie de photoélectron de seuil [31-33] [27] [34-36].

Pour H₂O⁺, les fréquences anharmoniques d'élongation symétrique (ν_1) et de pliage (ν_2) sont en excellent accord avec les valeurs précédentes étant donné que les différences se situent dans les barres d'erreur de ces déterminations. Par exemple, ν_1 est égal à 3214.21 cm⁻¹ qui est proche de la valeur théorique (3215.87 cm⁻¹) calculée par Rosmus et al. [20] et expérimentale (3213.00 cm⁻¹) mesurée par Jungen et al. en utilisant le spectre hautement résolu [34]. La fréquence de pliage ($\nu_2 = 1414.09$ cm⁻¹) est également proche de la valeur de Rosmus et al. [20] (=1412.15 cm⁻¹) et de Jungen [34] (=1408.40 cm⁻¹). L'élongation antisymétrique ν_3 montre un léger écart de 13-15 cm⁻¹ par rapport aux données théoriques et expérimentales, ce qui est acceptable vu le petit nombre de paramètres (50) utilisés pour déduire la SEP analytique globale.

Les niveaux rovibroniques de combinaison des deux modes s'écartent moins de 15 cm⁻¹ des données expérimentales et théoriques [20, 27] [31-33] [34-36] montra une bonne description de nos SEP-3D le long des coordonnées normales autour de l'équilibre. Des remarques similaires peuvent être dégagées lorsqu'on compare les niveaux rovibroniques de D₂O⁺ et DOH⁺ et ceux précédemment mesurés et calculés (pour plus de détails voir tableau 3.4).

Les fonctions d'onde vibrationnelles pour les trois modes normaux sont dessinées sur la figure 3.7. Ces fonctions sont normalisées et le pas entre chaque contour est égal à 0.05. Les traits pleins (bleu) représentent les contours positifs et les traits pointillés (rouge) les valeurs négatives.

Tableau 3.4: Énergie vibrationnelles de H₂O⁺, D₂O⁺ et HDO⁺ dans leurs états fondamentaux. (Les énergies sont en cm⁻¹ et obtenues par le calcul variationnel)

H₂O⁺							
Niveaux	Calc.		Exp.				
(n ₁ ,n ₂ ,n ₃)	MRCI Nos calculs	MRCI ^a	Haute résolution _b	Basse résolution _c	Basse résolution _d	Basse résolution _e	Basse résolution _f
(0,1,0)	1414.09	1412.15	1408.40	1407	1435.69	1427.61	1395.35
(0,2,0)	2782.61	2777.97	2771.27	2775	2814.90		2710.05
(1,0,0)	3214.21	3215.87	3213.00	3205	3266.58	3242.38	3202.05
(0,0,1)	3246.12	3261.80	3259.03				
(0,3,0)	4098.30	4092.32		4085	4250.58		4008.61
(1,1,0)	4607.19	4604.56		4593	4694.19	4645.82	4573.21
(0,1,1)	4635.62						
(0,4,0)	5346.68				5694.19		
(1,2,0)	5954.73	5947.92		5936	6097.61		5887.90
(0,2,1)	5982.46						
(2,0,0)	6289.39	6289.33		6280	6323.45	6396.04	6307.32
(0,0,2)	6297.20						
(1,0,1)	6465.19						
(0,5,0)	6495.52				6928.37		
(1,3,0)	7249.30	7241.26		7234	7589.75		
(0,3,1)	7281.07						
(0,6,0)	7520.69						
(2,1,0)	7657.11	7667.33		7639	7960.77	7767.20	7605.88
(0,1,2)	7663.33						
(1,1,1)	7832.40						
D₂O⁺							
(0,1,0)	1049.21	1047.43	1044.27	1045	1072.72	1064.67	1056.61
(0,2,0)	2074.87	2070.14		2063	2088.99		
(1,0,0)	2348.47	2350.71		2342	2371.29	2363.25	2347.12
(0,0,1)	2416.34						
(0,3,0)	3075.15	3066.45	3058.66	3007	3202.05		
(1,1,0)	3386.95	3385.94		3373	3403.69	3395.67	3355.34
(0,1,1)	3452.61						
(0,4,0)	4047.15				4113.47		
(1,2,0)	4401.29	4396.26		4396	4428.03		
(0,2,1)	4466.33						

(2,0,0)	4644.89	4648.17		4638	4645.80	4661.99	
(0,0,2)	4684.28						
(1,0,1)	4799.10						
(0,5,0)	4986.13				5024.94		
(1,3,0)	5390.04				5484.69		
(0,3,1)	5456.12						
(2,1,0)	5672.11	5670.92		5650	5960.57	4621.66	5662.14
(0,1,2)	5709.21						
(1,1,1)	5822.46						
(2,2,0)	6674.40	6668.64		6694			
(3,0,0)	6867.30	6880.38		6860	6855.87	6920.39	
HDO⁺							
(0,1,0)	1246.68	1244.62					
(1,0,0)	2380.43	2387.93					
(0,2,0)	2460.93						
(0,0,1)	3228.93	3238.42					
(1,1,0)	3605.38	3606.06					
(0,3,0)	3645.84						
(0,1,1)	4450.45	4456.10					
(2,0,0)	4679.59	4691.72					
(0,4,0)	4753.25						
(1,2,0)	4831.02	4828.14					
(1,0,1)	5605.02	5618.87					
(0,2,1)	5643.07	5645.45					
(0,5,0)	5825.24						
(2,1,0)	5899.78						
(1,3,0)	5998.44	5907.79					
(0,0,2)	6293.87	6317.37					
(0,3,1)	6772.89						
(0,6,0)	6810.11						
(1,1,1)	6831.45						
(3,0,0)	6888.82						

^a Réf. 20.

^b Réf. 34-36.

^c Réf. 27.

^d Réf. 31

^e Réf. 32.

^f Réf. 33.

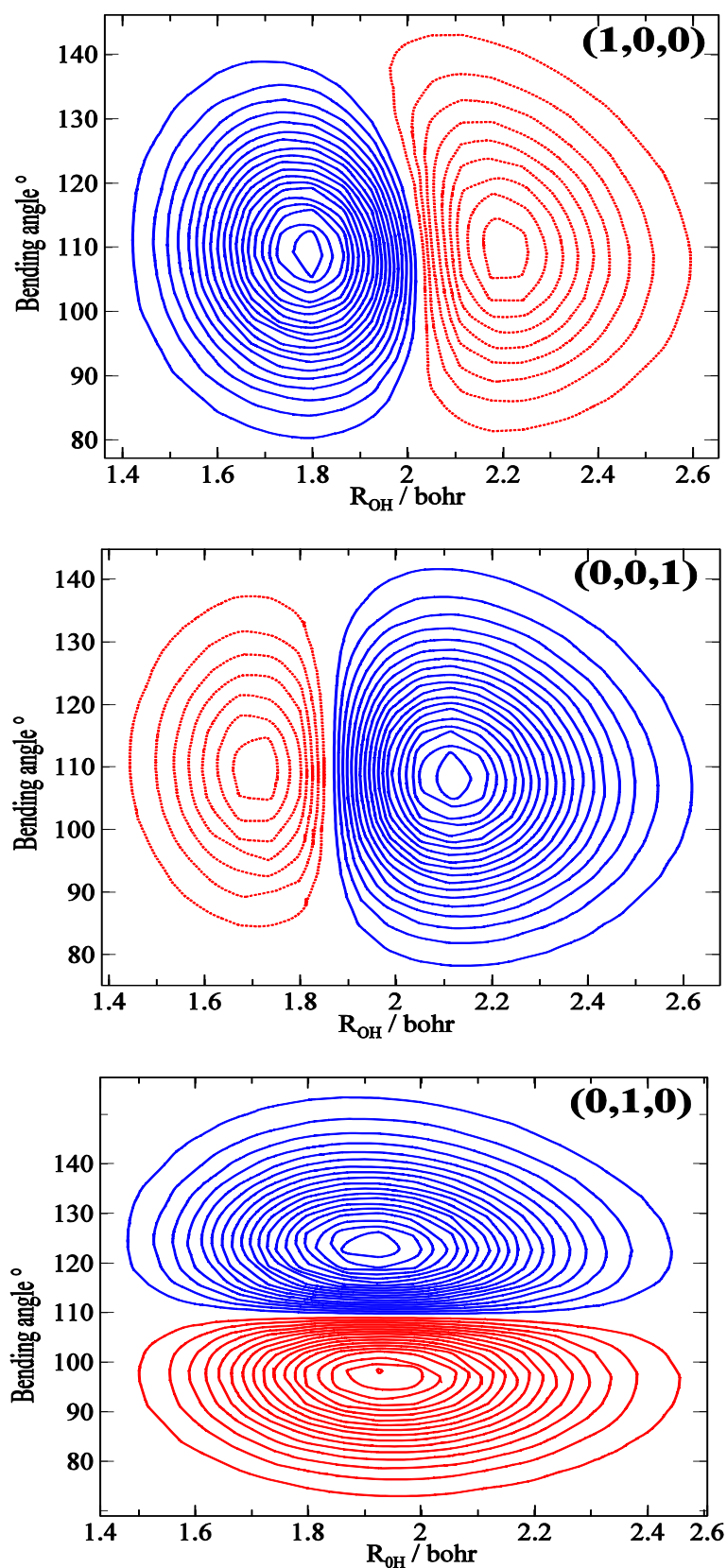


Figure 3.7 : Coupes des fonctions d'onde vibrationnelle des états $(0,1,0)$, $(1,0,0)$ et $(0,0,1)$ de l'état fondamental de H_2O^+ . R_{OH} est fixé à sa valeur d'équilibre ($=1.89$ bohr).

III-2-3 Comportement asymptotique et à longue portée.

Pour les grandes distances internucléaires, la surface d'énergie potentielle devrait décrire correctement les énergies diatomiques pour OH⁺ (X³Σ⁻) et H₂⁺ (X²Σ_g⁺) et les interactions atome –diatomique à longue portée. Le tableau 3.5 présente les constantes spectroscopiques déduites à partir d'un calcul quantique du mouvement vibrationnel [37], en utilisant les fonctions d'énergie potentielle à deux corps décrites dans la première partie. Ces paramètres incluent la distance d'équilibre (r_e), la fréquence harmonique (ω_e), le terme anharmonique ($\omega_e x_e$) et l'énergie de dissociation (D_e). Pour les deux fragments diatomiques, les écarts entre nos calculs et les mesures expérimentales [38] sont ~2-4%. Cela représente un accord satisfaisant.

Tableau 3.5 : Constantes spectroscopiques de OH⁺ (X³Σ⁻) et H₂⁺ (X²Σ_g⁺).

	$r_e / \text{Å}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e / \text{cm}^{-1}$	D_e / eV
H ₂ ⁺ (X ² Σ _g ⁺)	1.052	2321.7	66.2	2.7925
	1.056 ^a	2318.64 ^a	63.58 ^a	2.7925 ^a
OH ⁺ (X ³ Σ ⁻)	1.0289	3113.37	78.52	5.300
	1.0285 ^a	3115.29 ^a	78.24 ^a	5.166 ^a

^a Mesure expérimental [21].

Nous présentons dans la figure 3.8, le comportement de la SEP à longue portée pour l'arrangement H+OH⁺. Cette figure compare notre SEP analytique avec le calcul ab initio MRCI et la contribution d'induction calculée avec l'équation (3.14). Un bon accord est observé. Nous constatons que l'énergie d'induction et celle issue de la forme analytique sont plus attractives que le calcul MRCI pour R<20. Afin d'illustrer le comportement de la SEP pour l'arrangement O+H₂⁺, nous avons comparé notre SEP analytique avec l'interaction d'induction calculée avec l'équation (3.15). La figure 3.9 montre un bon accord.

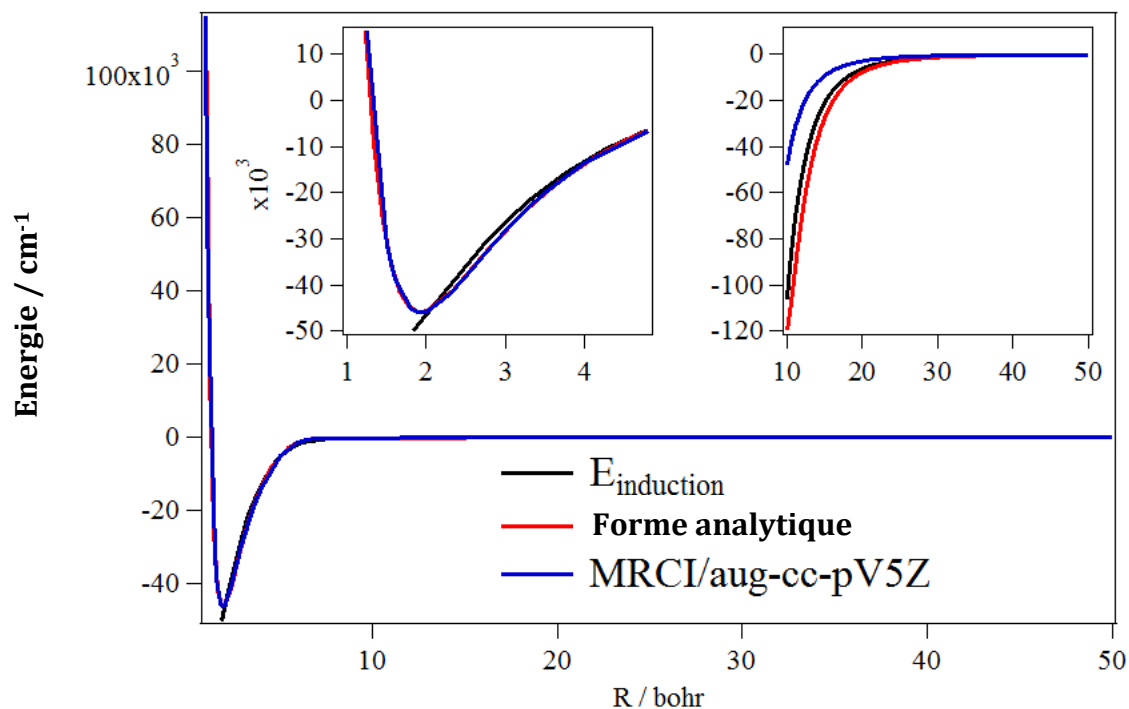


Figure 3.8 : Comportement de l'énergie d'interaction pour l'arrangement $\text{H}+\text{OH}^+$ ($\theta=110^\circ$ et $R_{\text{OH}}=1.9$ bohr). Courbe Bleu: calculs ab initio (MRCI/AV5Z), Courbe Rouge: forme analytique, Courbe Noir: Contribution d'induction où le terme de dispersion est négligeable.

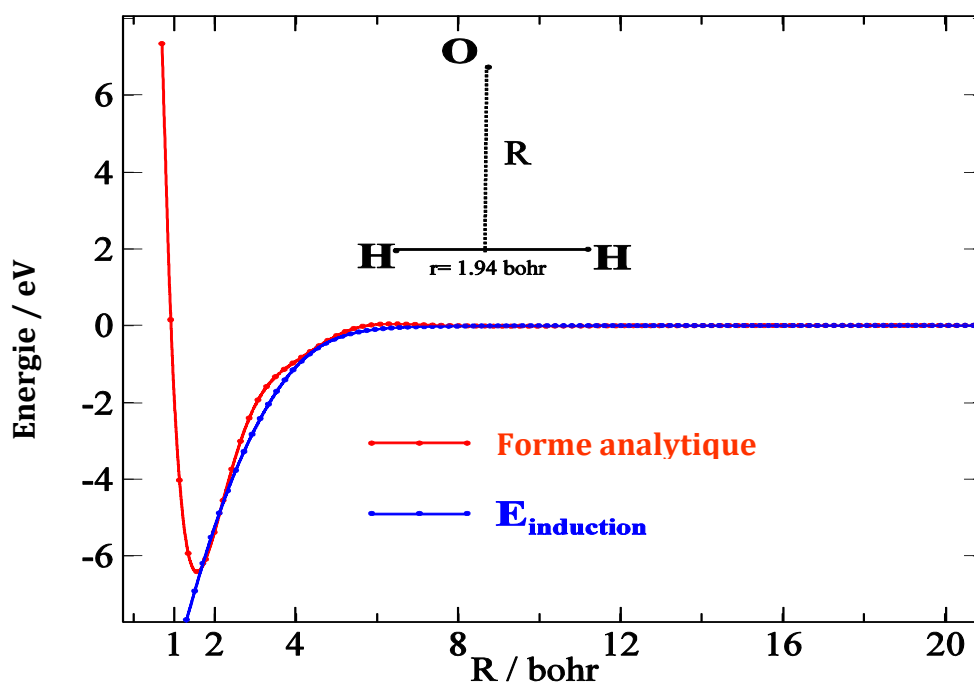


Figure 3.9: Comportement de l'énergie d'interaction pour l'arrangement $\text{O}+\text{H}_2^+$. Courbe Bleu: Contribution d'induction, Courbe Rouge: Forme analytique.

III-3 Conclusion

Nous avons généré la SEP-3D globale de H_2O^+ dans son état fondamental X^2B_1 . Les calculs électroniques ont été effectués au niveau MRCI avec la base aug-cc-pV5Z en tenant compte de l'erreur de superposition de base BSSE. Une forme analytique se déduit qui couvre la région moléculaire et à longue portée. Pour la validation, nous avons comparé les constantes spectroscopiques de H_2O^+ (X^2B_1) et ses fragments diatomiques (OH^+ , H_2^+), et les niveaux rovibroniques de H_2O^+ (X^2B_1) aux données expérimentales et théoriques disponibles. Dans l'ensemble un bon accord est trouvé ce qui valide notre SEP-3D globale.

BIBLIOGRAPHIE

-
- [1] A. J. C. Varandas, Mol. Phys. **53**, 1303 (1984).
- [2] A. J. C. Varandas, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) **120**, 401 (1985).
- [3] A. J. C. Varandas, Adv. Chem. Phys. **74**, 255 (1988).
- [4] A. J. C. Varandas, J. Brandão and L. A. M. Quintales, J. Phys. Chem. **92**, 3732 (1988).
- [5] M. R. Pastrana, L. A. M. Quintales, J. Brandão and A. J. C. Varandas, J. Phys. Chem. **94**, 8073 (1990).
- [6] A. J. C. Varandas and A. I. Voronin, Mol. Phys. **95**, 497 (1990).
- [7] A. J. C. Varandas and A. A. C. C. Pais, Mol. Phys. **65**, 843 (1988).
- [8] N. Aronzzajn. "Theory of Reproducing Kernels", Trans. Am. Math. Soc. 68, 337 (1950).
- [9] <http://webbook.nist.gov>.
- [10] K. S. Sorbie and J. N. Murrell, Mol. Phys., **29**, 1387 (1975).
- [11] J. N. Murrell, K. S. Sorbie and A.J.C. Varandas, Mol. Phys., **32**, 1359 (1976).
- [12] S. Carter, I. M. Mills, J. N. Murrell and A. J. C. Varandas, Mol. Phys., 45, 1053 (1982).
- [13] T.-S. Ho and H. Rabitz, J. Chem. Phys. **104**, 2584 (1996).
- [14] T. Hollebeek, T.-S. Ho and H. Rabitz, Annu. Rev. Phys. **50**, 537 (1999).
- [15] T.-S. Ho, et H. Rabitz, J. Chem. Phys. **105**, 10472 (1996).
- [16] T. Stoecklin and Ph. Halvick, Phys. Chem. Chem. Phys. 7, 2446 (2005).
- [17] G.C. Maitland, M. Rigby, E.B. Smith, and W.A. Wakeham, *Intermolecular Forces; Their Origins and Determination*, (Clarendon, Oxford, 1981)
- [18] M. Miller and B. Bederson. Adv. At. Mol. Phys. **13**, 1, (1977).
- [19] H. Kayi, I. B. Bersuker and J. E. Boggs. J. Mol. Struct. **1023**, 108 (2012).

- [20] M. Brommer, B. Weis, B. Follmeg, P. Rosmus, S. Carter, N. C. Handy and P. J. Knowles. *J. Chem. Phys.* **98**, 5222 (1993).
- [21] R. A. Rose, S.J. Greaves and A.J. Orr-Ewing. *J. Chem. Phys.* **132**, 244312 (2010).
- [22] B. Weiss, S. Carter, P. Rosmus, P. J. Knowles and H. -J, Werner *J. Chem. Phys.* **91**, 2818 (1989).
- [23] B. M. Hughesand and T. O. Tiernan. *J. Chem. Phys.* **55**, 3419 (1971).
- [24] H. Lew. *Can. J. Phys.* **54**, 2028, (1976).
- [25] T. R. Huet, C. J. Pursell, W. C. Ho, B. M. Dinelli and T. Oka. *J. Chem. Phys.* **97**, 5977 (1992).
- [26] B. M. Dinelli, M. W. Crofton and T. Oka, *J. Mol. Spectrosc.* **127**, 1 (1988).
- [27] J. E. Reutt, L. S. Wang, Y. T. Lee and D. A. Shirley. *J. Chem. Phys.* **85**, 6928 (1986).
- [28] SURFIT is a program written by J. Senekowitsch, thesis of the University of Frankfurt, Germany (1988).
- [29] S. Carter and N. C. Handy. *Mol. Phys.* **52**, 1367 (1984).
- [30] S. Carter and N. C. Handy. *Mol. Phys.* **52**, 1367 (1984).
- [31] S. Y. Truong, A. J. Yench, A. M. Juarez, S. J. Cavanagh, P. Bolognesi, G. C. King. *Chem. Phys.* **355**, 183 (2009).
- [32] L. Karlsson, L. Mattsson, R. Jadrny, R. G. Albridge, S. Pinchas, T. Bergmark and K. Siegbahn. *J. Chem. Phys.* **62**, 4745 (1975).
- [33] R. N. Dixon, G. Duxbury, J.W. Rabalais and L. Åsbrink. *Mol. Phys.* **31**, 423 (1976).
- [34] Ch. Jungen, K.E. Hallin and A. J. Merer. *Mol. Phys.* **40**, 25 (1980).
- [35] Ch. Jungen, K.E. Hallin and A. J. Merer. *Mol. Phys.* **40**, 65 (1980).
- [36] The spectroscopy of molecular ions, in proceedings of a Royal Society discussion meeting, organized and edited by A. Carrington and B. H. Thrush (The Royal Society, London, 1988
- [37] J. W. Cooley. *Math. comput.* **15**, 363 (1961).
- [38] K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 4, Constants of Diatomic Molecules (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).

Chapitre IV :

Désexcitation rotationnelle de OH^+ en collision avec l'hydrogène

IV-1	Introduction	96
IV-2	Calculs de dynamique inélastique	96
IV-2-1	Méthode de Close Coupling.....	96
IV-2-2	Résolution numérique des équations couplées.....	100
IV-2-3	Calculs de diffusion	101
IV-2-4	Modèle de Langevin	103
IV-3	Surface doublet.....	103
IV-3-1	Paramètres de calcul.....	103
IV-3-2	Section efficace de désexcitation rotationnelle.....	105
IV-3-3	Taux de collision.....	110
IV-4	Surface quadruplet.....	115
IV-4-1	paramètre de calcul	115
IV-4-2	Section efficace de désexcitation rotationnelle.....	115
IV-4-3	Taux de collision.....	119
IV-Conclusion	123

IV-1 Introduction

Après avoir déterminée la surface d'énergie potentielle globale pour la réaction $\text{OH}^+ (\text{X}^3\Sigma^-) + \text{H} ({}^2\text{S})$ dans son état fondamental X^2B_1 , nous avons étudié la dynamique du mouvement des noyaux soumis à ce potentiel. Cette étude est basée sur l'approche quantique indépendante du temps de la théorie des collisions, particulièrement bien adaptée aux problèmes de collisions entre particules à basse énergie. Cette méthodologie a été énormément développée à partir des années 70, essentiellement parce que les progrès informatiques permettaient de résoudre numériquement l'équation de Schrödinger pour deux molécules constituées de quelques atomes en collision.

L'utilisation de notre (SEP-3D) du système $\text{OH}^+ + \text{H}$ dans une étude de dynamique inélastique (en négligeant la réaction d'échange des deux hydrogènes) nous amène à calculer les sections efficaces ainsi qu'à en déduire les taux d'excitation ou de désexcitation rotationnelle de $\text{OH}^+ (\nu = 0, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7)$ par collision avec l'atome d'hydrogène sur un large domaine d'énergies de collision et pour des températures allant de 10 à 200 K. À notre connaissance aucune valeur expérimentale du taux de collision du système $\text{OH}^+ + \text{H}$ n'existe dans la littérature.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons la méthode utilisée pour mener à bien les calculs de diffusion inélastique avec le programme « Newmat » [1]. Nous présenterons ensuite les calculs de taux d'excitation ou de désexcitation rotationnelle réalisés en utilisant la SEP-3D décrite au chapitre précédent. Les calculs de taux de collision seront aussi réalisés en utilisant une version modifiée de la SEP analytique de Martines et al. [2] pour l'état quadruplet de la réaction $\text{OH}^+ + \text{H}$ afin d'inclure le potentiel longue portée, ce qui est indispensable dans le cas de systèmes ioniques.

IV-2 Calculs de dynamique inélastique

IV-2-1 Méthode « Close Coupling »

La méthode «Close Coupling» est la méthode la plus précise utilisée en dynamique quantique inélastique. Elle consiste à décrire le mouvement des noyaux sur une surface d'énergie potentielle électronique calculée au préalable dans le cadre de l'approximation de

Born Oppenheimer [3]. Cette méthode a été proposée par Arthurs et Dalgarno [4] pour un rotateur rigide en collision avec un atome simple.

Les calculs « Close-Coupling » sont effectués dans le repère du laboratoire « Space-Fixed » se déplaçant avec le centre de masse du système (voir figure 4.1)

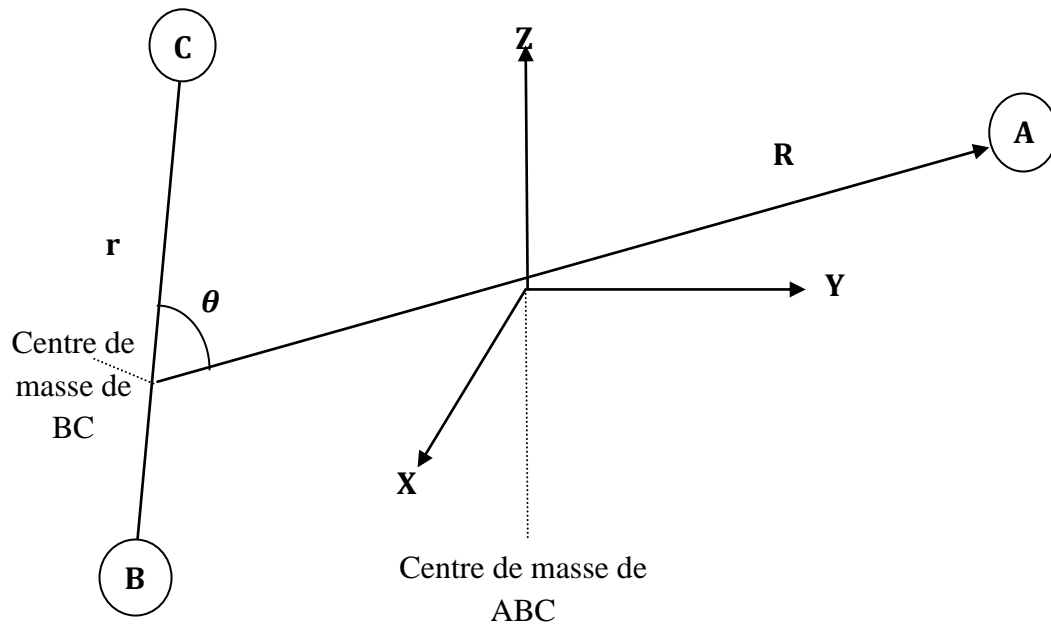


Figure 4.1 : Coordonnées du centre de masse utilisées pour la collision du système BC + A.

L'équation de Schrödinger de la collision inélastique A + BC s'écrit :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\vec{R}} + \hat{H}_{BC} + V(r, R, \theta) - E\right)\Psi(r, R, \theta) = 0 \quad (4.1)$$

Où $\mu = \frac{m_A(m_B+m_C)}{m_B+m_C+m_A}$ est la masse réduite de système et \hat{H}_{BC} est l'Hamiltonien de la diatomique libre BC dont les valeurs propres et les vecteurs propres sont calculées numériquement à partir du potentiel ab initio de BC :

$$\hat{H}_{BC}\phi_{BC}(r) = \varepsilon_{BC}\phi_{BC}(r) \quad (4.2)$$

E est l'énergie totale du système et $V(r, R, \theta)$ est le potentiel d'interaction atome-diatome.

Le terme $-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\vec{R}}$ contient tous les opérateurs différentiels associés au mouvement relatif des

deux partenaires de collision. Cet opérateur peut se décomposer en une partie radiale et une partie angulaire, on a alors :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\vec{R}} = -\frac{1}{2\mu R}\frac{\partial^2}{\partial R^2}R + \frac{\hat{l}^2}{2\mu R^2} \quad (4.3)$$

Où l , j , J et M sont les nombres quantiques associés respectivement au moment angulaire relatif de l'atome par rapport à la molécule, au moment angulaire de rotation de la molécule, au moment angulaire total du système ($\vec{J} = \vec{j} + \vec{l} = \vec{j}' + \vec{l}'$) et à sa projection suivant l'axe Z ($-J < M < J$). Les valeurs de ces nombres quantiques après la collision sont notés par des primes.

La fonction d'onde $\Psi^{JM}(r, R, \theta)$ solution de l'équation (4.1) peut s'écrire comme le produit d'une partie radiale et d'une partie angulaire. C'est ce que l'on appelle une « décomposition en ondes partielles » décomposition se déroulant sur une base de nombres quantiques j , l , J et J_z .

$$\Psi^{JM}(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{R} \sum_{v'j'l'} u_{vj'l, v'j'l'}^{JM}(R) \phi_{v'j'}(r) y_{j'l'}^{JM}(\hat{r}, \hat{R}) \quad (4.4)$$

Où les $y_{j'l'}^{JM}(r, R)$ sont simultanément les fonctions propres de \hat{J}^2 , \hat{J}_z , \hat{j}^2 et \hat{l}^2

$$y_{j'l}^{JM}(\hat{r}, \hat{R}) = \sum_{mm_l} \langle jm_j lm_l | JM \rangle Y_l^{m_l}(\hat{R}) Y_j^{m_j}(\hat{r}) \quad (4.5)$$

et $\langle jm_j lm_l | JM \rangle$ sont les coefficients de Clebsch-Gordan qui décrivent le couplage entre l et j .

$u_{v'j'l'}^{JM}(R)$ est la partie radiale de la fonction d'onde totale dont le comportement à l'origine est connu:

$$\lim_{R \rightarrow 0} u_{vj'l, v'j'l'}(R) = 0 \quad (4.6)$$

Les opérateurs \hat{j}^2 et \hat{l}^2 n'agissent que sur la partie angulaire $|j'lJM\rangle$ de la fonction d'onde Ψ^{JM} :

$$\hat{j}^2 |jJM\rangle = j(j+1) |jJM\rangle$$

$$\hat{l}^2 |jJM\rangle = l(l+1) |jJM\rangle$$

L'équation (4.1) se réduit à un système d'équations couplées :

$$\left[\frac{d}{dR^2} + k_{vj}^2 - \frac{l(l+1)}{R^2} \right] u_{vj, v' j' l'}^{JM}(R) = 2\mu \sum_{j' l'} \langle j l J M | V(r, R, \theta) | j' l' J M \rangle u_{v j l, v' j' l'}^{JM}(R) \quad (4.6)$$

Les $k_{vj}^2 = 2\mu[E - \varepsilon_{vj}]$ sont les nombres d'onde dans le canal de ro-vibration vj de la diatomique.

Dans le cas d'un rotateur rigide cette expression devient

$$k_j^2 = 2\mu[E - Bj(j+1)] = 2\mu[E - E_j] \quad (4.7)$$

Contrairement à un état lié une onde stationnaire de diffusion occupe tout l'espace et est définie par son comportement asymptotique pour de grandes valeurs de R . Les solutions de 4.6 pour une particule libre sont constituées par les paires de solutions linéairement indépendantes que sont les fonctions de Bessel et de Neumann ou les fonctions de Hankel de première et de deuxième espèce. Le choix arbitraire de l'une ou l'autre de ces solutions pour décomposer l'onde stationnaire de diffusion permet de définir un certain nombre de matrices caractérisant la collision. La plus importante est la matrice S^J définie par le comportement à longue portée des coefficients $u_{vj, v' j' l'}^{JM}(R)$:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} u_{vj, v' j' l'}^{JM}(R) = \delta_{vv'} \delta_{jj'} \delta_{ll'} \exp(-i(k_{vj} R - \frac{1}{2} l \pi)) - \left(\frac{k_{vj}}{k_{v' j'}} \right)^{\frac{1}{2}} i^{-l-l'} S^J(v j l; v' j' l') \exp(-i(k_{v' j'} R - \frac{1}{2} l' \pi)) \quad (4.8)$$

La détermination de la matrice S^J est l'objet de tous les calculs de diffusion. Elle est diagonale en J (conservation du moment cinétique total lors de la collision) et indépendante de M .

A partir de cette expression on obtient pour la fonction d'onde de diffusion l'expression :

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \exp(ik_{\nu j} z) Y_{jm_j}(\hat{r}) + \sum_{j'm'} f(\nu jm \rightarrow \nu' j' m'; R) \frac{\exp(ik_{\nu' j'} R)}{R} Y_{j'm_j'}(\hat{r}) \quad (4.9)$$

Où f représente l'amplitude de l'onde diffusée et s'écrit comme suit :

$$f(\nu jm_j \rightarrow \nu' j' m_j' | \hat{R}) = \sum_{J,l,l'} \sqrt{\frac{\pi(2l+1)}{k_{\nu j} k_{\nu' j'}}} i^{l-l'+1} \langle jm_j | JM \rangle \langle j' m_j' | JM \rangle Y_l^{m_l}(\hat{R}) T^J(\nu jl \rightarrow \nu' j' l') \quad (4.10)$$

Où T^J est appelé matrice de transition définie par :

$$T^J(\nu jl; \nu' j' l') = \delta_{\nu\nu'} \delta_{jj'} \delta_{ll'} - S^J(\nu jl; \nu' j' l')$$

La forme asymptotique 4.9 est la superposition d'une onde plane entrante initiale $\exp(-i(k_{\nu j} R - \frac{1}{2} l \pi))$ qui va atteindre la zone de réaction et d'une onde sphérique sortante $\frac{\exp(-i(k_{\nu' j'} R - \frac{1}{2} l' \pi))}{R}$ correspondant à une diffusion inélastique dont l'amplitude est proportionnelle à l'amplitude de diffusion $f(\nu jm \rightarrow \nu' j' m'; R)$ qui contient toute l'information sur la collision.

La matrice T^J permet par ailleurs d'écrire la section efficace de transition sous la forme très simple :

$$\sigma(\nu j \rightarrow \nu' j') = \frac{\pi}{(2j+1)k_{\nu j}^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \sum_{l=|J-j|}^{J+j} \sum_{l'=|J-j'|}^{J+j'} |T^J(\nu jl \rightarrow \nu' j' l')|^2 \quad (4.11)$$

IV-2-2 Résolution numérique des équations couplées.

Pour résoudre les équations couplées, nous avons utilisé le propagateur « Log-dérivée » de Manolopoulos [5]. Ce propagateur est basé sur l'algorithme de Johnson [6].

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

$$\Psi''(R) = W(R)\Psi(R) \quad (4.12)$$

Où

$$W(R) = 2\mu V(R) - k^2 \quad (4.13)$$

$V(R)$ est la matrice de potentiel d'interaction incluant le potentiel centrifuge et k est une matrice diagonale comportant les vecteurs d'onde asymptotiques des différentes voies de collision. La fonction radiale $\Psi(R)$ est une matrice carrée, chacune de ses colonnes est une solution linéaire indépendante du problème.

La matrice de la dérivée logarithmique Y est définie comme suit :

$$Y(R) = \Psi'(R)\Psi^{-1}(R) \quad (4.14)$$

Dans la méthode «Log-dérivée», on propage directement cette matrice Y plutôt que la fonction d'onde Ψ et ses dérivées. Ceci permet d'éviter les éventuels problèmes de stabilité dus à l'intégration qui commence dans la région classiquement interdite [7]. En partant de l'équation (4.13) et en dérivant l'équation (4.14), on obtient l'équation de Riccati :

$$Y'(R) = W(R) - Y^2(R)$$

Dans la plupart des problèmes de diffusion inélastique, la matrice de couplage $W(R)$ est réelle et symétrique. On définit un propagateur \mathcal{y} sur l'intervalle $[R', R'']$ permettant de propager la matrice Y en s'affranchissant des problèmes de non existence de Ψ^{-1} . Y est obtenu par résolution d'une équation avec conditions aux limites de l'intervalle $[R', R'']$.

$$\begin{bmatrix} \Psi'(R') \\ \Psi'(R'') \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathcal{y}_1(R', R'') & \mathcal{y}_2(R', R'') \\ \mathcal{y}_3(R', R'') & \mathcal{y}_4(R', R'') \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\Psi(R') \\ \Psi(R'') \end{bmatrix} \quad (4.15)$$

La matrice Y vérifie la relation de récurrence suivante :

$$Y(R'') = \frac{\mathcal{y}_4(R', R'') - \mathcal{y}_3(R', R'')}{Y(R') + \mathcal{y}_1(R', R'')} \quad (4.16)$$

qui constitue la base de la méthode «Log-dérivée».

IV-2-3 Calculs de diffusion

Les calculs de dynamique quantique inélastique indépendante du temps ont été réalisés en utilisant le programme «Newmat» [1] qui utilise le propagateur « log dérivative » de Johnson [6]. Les équations « Close Coupling » sont résolues dans le repère « Space-Fixed » et le raccordement asymptotique aux fonctions de Bessel sphériques de première et seconde espèce suit les grandes lignes données dans l'article de Launay [8]. Les éléments de la matrice T sont ainsi obtenus. Les sections efficaces sont alors calculées à partir des éléments de la matrice T pour une transition depuis un niveau rovibrationnel initial νj vers un niveau final $\nu' j'$.

$$\sigma_{\nu j \rightarrow \nu' j'}(E_j) = \frac{\pi}{(2j+1)k_j^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \sum_{l=|J-j|}^{|J+j|} \sum_{l'=|J-j'|}^{|J+j'|} \left| T_{j,j'}^J \right|^2 \quad (4.17)$$

La somme sur J apparaissant dans l'équation 4.17 ne peut en pratique bien sûr pas être infinie. Pour chaque valeur de l'énergie totale le nombre de valeurs de J nécessaire pour obtenir la convergence doit donc être testé. En pratique on fixe le critère de convergence relative de la section efficace en fonction de J à 0.001.

Les taux de désexcitations $k_{\nu j \rightarrow \nu' j'}$ sont ensuite obtenus en effectuant une moyenne « boltzmannienne » sur l'énergie de collision (énergie cinétique) des sections efficaces de collision:

$$k_{\nu j \rightarrow \nu' j'}(T) = \sqrt{\frac{8}{\pi\mu}} (k_B T)^{\frac{-3}{2}} \int_0^{\infty} E_j \sigma_{\nu j \rightarrow \nu' j'}(E_j) e^{\frac{-E_j}{k_B T}} dE_j \quad (4.18)$$

Les taux de collision ont la dimension d'un débit (cm³/s). Si on multiplie par une densité de particules dans un état donné, on obtient le nombre de transition par seconde.

Les taux d'excitation $k_{\nu' j' \rightarrow \nu j}(T)$ sont quant à eux obtenus par la relation de la « balance détaillée » qui provient du principe de microréversibilité :

$$k_{\nu' j' \rightarrow \nu j}(T) = \frac{(2j+1)}{(2j'+1)} e^{\frac{|E_{\nu j} - E_{\nu' j'}|}{k_B T}} k_{\nu j \rightarrow \nu' j'}(T) \quad (4.19)$$

IV-2-4 Modèle de Langevin

Le modèle classique de capture de *Langevin* [9] fut une des premières approches qui a permis d'établir un lien entre la forme de la section efficace de collision en fonction de l'énergie de collision et la dépendance radiale asymptotique du potentiel inter moléculaire. Nous avons comparé les résultats de nos calculs exacts « Close Coupling » à ceux fournis par cette simple approximation afin d'évaluer l'influence de la partie longue portée du potentiel. Le modèle classique de *Langevin* [9] est basé sur la longue portée du potentiel de type charge dipôle induit définit par :

$$V(R) = -\frac{C_4}{R^4} \quad (4.20)$$

Avec :

$$C_4 = \frac{e^2 \alpha_H}{2(4\pi \xi_0)^2}$$

L'expression des sections efficaces s'écrit :

$$\sigma_R(E_T) = 2\pi \left(\frac{C_4}{E} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.21)$$

On utilisant l'expression 4.18, on obtient le taux de collision Langevin bien connu qui est indépendant de la température:

$$k(T) = 2\pi \left(\frac{2C_4}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.21)$$

IV-3 Surface doublet

IV-3-1 Paramètres de calcul

Les calculs Close Coupling ont été réalisés pour des énergies de collision variant de 10^{-3} à 1000 cm^{-1} . La convergence des sections efficaces, en fonction du moment angulaire total J , a été vérifiée pour chaque valeur de l'énergie cinétique. La valeur maximale du moment angulaire total utilisée pour les calculs a atteint la valeur $J = 56$.

Les transitions de désexcitation rotationnelle de OH⁺ ont été calculées depuis les niveaux rotationnels initiaux $j = 7, 6, 5, 4, 3, 2$ et 1.

La valeur de la constante rotationnelle de OH⁺ est relativement grande ($16,794 \text{ cm}^{-1}$) [10]. Par conséquent, une base composée de 13 niveaux rotationnels, pour chacun des 20 niveaux vibrationnels, s'est avérée suffisante pour obtenir une convergence des sections efficaces au pourcent près. Les tailles de base nécessaire pour obtenir la convergence se sont avérées gigantesques et nous avons dû paralléliser le code Newmat. Le gain en temps de calcul obtenu par une première version Open MP n'étant pas suffisant nous avons finalement mis en place une version MPI parallélisée sur l'énergie.

La distance de propagation maximale est au minimum fixée à 50 Bohr. Pour chaque énergie et pour la distance maximale de propagation la différence de la matrice des vecteurs propres de la matrice S avec une permutation de la matrice unité est évaluée. Si cette déviation relative maximum s'avère plus élevée que 10^{-6} la distance maximale est incrémentée jusqu'à ce que le critère soit atteint. Le point de départ de la propagation est pour sa part situé dans la région classiquement interdite, à 1 Bohr du centre de masse de la diatomique.

Avant d'effectuer les calculs de diffusion il convient de vérifier la qualité des fonctions d'onde vibrationnelles les plus excitées. Celles ci sont calculées numériquement dans une base de 150 exponentielles imaginaires [12]. Il faut ensuite vérifier que la grille de la quadrature Gauss-Hermite [11] beaucoup plus réduite (50 points) utilisée pour calculer les éléments de matrice du potentiel décrit bien les oscillations de ces fonctions. Quelques unes des fonctions vibrationnelles ($v=1, 2, 3$ et 20) ainsi que les points de la quadrature de Gauss Hermite sont représentées dans la figure 4.2 pour le premier niveau rotationnel $j = 1$.

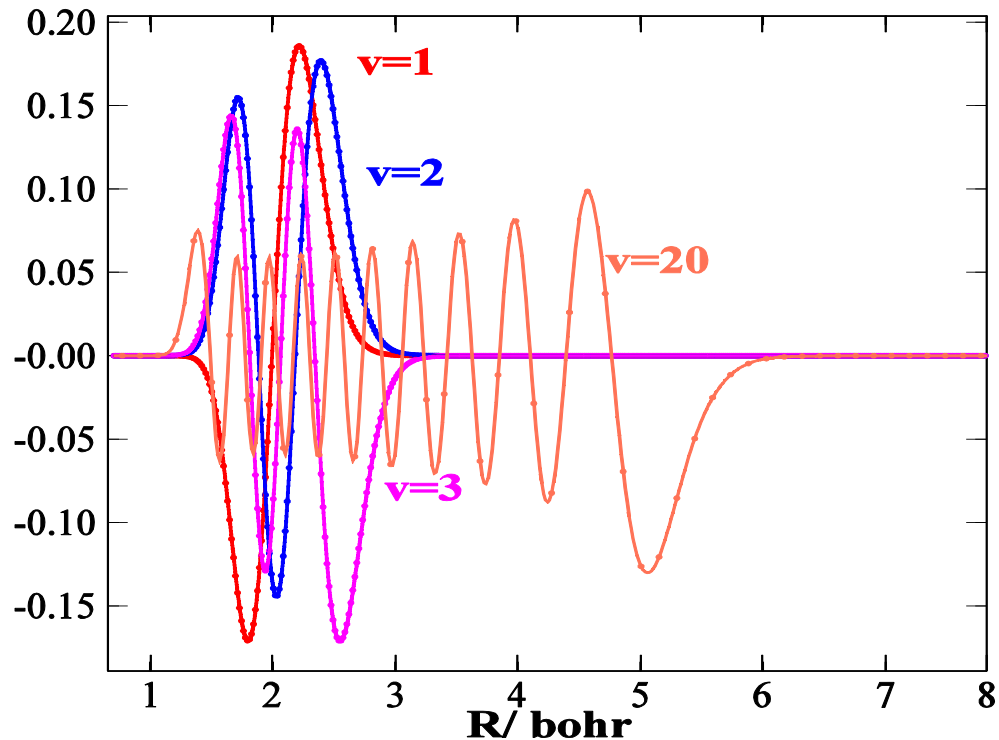


Figure 4.2 : Variation des fonctions vibrationnelles ($\nu=1, 2, 3$ et 20) en fonction de R pour le niveau rotationnel $j=1$. Les valeurs de ces fonctions aux points de la grille de la quadrature Gauss-Hermite sont aussi représentées.

IV-3-2 Section efficace de désexcitation rotationnelle

Nous distinguerons deux types de transitions : les transitions purement élastiques désignées par le couple (ν, j) et les transitions inélastiques (ν', j') avec (ν, j) différent de (ν', j') . Dans toute l'étude qui suit nous resterons sur le niveau vibrationnel fondamental $\nu=0$ de OH^+ .

Les figures 4.3 à 4.9 présentent les sections efficaces élastiques et de désexcitation de OH^+ ($\nu=0, j=1,2,3,4,5,6,7$) en collision avec l'atome d'hydrogène.

Les résultats de l'approche *Langevin* basée sur le potentiel longue portée sont également représentés. Nous voyons tout de suite que les deux types de calculs sont en bon accord. Ceci prouve donc que les collisions sont contrôlées par le potentiel longue portée dans un large domaine d'énergie. La constante rotationnelle de OH^+ étant assez grande les écarts entre niveaux rotationnels successifs sont aussi grands. Cependant comme le potentiel

d'interaction est très fort les niveaux apparaissent fortement couplés comme en témoignent les grandes valeurs des sections efficaces inélastiques qui atteignent presque leur limite Langevin. La très grande profondeur du puits est aussi probablement responsable du fait qu'aucune règle de préférence pour les transitions rotationnelles n'apparaisse sur ces figures. Au contraire les sections efficaces décroissent régulièrement quand $\Delta j = j' - j$ augmente.

Le profil des différentes courbes est par ailleurs typique :

Régime de Wigner (presque entre 10^{-3} et 10^{-1} cm⁻¹) est observé à la limite des énergies de collision nulles et découle des propriétés analytiques des fonctions d'ondes de diffusion. Dans ce domaine d'énergie, la longueur d'onde de Broglie associée au mouvement relatif devient très grande devant le domaine de variation radiale de longue portée du potentiel. En d'autres termes, la dépendance en énergie des sections efficaces de collision est affranchie de la dépendance radiale de la longue portée du potentiel et devient universelle.

Wigner montra qu'à basse température, les sections efficaces se comportent de manière tout à fait particulière. Il démontra que les sections efficaces élastiques sont constantes, tandis que les sections efficaces inélastiques sont inversement proportionnelles à la racine carrée de E.

Région des oscillations situés entre $10^{-1} - 10^3$.

La première chose que nous constatons est que pour tout le domaine d'énergie de collision représenté, les sections efficaces les plus grandes correspondent comme il se doit aux transitions purement élastiques. Ensuite, et toujours quelle que soit l'énergie de collision mise en jeu, viennent les transitions inélastiques.

Les oscillations visibles sur ces figures sont la signature de résonances de forme et de Feshbach supportées par le potentiel d'interaction. Ces résonances sont en général observées pour des énergies de collision inférieures ou égales à la profondeur du puits. Celle-ci est telle pour ce système qu'elles couvrent tout le domaine d'énergie représenté

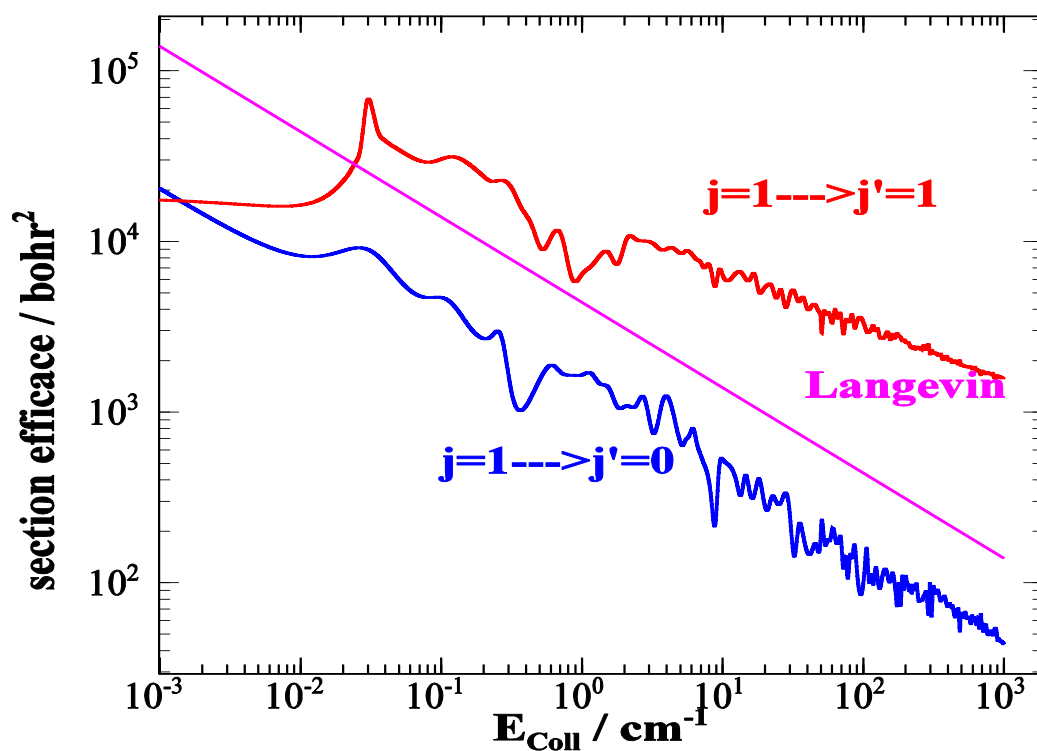


Figure 4.3 : Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH^+ ($\nu=0$, $j=1$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).

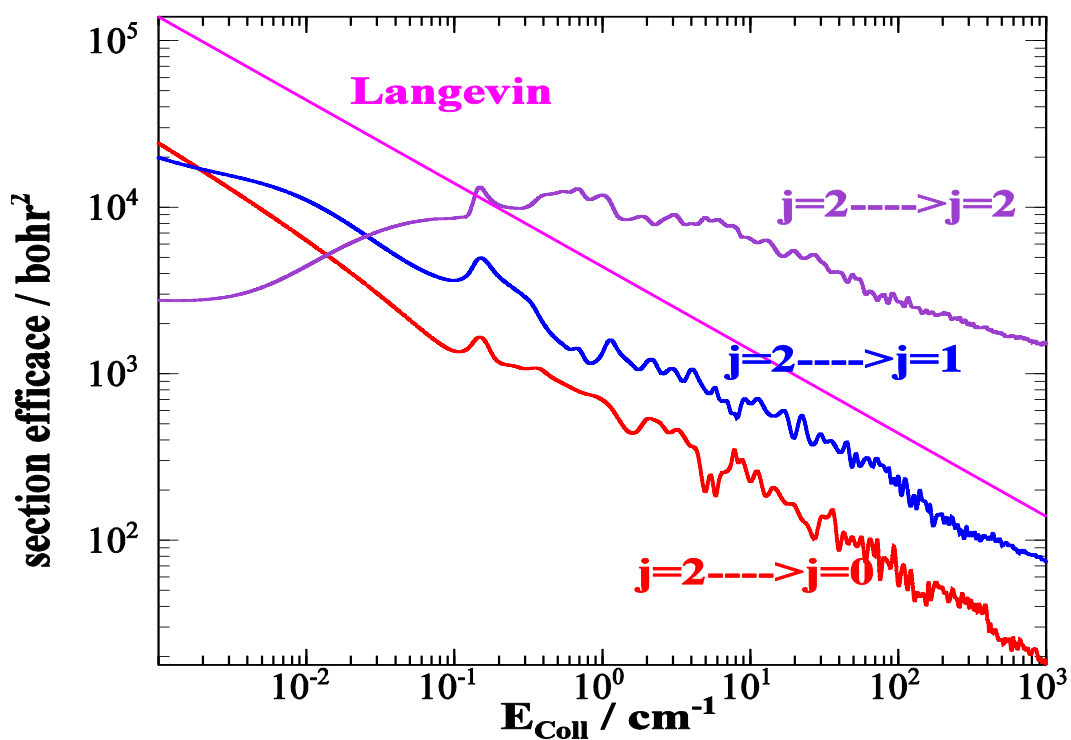


Figure 4.4 : Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH^+ ($\nu=0$, $j=2$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).

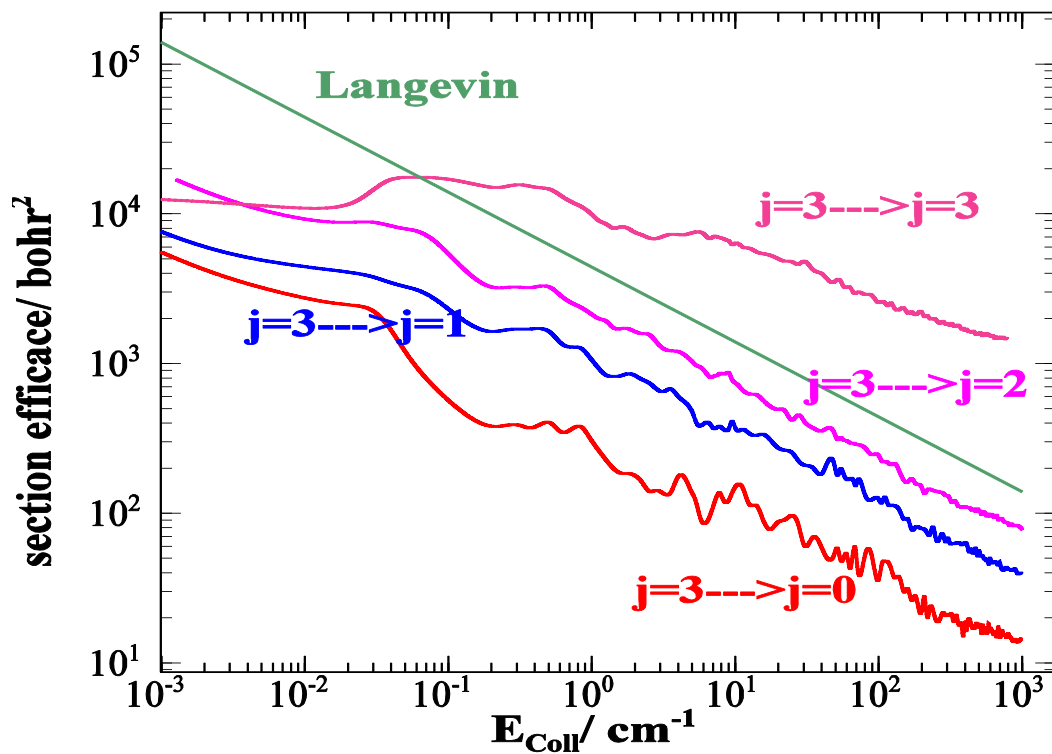


Figure 4.5 : Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH⁺ (ν=0, j=3) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm⁻¹).

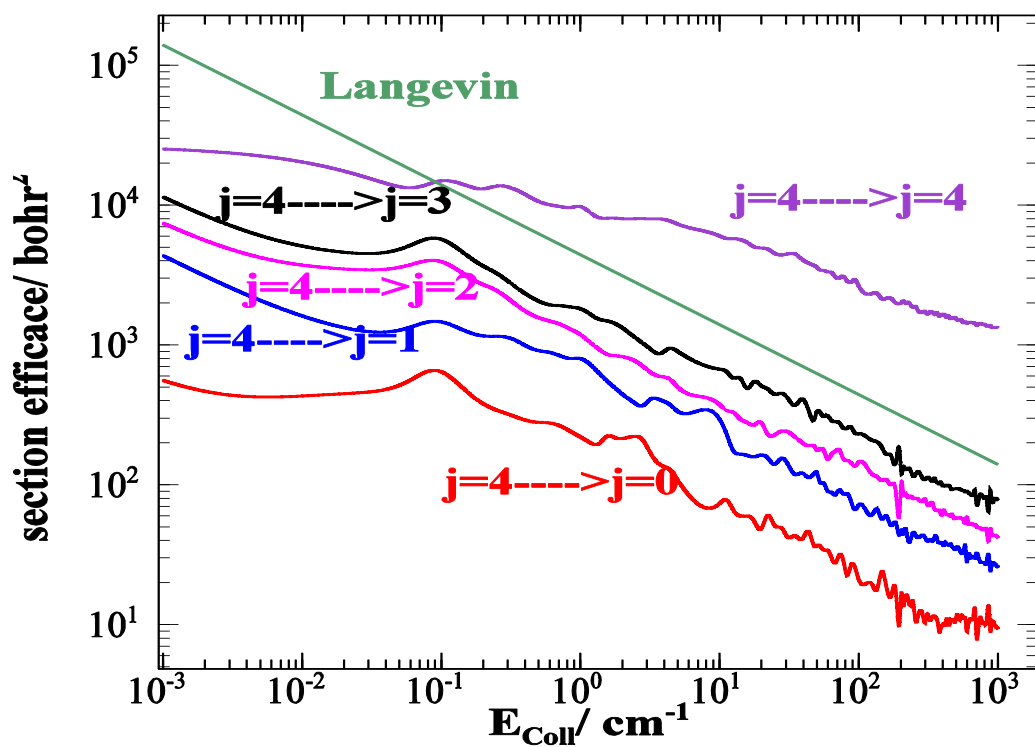


Figure 4.6 : Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH⁺ (ν=0, j=4) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm⁻¹).

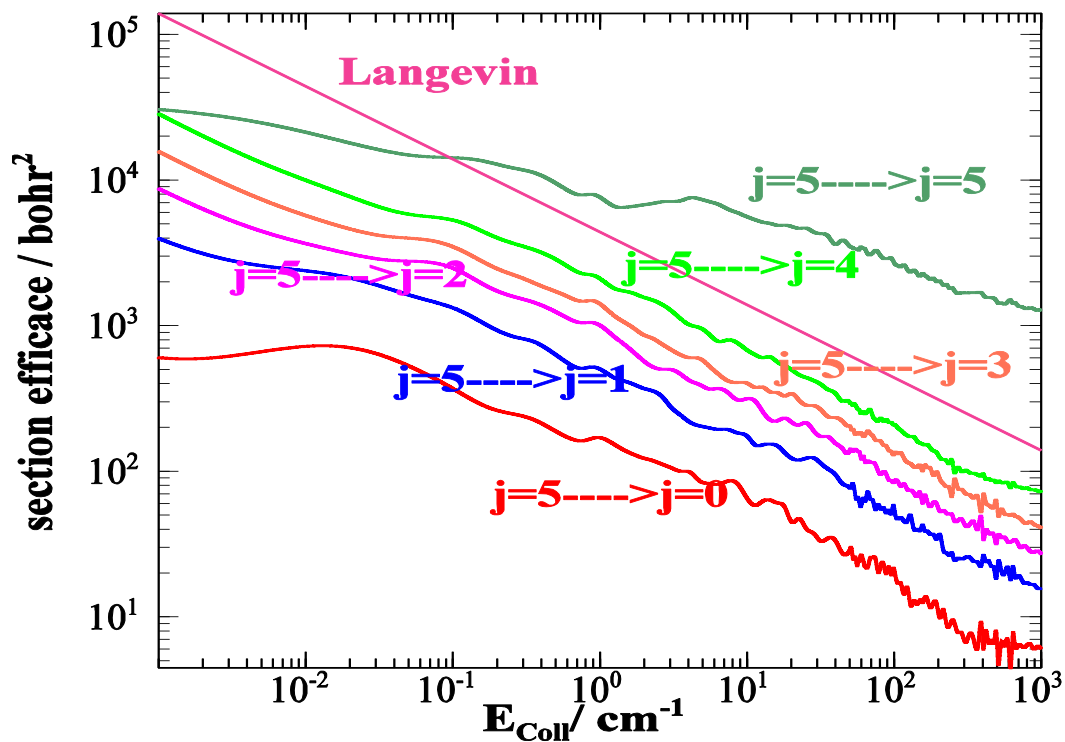


Figure 4.7 : Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH^+ ($\nu=0$, $j=5$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).

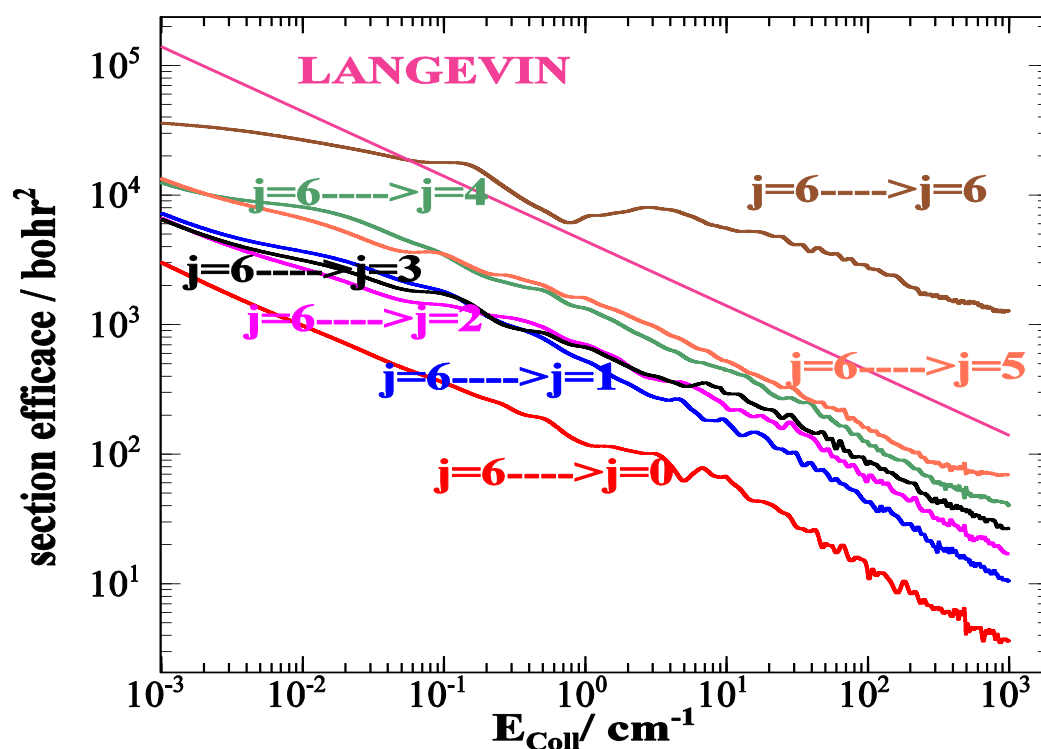


Figure 4.8 : Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH^+ ($\nu=0$, $j=6$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).

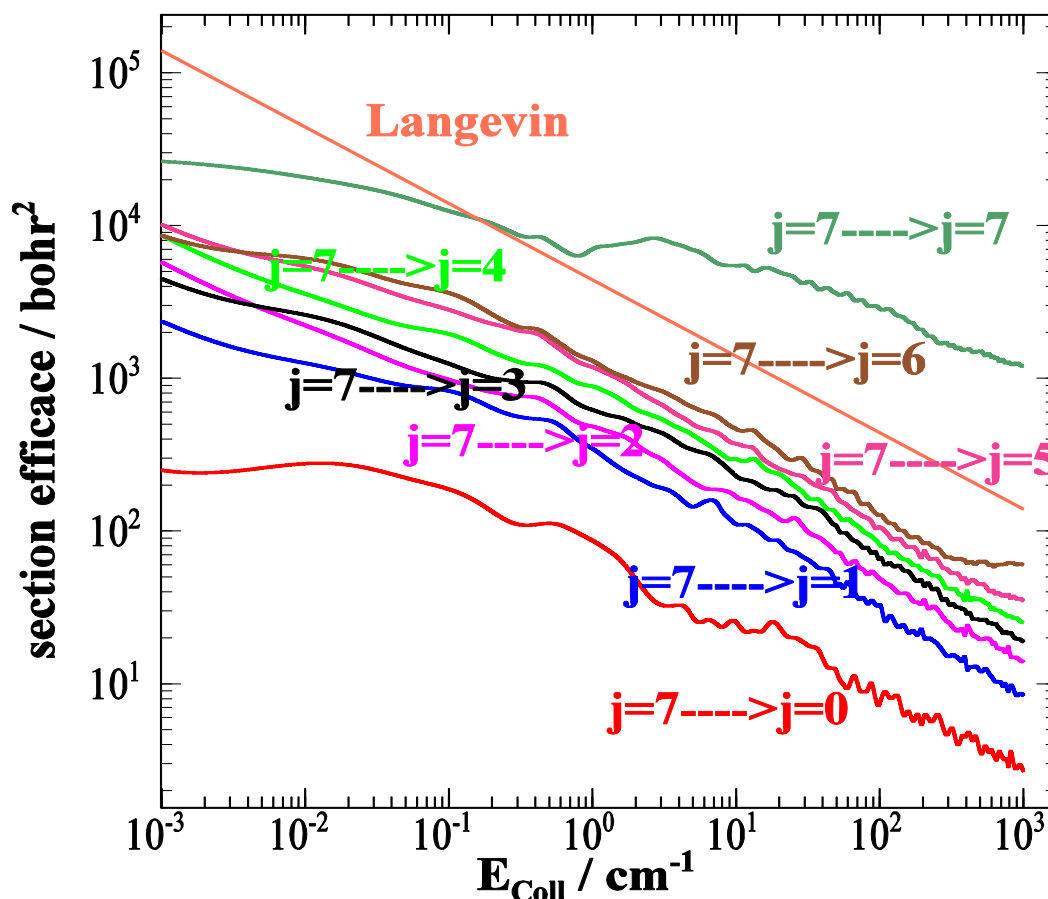


Figure 4.9 : Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH⁺ ($\nu=0, j=7$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).

IV-3-3 Taux de collision

Comme nous l'avons vu, les taux de collision sont calculés en intégrant les sections efficaces sur une distribution de vitesses de Maxwell-Boltzmann. Les sections efficaces calculées dans le paragraphe précédent ont permis de déterminer des taux de collisions pour des températures comprises entre 10 à 200 K. Ces taux peuvent servir aux astronomes pour une comparaison directe avec les observations, ce qui permet l'interprétation des phénomènes astrophysiques.

Les figures 4.10 à 4.16 présentent les taux d'excitation ou de désexcitation rotationnelle de OH⁺ ($\nu=0, j=1, 2, 3, 4, 5, 6$ et 7) en collision avec H en fonction de la température. Les résultats de l'approche Langevin sont toujours représentés. Dans le modèle de Langevin, la dépendance des sections efficaces en fonction de l'énergie est comme pour le régime de

Wigner en $E^{-\frac{1}{2}}$, ce qui donne un taux de collision $K_L = 2.35 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ S}^{-1}$ indépendant de la température. Les résultats des calculs des taux de désexcitation sont rassemblés dans l'annexe (voir tableau 3).

Les taux de collision pour les transitions élastiques augmentent quand la température augmente tandis que les taux de collision pour les transitions inélastique diminuent. Comme pour les sections efficaces les taux inélastiques diminuent quand Δj augmente. Les taux d'excitation ont été obtenus, quant à eux, grâce à la relation (4.19) détaillée au paragraphe IV.2.3.

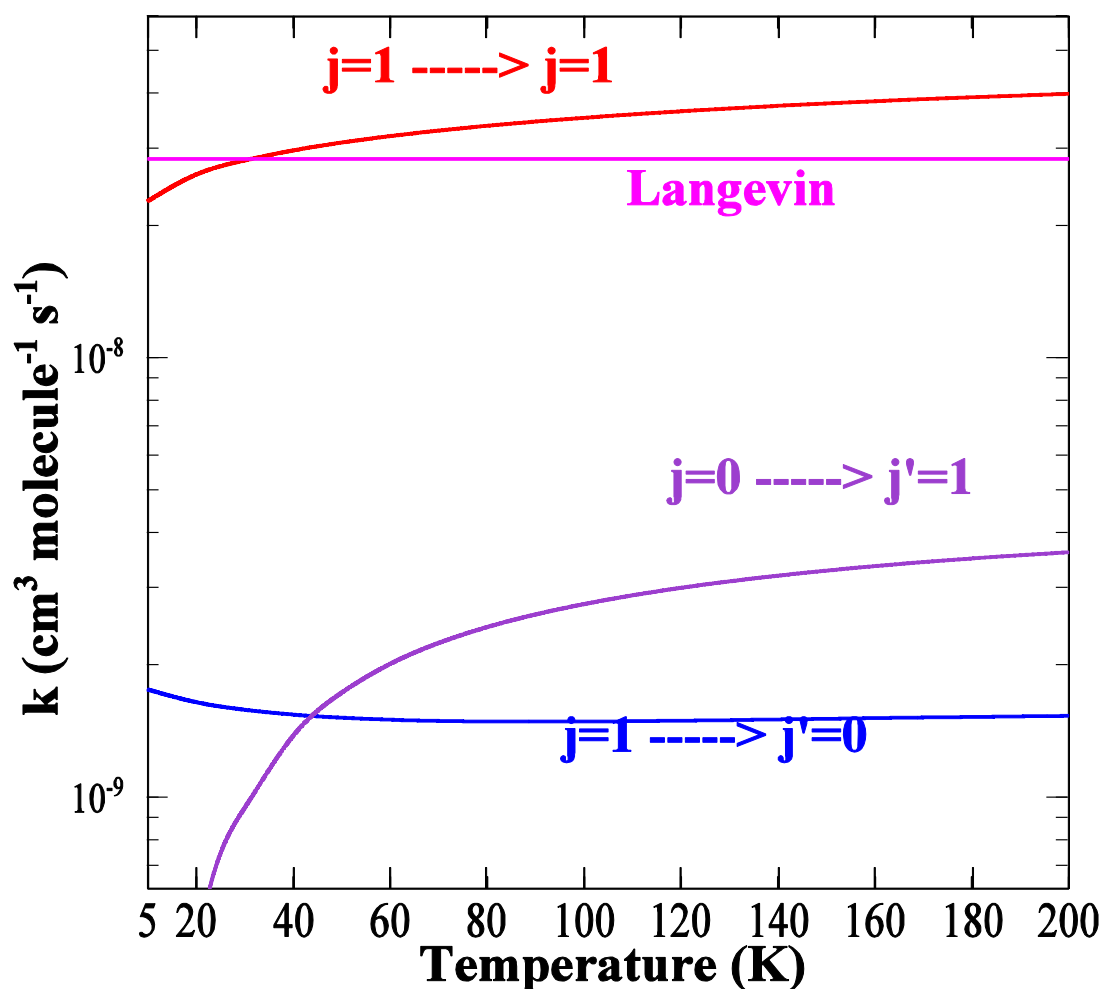


Figure 4.10 : Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH⁺ ($v=0, j=1$) en collision avec H en fonction de la température. Les taux d'excitation sont également représentés.

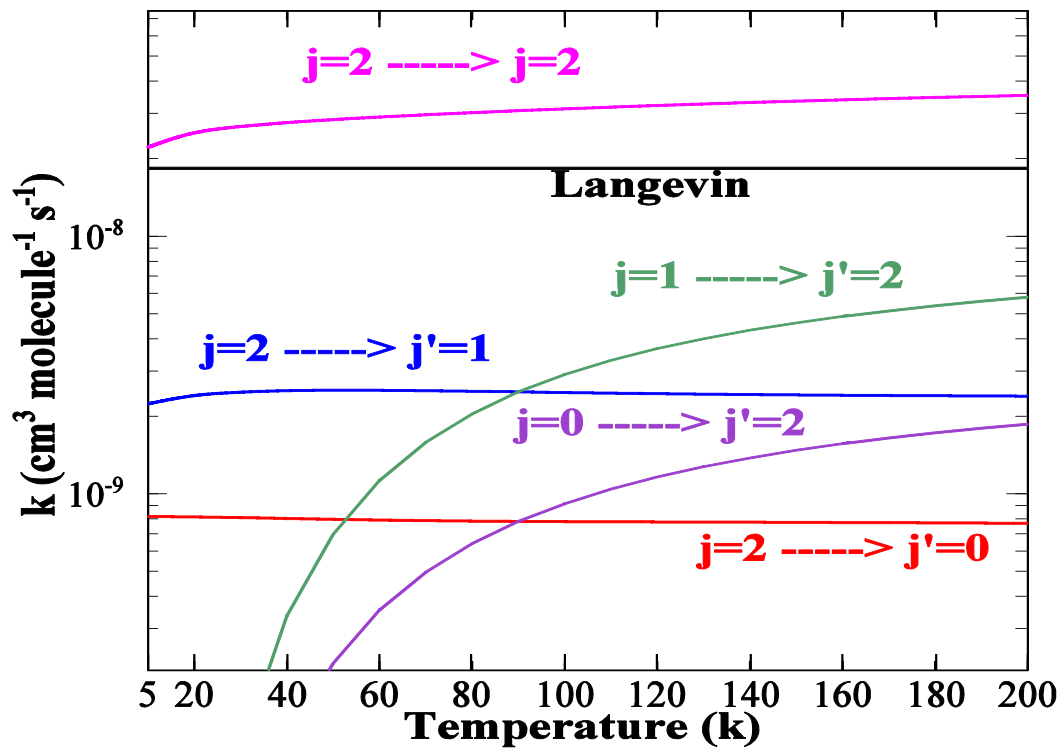


Figure 4.11 : Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH⁺ ($v=0, j=2$) en collision avec H en fonction de la température. Les taux d'excitation sont également représentés.

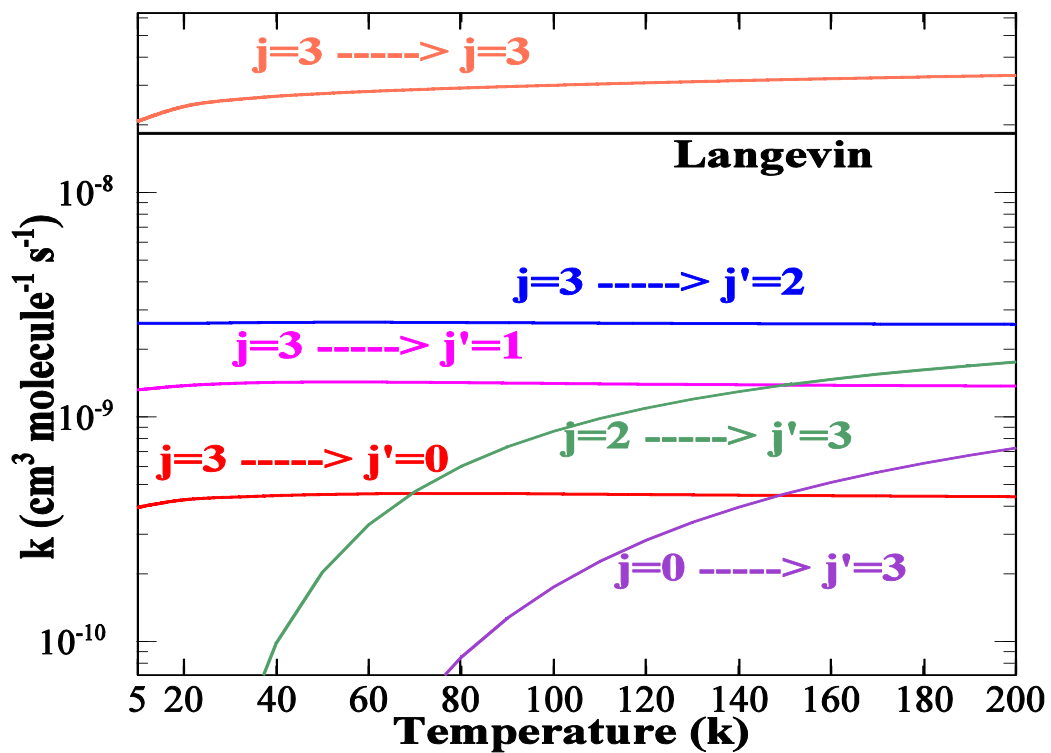


Figure 4.12 : Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH⁺ ($v=0, j=3$) en collision avec H en fonction de la température. Les taux d'excitation sont également représentés.

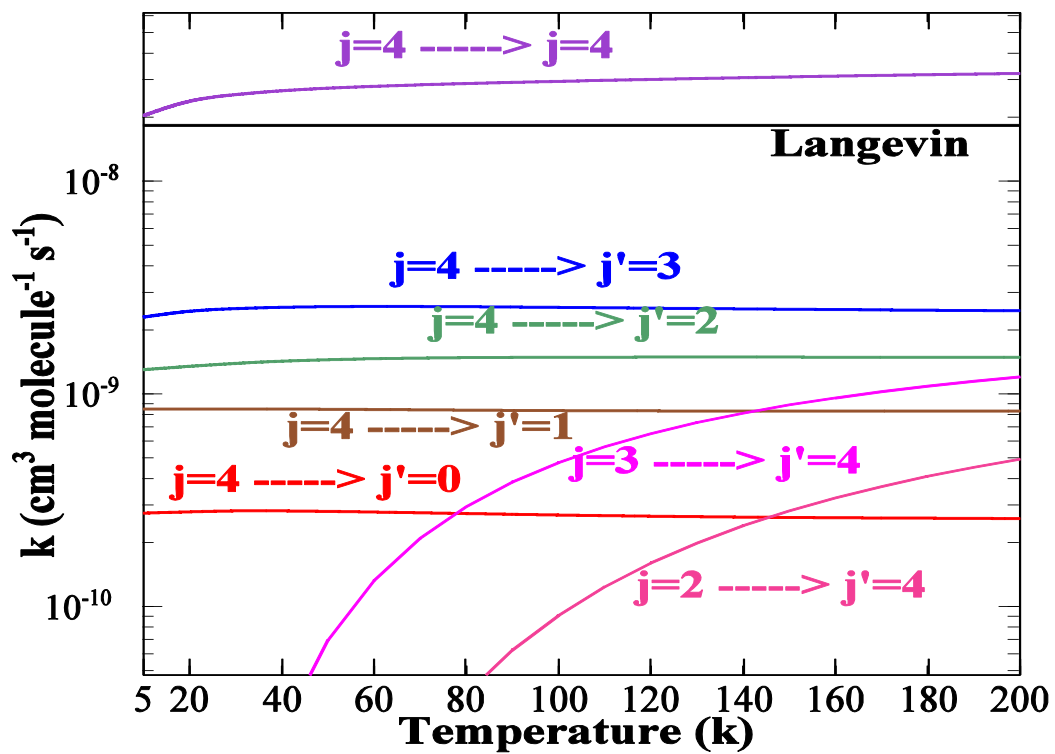


Figure 4.13 : Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH^+ ($v=0, j=4$) en collision avec H en fonction de la température. . Les taux d'excitation sont également représentés.

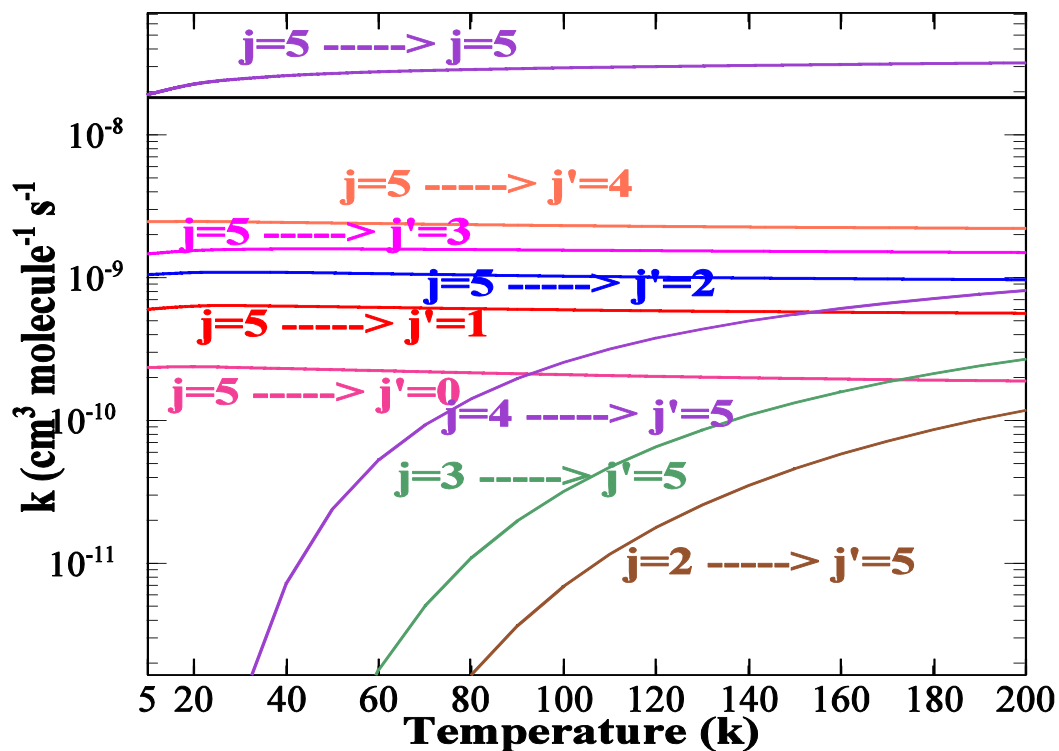


Figure 4.14 : Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH^+ ($v=0, j=5$) en collision avec H en fonction de la température. . Les taux d'excitation sont également représentés.

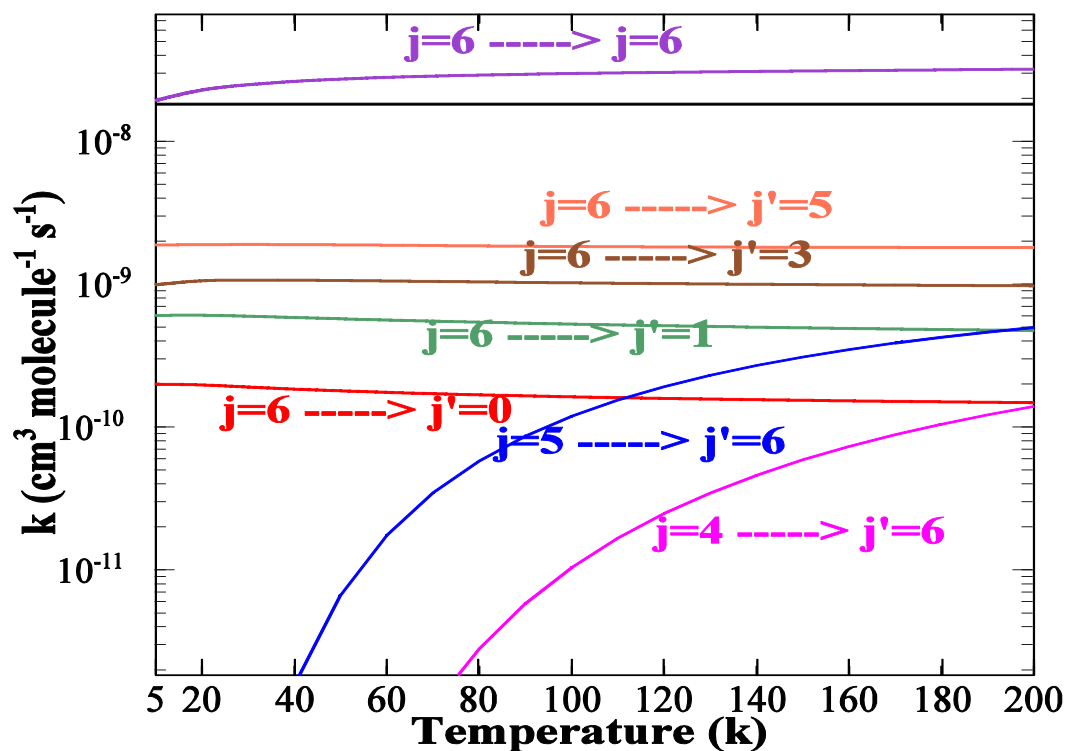


Figure 4.15 : Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH⁺ ($v=0, j=6$) en collision avec H en fonction de la température. . Les taux d'excitation sont également représentés.

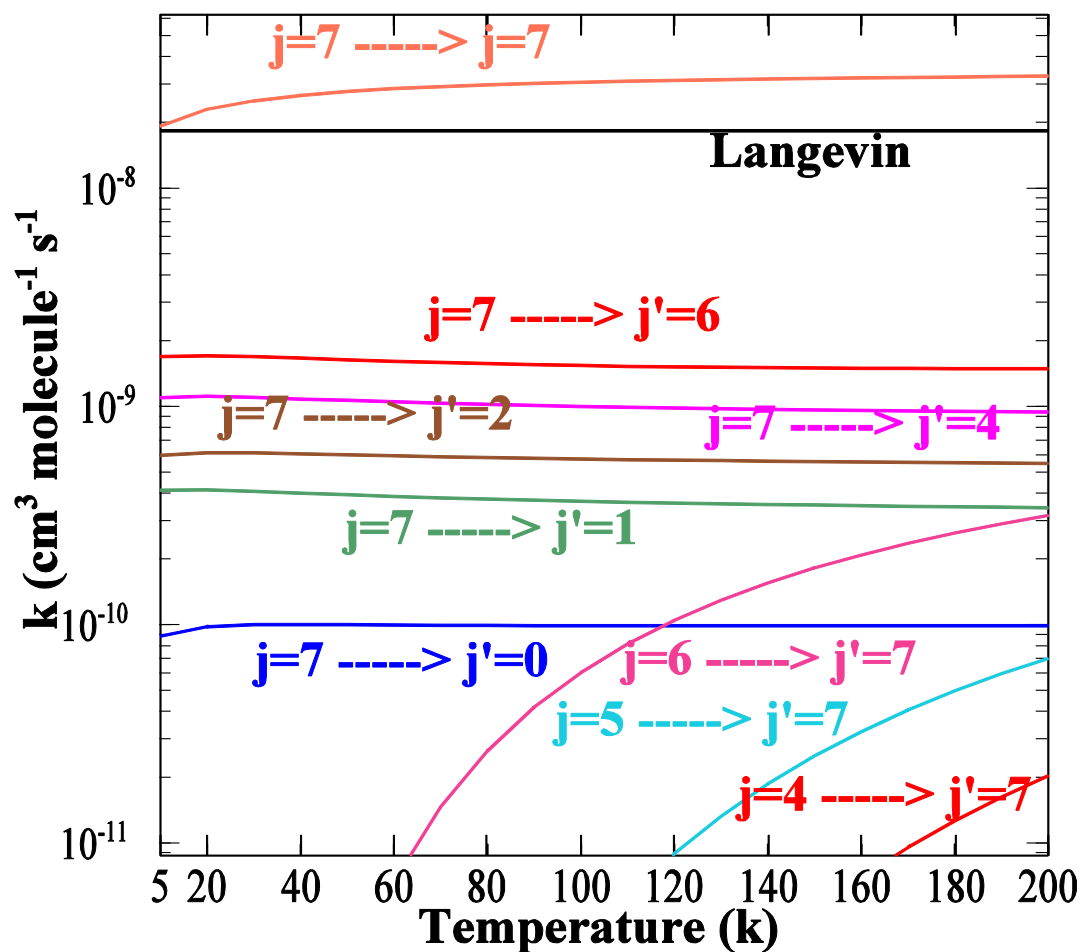


Figure 4.16 : Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH⁺ ($v=0, j=7$) en collision avec H en fonction de la température. Les taux d'excitation sont également représentés.

IV-4 Surface quadruplet

IV-4-1 Paramètre de calcul

Les calculs Close Coupling ont été réalisés pour des énergies de collision variant de 10^{-3} à 1000 cm^{-1} . La convergence des sections efficaces, en fonction du moment angulaire total J , a été vérifiée pour chaque valeur de l'énergie cinétique. La valeur maximale du moment angulaire total utilisée pour les calculs a atteint la valeur $J = 46$.

Les transitions de désexcitation rotationnelle de OH⁺ ont été calculées depuis les niveaux rotationnel initiaux $j = 7, 6, 5, 4, 3, 2$ et 1.

La valeur de la constante rotationnelle de OH⁺ étant comme nous l'avons déjà mentionné relativement grande ($16,794 \text{ cm}^{-1}$) [10], et le potentiel beaucoup moins profond que pour la surface doublet ($D_e = -5.522 \text{ eV}$), une base composée de 13 niveaux rotationnels, pour chacun des niveaux vibrationnels $\nu=0$ et $\nu=1$, s'est avérée suffisante pour obtenir une convergence des sections efficaces au pourcentage près.

La distance de propagation maximum minimale a de nouveau été fixée à 50 Bohr. Le point de départ de la propagation est situé dans la région classiquement interdite, à 1 Bohr du centre de masse de la diatomique.

IV-4-2 Section efficace de désexcitation rotationnelle

Nous présentons dans les figure 4.18 à 4.22, les sections efficaces élastiques et de désexcitation de OH⁺ ($\nu=0$, $j=1,2,3,4,5,6,7$) en collision avec l'atome d'hydrogène pour une gamme d'énergie allant de 10^{-3} à 10^3 cm^{-1} . Nous constatons que les sections efficaces sont de nouveau très proches de la limite Langevin et que la décroissance des sections efficaces inélastiques quand Δj augmente est à nouveau monotone.

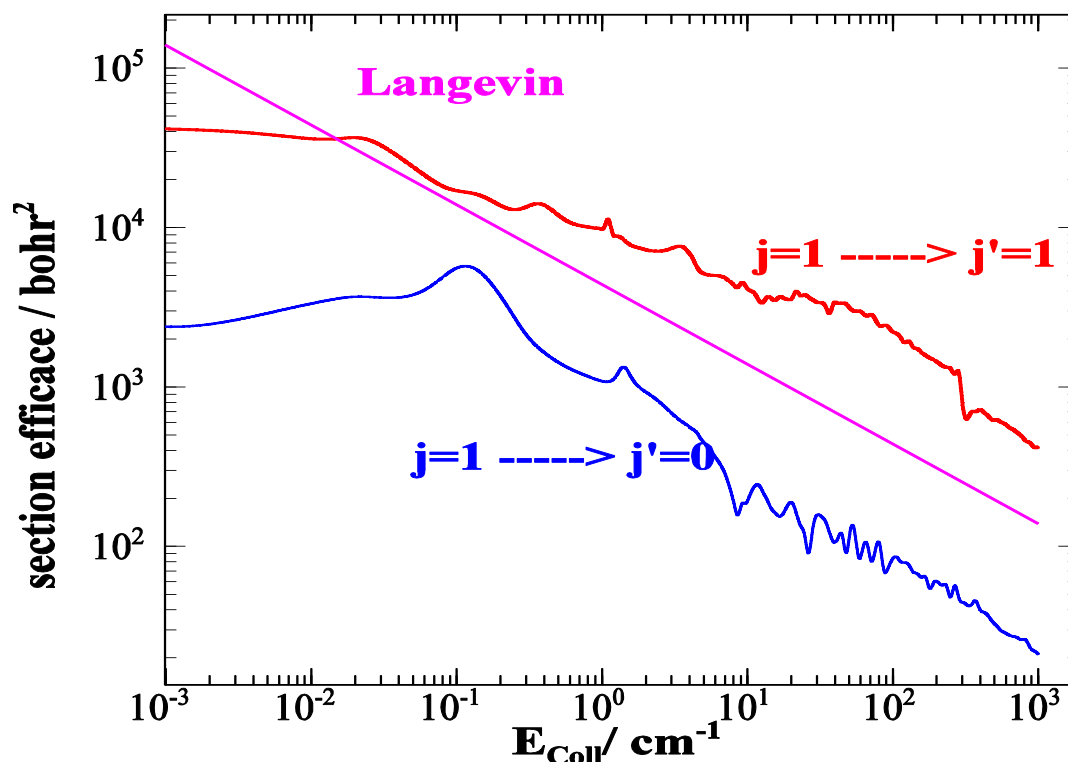


Figure 4.18 : Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH⁺ ($\nu=0$, $j=1$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).

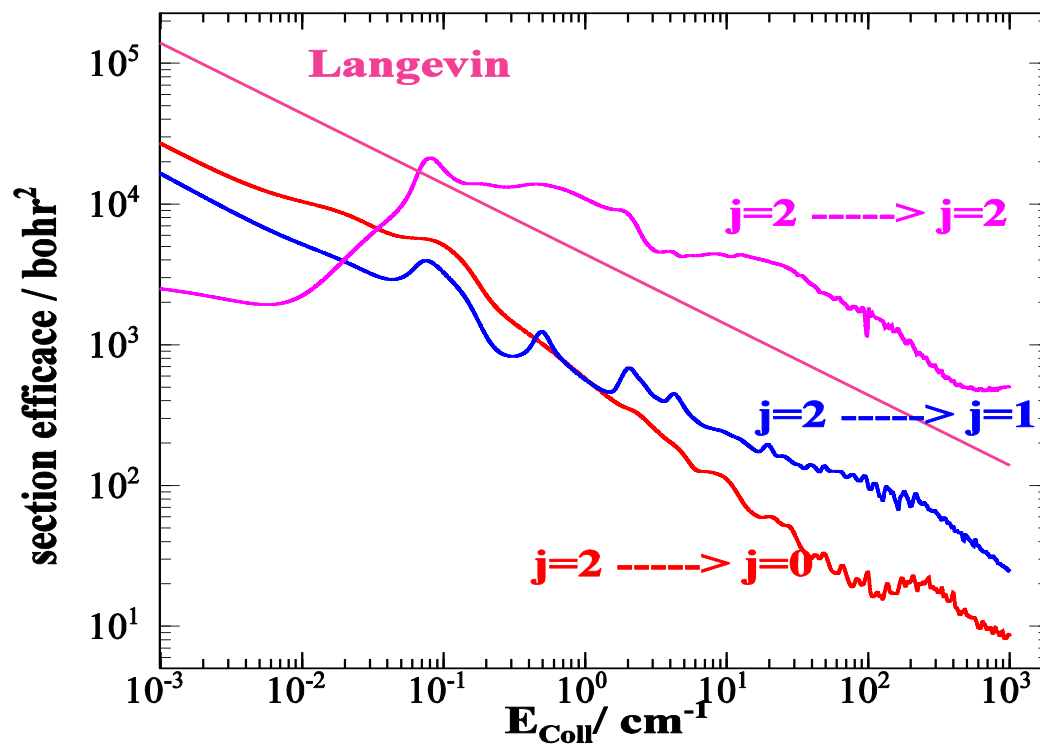


Figure 4.19 : Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH^+ ($\nu=0, j=2$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).

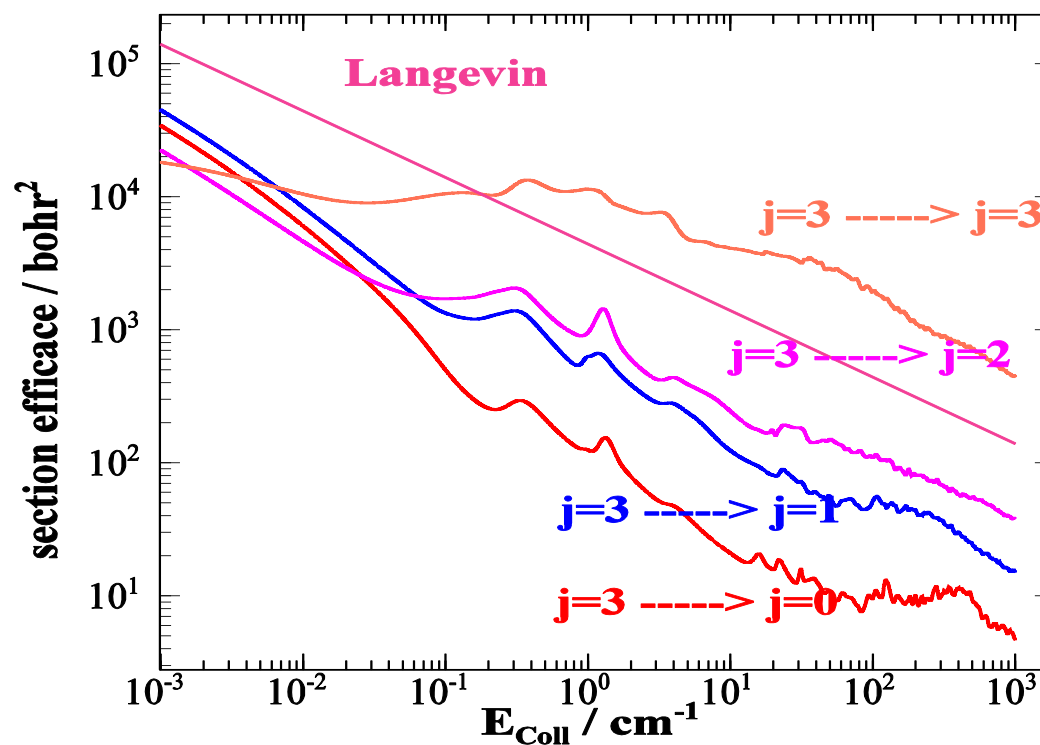


Figure 4.20 : Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH^+ ($\nu=0, j=3$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).

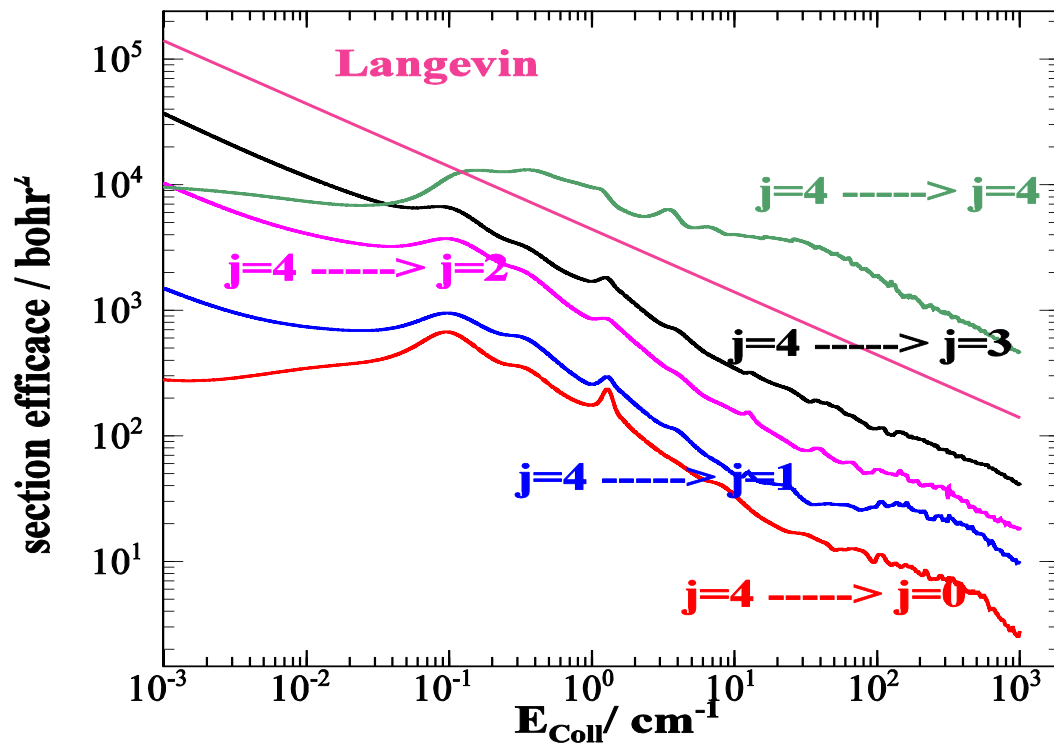


Figure 4.21 : Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH⁺ ($\nu=0, j=4$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).

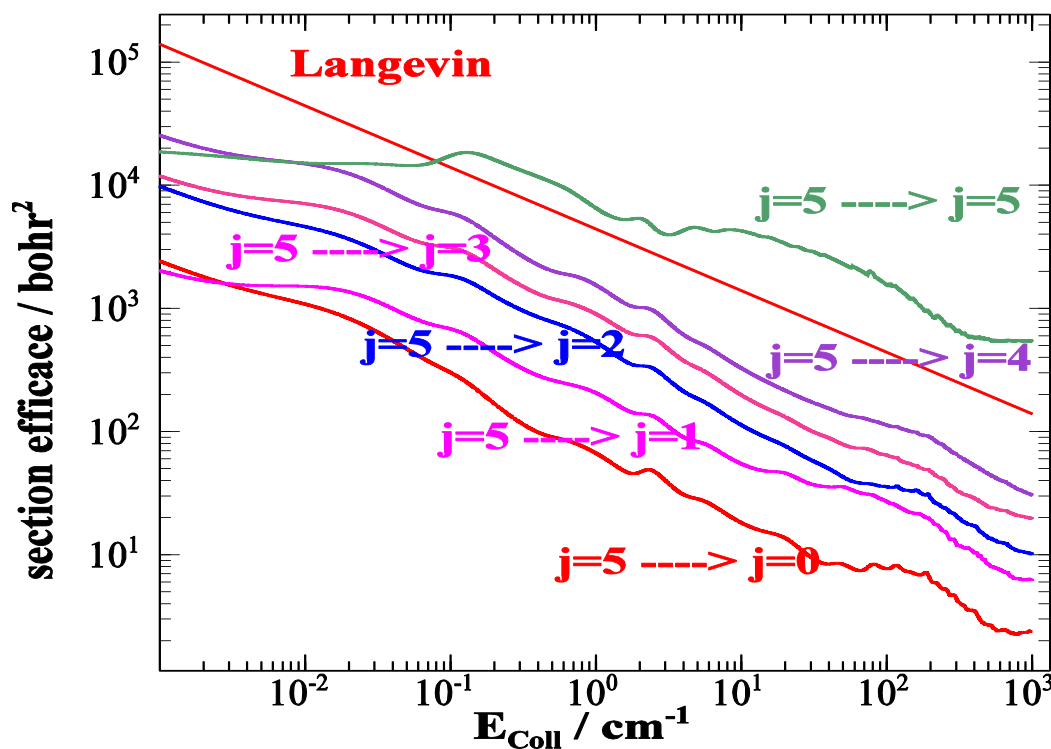


Figure 4.21 : Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH⁺ ($\nu=0, j=5$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).

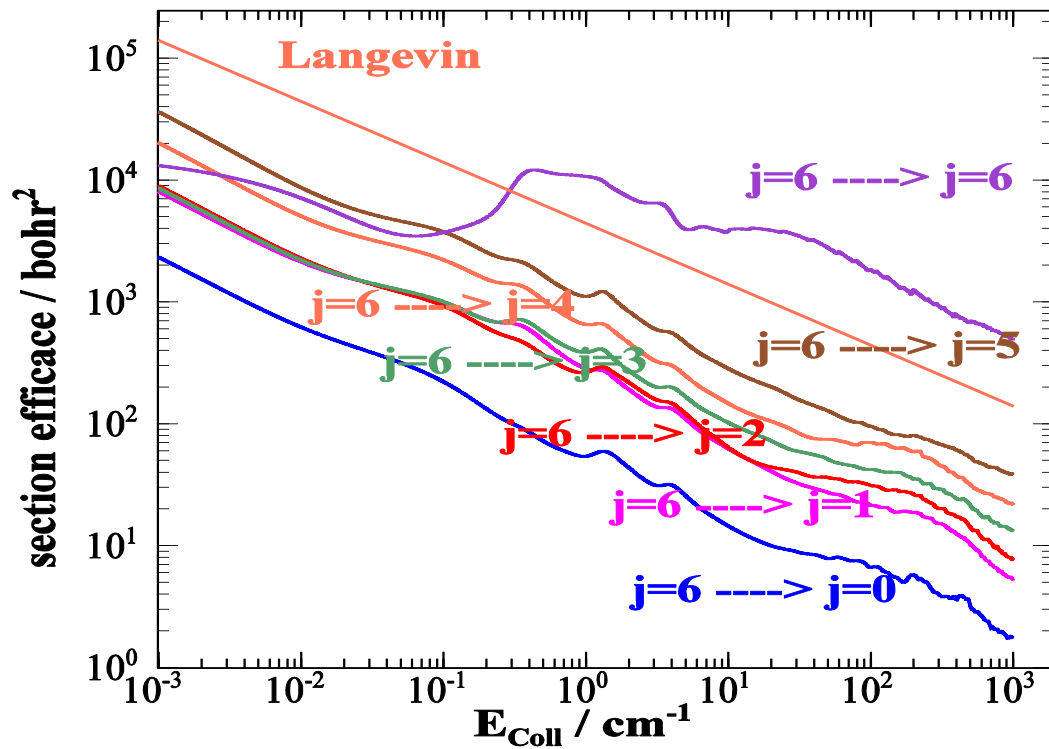


Figure 4.21 : Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH⁺ ($\nu=0, j=6$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).

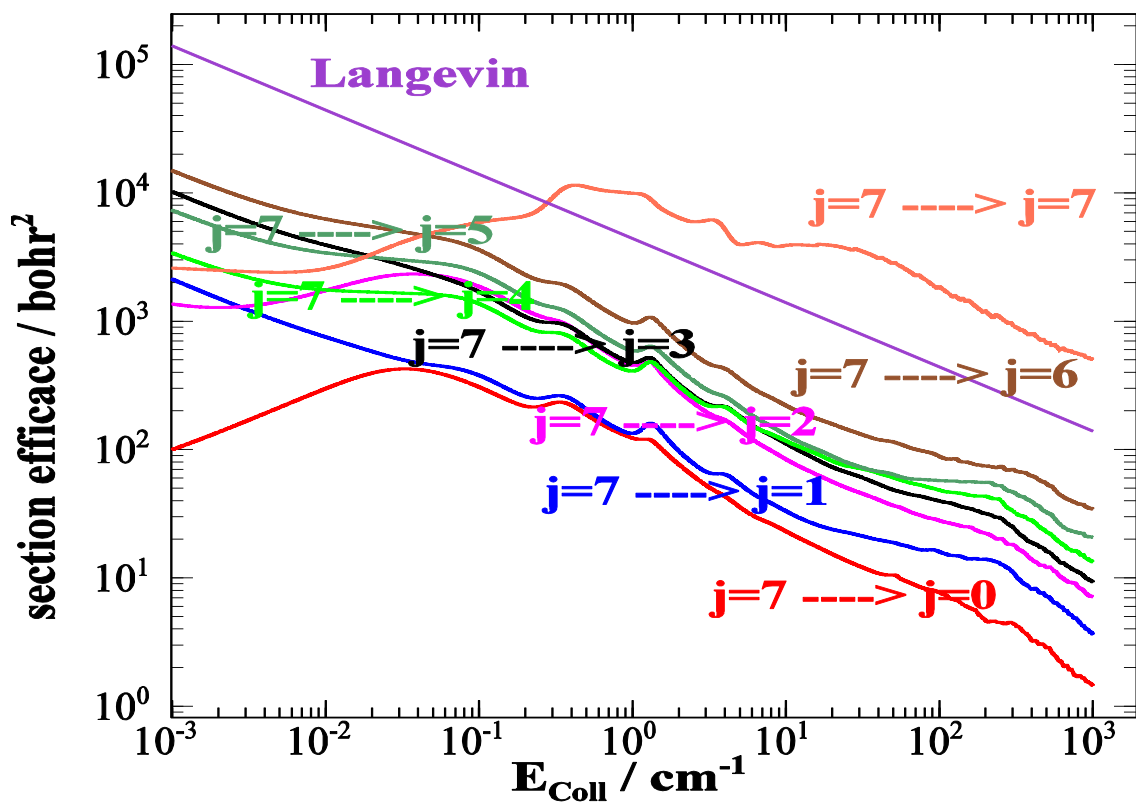


Figure 4.22 : Sections efficaces élastiques et de désexcitations de OH⁺ ($\nu=0, j=7$) en collision avec H en fonction de l'énergie de collision (en cm^{-1}).

IV-4-3 Taux de collision

Les figures 4.23 à 4.29 présentent les taux d'excitation ou de désexcitation rotationnelle en fonction de la température, dans le domaine [10K-200K] sur la surface quadruplet. Ces taux sont en moyenne deux à trois fois plus faibles que leurs correspondants sur la surface doublet et ce dans pratiquement tout le domaine de température considéré. Cette différence montre que la longue portée du potentiel qui est la même sur les deux surfaces ne décide pas de tout et que le puits joue un rôle important pour ce système. Les résultats des calculs des taux de désexcitation sont rassemblés dans l'annexe (voir tableau 4).

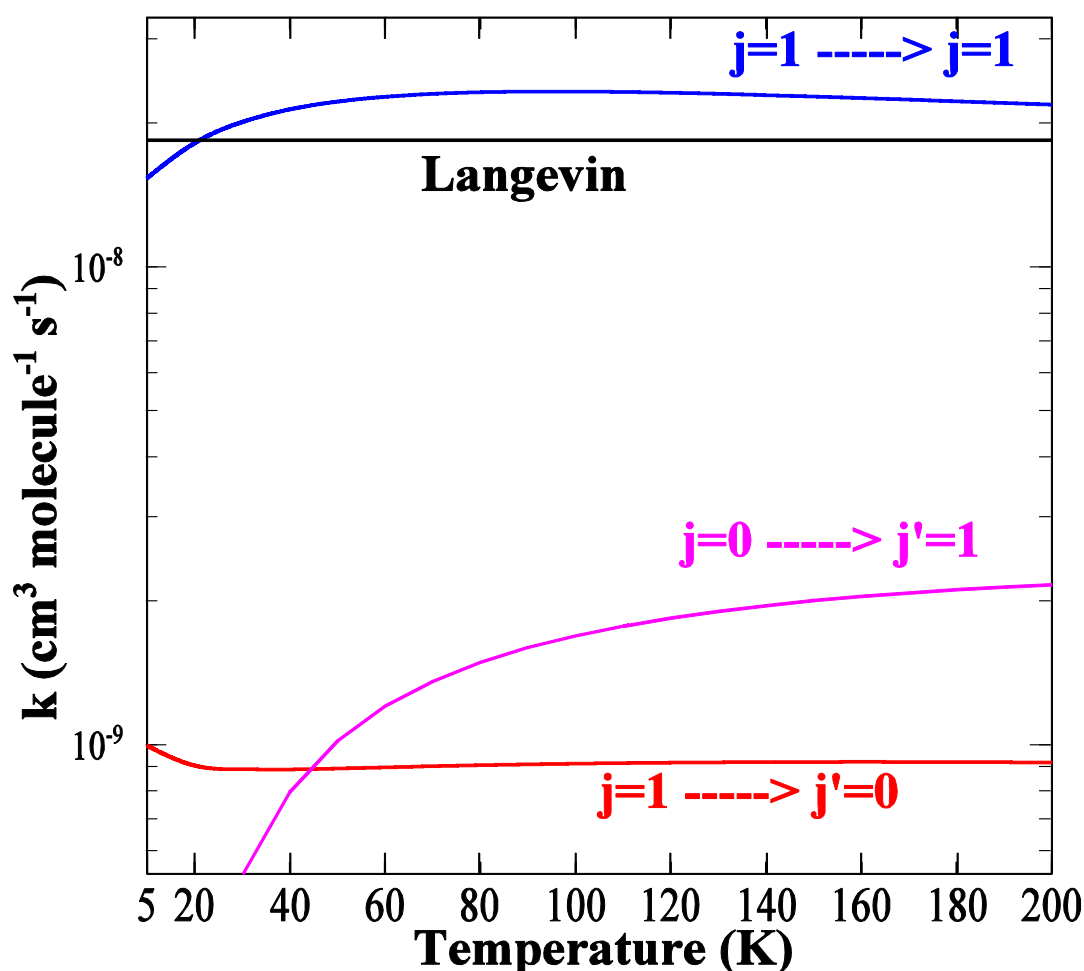


Figure 4.23 : Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH^+ ($v=0, j=1$) en collision avec H en fonction de la température. Les taux d'excitation sont également représentés.

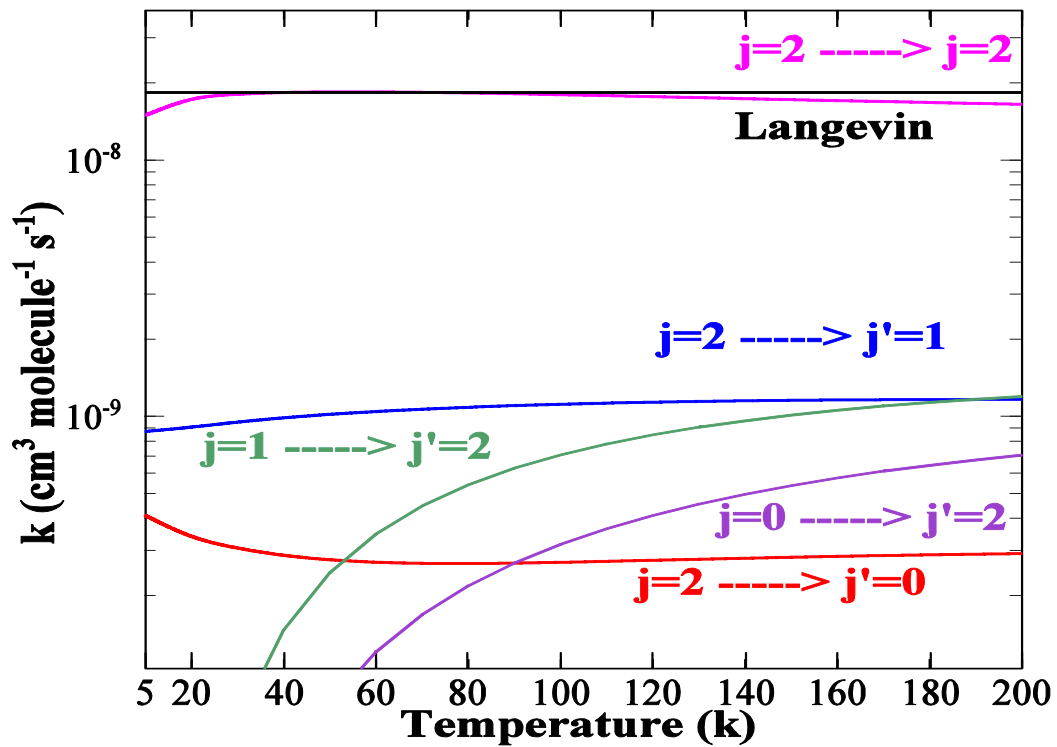


Figure 4.24 : Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH^+ ($v=0, j=2$) en collision avec H en fonction de la température. Les taux d'excitation sont également représentés.

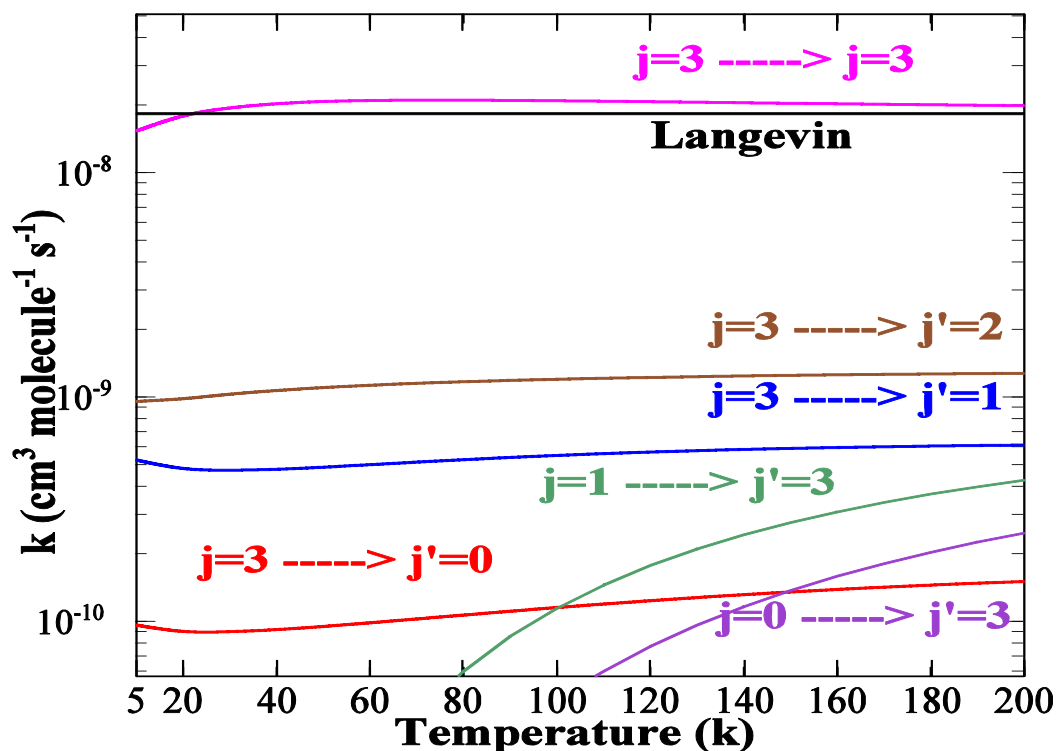


Figure 4.25 : Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH^+ ($v=0, j=3$) en collision avec H en fonction de la température. Les taux d'excitation sont également représentés.

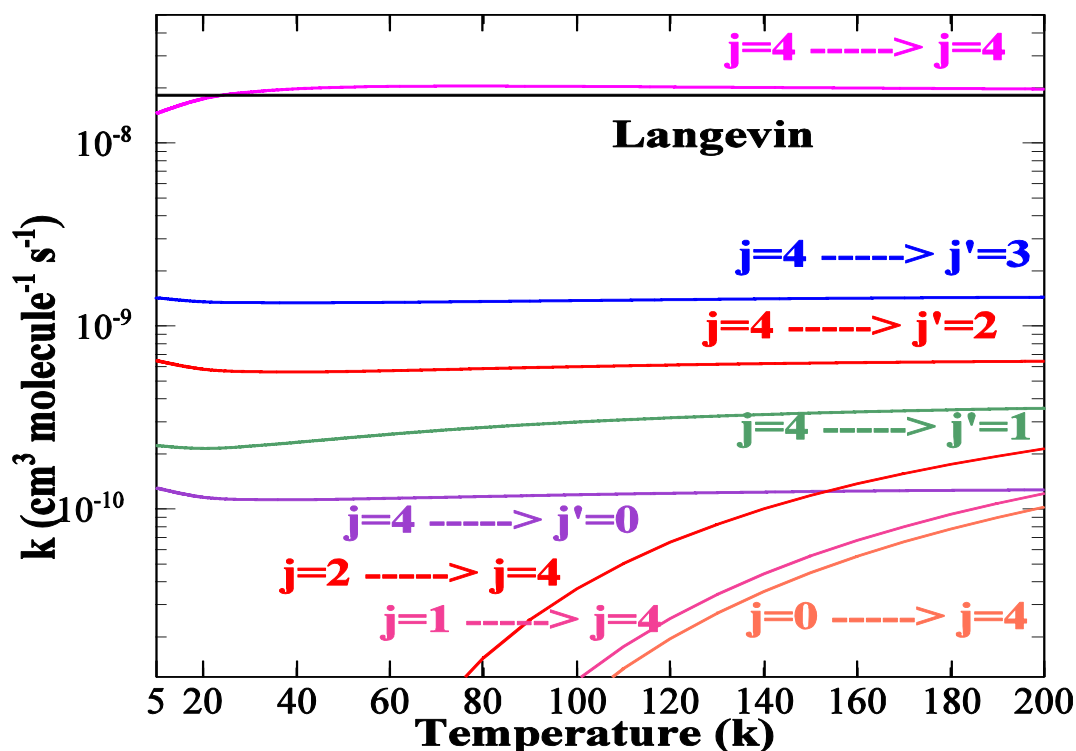


Figure 4.26 : Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH⁺ ($v=0, j=4$) en collision avec H en fonction de la température. Les taux d'excitation sont également représentés.

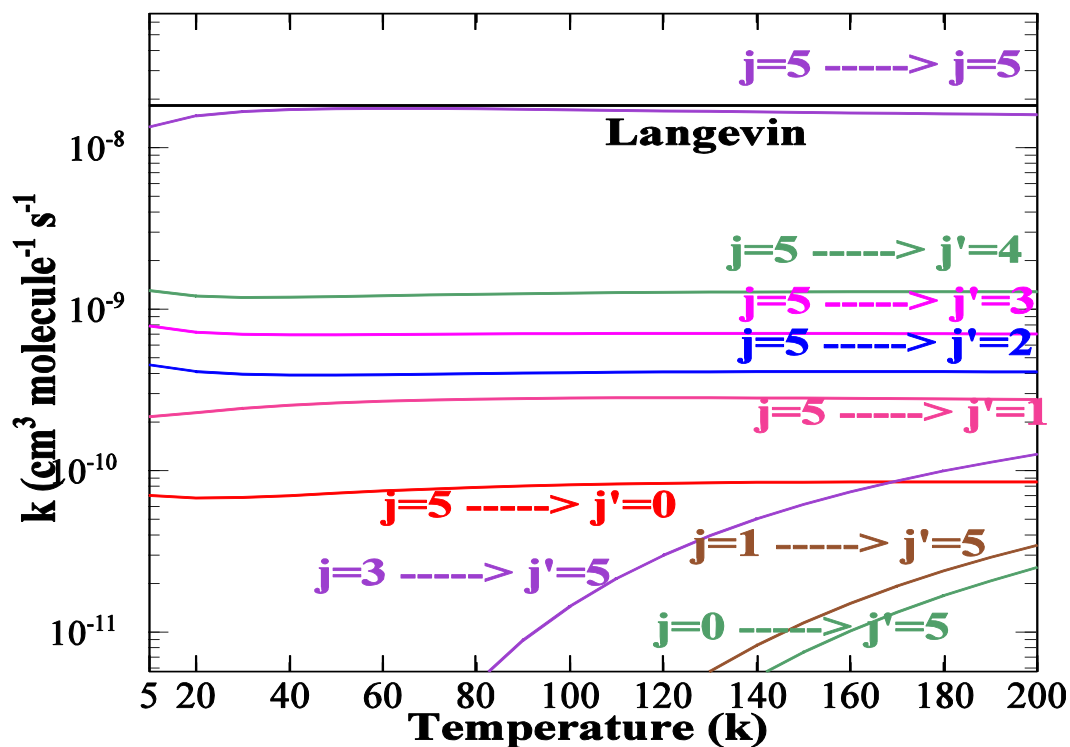


Figure 4.27 : Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH⁺ ($v=0, j=5$) en collision avec H en fonction de la température. Les taux d'excitation sont également représentés.

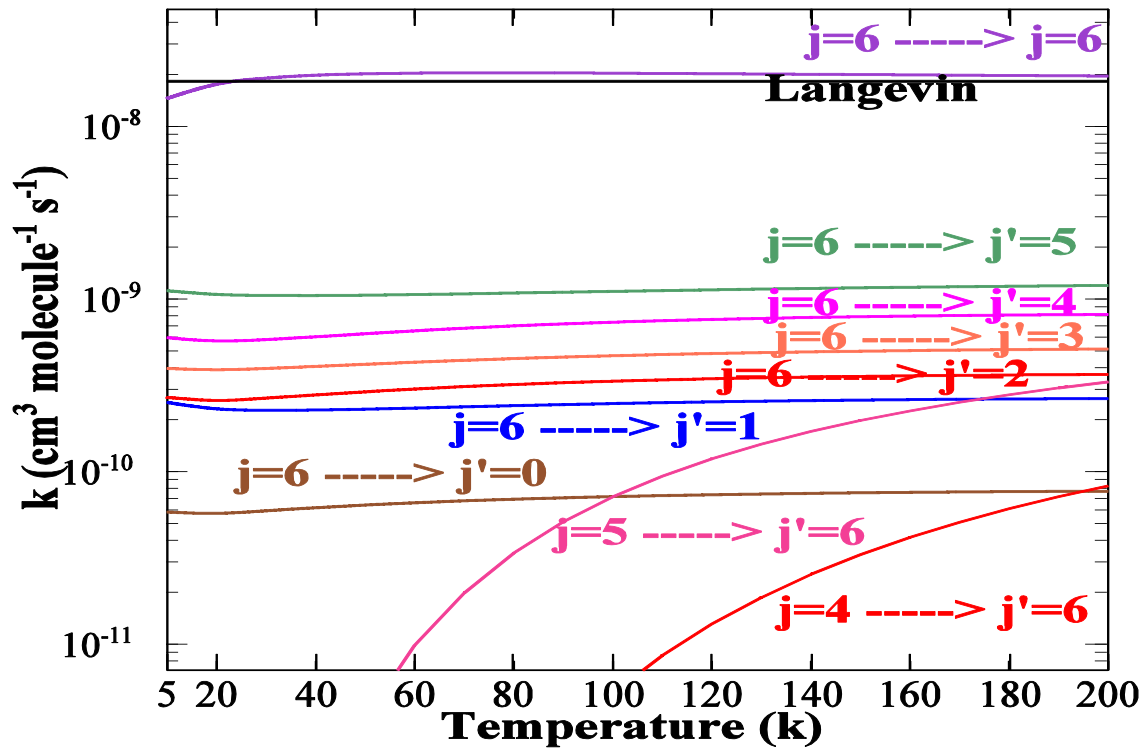


Figure 4.28 : Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH⁺ ($v=0, j=6$) en collision avec H en fonction de la température. Les taux d'excitation sont également représentés.

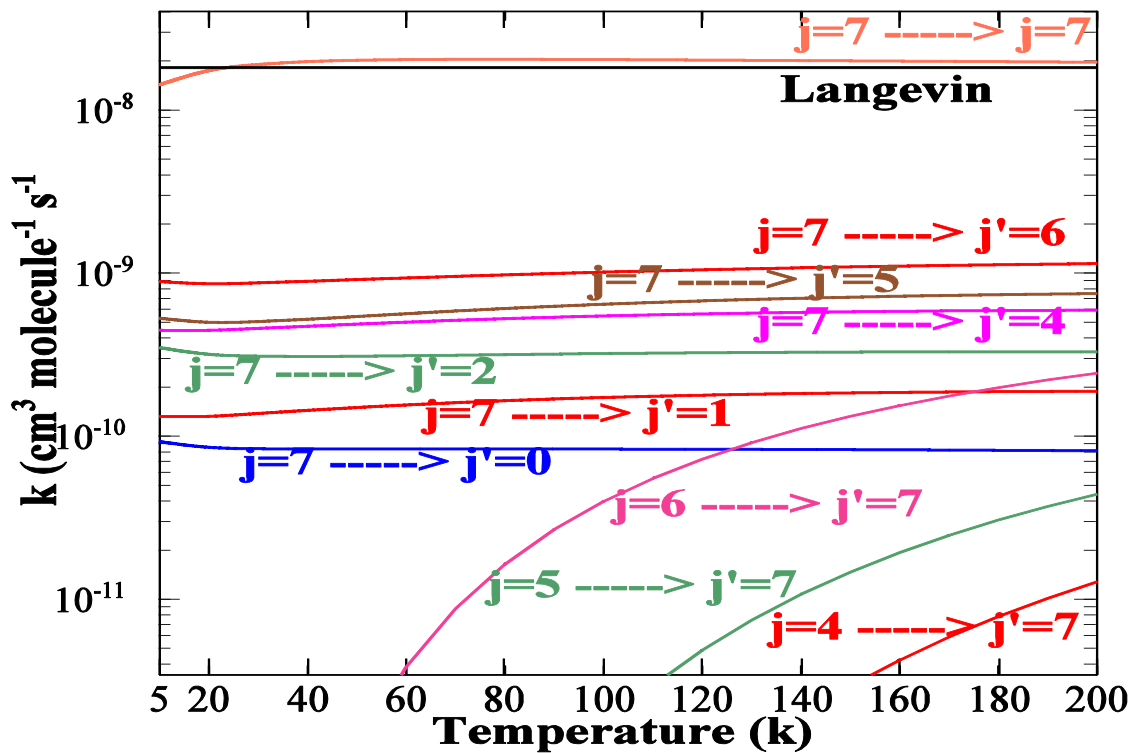


Figure 4.29 : Taux de désexcitation rotationnels élastiques et inélastiques de OH⁺ ($v=0, j=7$) en collision avec H en fonction de la température. Les taux d'excitation sont également représentés.

IV-Conclusion

Nous avons présenté une étude dynamique des calculs de diffusion inélastique sur les surfaces doublet et quadruplet pour la collision $\text{H} + \text{OH}^+$. La profondeur très importante du puits de la surface doublet nous a contraints à paralléliser le code de dynamique Newmat afin de pouvoir effectuer les calculs assez lourds. Les sections efficaces de transition inélastiques ne présentent pas de règle évidente de préférence et diminuent de façon monotone quand Δj augmente. Ce résultat est probablement attribuable à la profondeur importante des puits de ces surfaces. La dépendance en énergie des sections efficaces inélastiques obtenues est par ailleurs bien décrite par le modèle de Langevin pour un potentiel charge-dipôle induit. Cependant les sections efficaces inélastiques calculées sur la surface doublet sont en moyenne au moins deux à trois fois plus importantes que leurs correspondantes obtenues sur la surface quadruplet. Les potentiels à longue portée des deux surfaces étant identiques ce résultat montre qu'un modèle basé sur la seule longue portée du potentiel ne pourrait pas rendre compte de la dynamique inélastique de ce système.

- [1] T. Stoecklin, A. Voronin, *Phys. Rev. A*, **72**, 042714 (2005).
- [2] R. Martinez, J., Millan, M. & Gonzalez, J. *Chem. Phys.*, **120**, 4705 (2004)..
- [3] J. R. Oppenheimer, *On the Quantum Theory of Electronic Impacts*. *Phys. Rev.* **32**, 361 (1928).
- [4] A. M. Arthurs and A. Dalgarno. *The Theory of Scattering by a rigid rotator*. *Proc. R. Soc. A*, **256**, 560 (1960).
- [5] D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, **85**, 6425 (1986).
- [6] B. R. Johnson, *J. Comput. Phys.*, **13**, 445 (1973).
- [7] R. G. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **51**, 14 (1969).
- [8] J. M. Launay, *J. Phys. B*, **10**, 3665 (1977).
- [9] R. D. Levine and R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Oxford University Press, Oxford, 1987.
- [10] L. V. Gurvich, I. V. Veyts, C. B. Alcock, *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, Fourth Edition, Hemisphere Pub. Co., New York, 1989
- [11] G. Arfken, *Mathematical methods for physicists*, Academic Press, Florida, 1985.
- [12] T. Colbert, W. H. & Miller, *J. Chem. Phys.*, **96**, 1982 (1992).

Conclusion générale et perspective

Au cours de ce travail, nous avons étudié le système d'intérêt astrophysique et astrochimique, $\text{H} + \text{OH}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ (\text{X}^2\text{B}_1) \rightarrow \text{O} + \text{H}_2^+$. Ainsi, nous avons utilisé des méthodes de chimie quantique et de dynamique exacte, qui nous ont permis d'obtenir des résultats novateurs et inédits.

Dans un premier temps, nous avons construit la surface d'énergie potentielle tridimensionnelle (SEP-3D) globale de l'état fondamental du système H_2O^+ . Pour cela, nous avons décomposé cette SEP en termes à un, deux et trois corps et établi une forme analytique pour chacun d'eux. Le terme à un corps a été pris comme zéro d'énergie. Les termes à deux corps ont été obtenus en effectuant des calculs ab initio au niveau MRCI et avec la base aug-cc-pV5Z sur les diatomiques OH^+ et H_2^+ pour plusieurs distances internucléaires. Nous avons interpolé ces points avec la méthode RKHS. Le terme à trois a été défini comme la somme de deux termes respectivement la partie à courte portée et la partie à longue portée. Afin de déterminer le terme à courte portée, nous avons calculé l'énergie d'interaction du système $\text{OH}^+ + \text{H}$ par la méthode ab initio MRCI avec la base aug-cc-pV5Z en tenant compte de l'erreur de superposition de base (BSSE) pour des géométries échantillonnées selon une grille de coordonnées de Jacobi. Pour chacun de ces points, le terme à courte portée est obtenu en soustrayant de l'énergie totale les potentiels diatomiques et le terme à longue portée. Ensuite, nous avons interpolé le terme à courtée portée par un développement polynomial tandis que le terme à longue portée a été interpolé par un développement multipolaire. Une forme analytique se déduit qui couvre la région moléculaire et à longue portée. Pour la validation, nous avons comparé les constantes spectroscopiques de $\text{H}_2\text{O}^+ (\text{X}^2\text{B}_1)$ et ses fragments diatomiques (OH^+ , H_2^+) et les niveaux rovibroniques de $\text{H}_2\text{O}^+ (\text{X}^2\text{B}_1)$ aux données expérimentales et théoriques disponibles. Dans l'ensemble un bon accord est trouvé ce qui valide notre SEP-3D globale.

Enfin, nous avons présenté une étude dynamique des calculs de diffusion inélastique sur les surfaces doublet et quadruplet pour la collision $\text{H} + \text{OH}^+$. La profondeur très importante du puits de la surface doublet nous a contraints à paralléliser le code de dynamique Newmat afin de pouvoir effectuer les calculs assez lourds. Les sections efficaces de transition inélastiques ne présentent pas de règle évidente de préférence et diminuent de façon monotone

quand Δ_j augmente. Ce résultat est probablement attribuable à la profondeur importante des puits de ces surfaces. La dépendance en énergie des sections efficaces inélastiques obtenues est par ailleurs bien décrite par le modèle de Langevin pour un potentiel charge-dipôle induit. Cependant les sections efficaces inélastiques calculées sur la surface doublet sont en moyenne au moins deux à trois fois plus importantes que leurs correspondantes obtenues sur la surface quadruplet. Les potentiels à longue portée des deux surfaces étant identiques ce résultat montre qu'un modèle basé sur la seule longue portée du potentiel ne pourrait pas rendre compte de la dynamique inélastique de ce système.

Cette étude ouvre un certain nombre de perspective qui pourront faire suite à ce travail :

- 1) En astrochimie la prochaine étape en vue de la modélisation de l'abondance de OH^+ dans le milieu interstellaire sera constituée par l'étude de la collision de H_2 avec OH^+ , une autre espèce parmi les plus abondantes du milieu interstellaire.
- 2) Une étude réactive sur la réaction d'échange $\text{OH}_1^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}_2^+ + \text{H}_1$, nous calculons la probabilité de réaction dans le but de savoir si cette réaction d'échange est négligeable ou non ?
- 3)

Annexe

Tableau 1: Coefficients du développement polynomial autour de la géométrie d'équilibre de la fonction d'énergie potentielle de l'état (\tilde{A}^2A_1) de H_2O^+

ijk	C_{ijk}	ijk	C_{ijk}	ijk	C_{ijk}
0 0 0	0.0351308430	1 0 0	0.0000000000	0 1 0	0.0000000000
2 0 0	0.2214274794	1 1 0	-0.0071665582	0 2 0	0.2214274794
0 0 2	0.0056695787	3 0 0	-0.2636947818	2 1 0	0.0038224744
1 2 0	0.0038224744	0 3 0	-0.2636947818	1 0 2	-0.0020339251
0 1 2	-0.0020339251	4 0 0	0.2258841960	3 1 0	0.0495783835
2 2 0	-0.0774049153	1 3 0	0.0495783835	0 4 0	0.2258841960
2 0 2	-0.0273028270	1 1 2	0.0615459143	0 2 2	-0.0273028270
0 0 4	0.0135858997	5 0 0	-0.2034732289	4 1 0	0.0192416072
3 2 0	-0.0466982881	2 3 0	-0.0466982881	1 4 0	0.0192416072
0 5 0	-0.2034732289	3 0 2	-0.0165358314	2 1 2	0.0080756308
1 2 2	0.0080756308	0 3 2	-0.0165358314	1 0 4	-0.0038928613
0 1 4	-0.0038928613	6 0 0	0.0972979019	5 1 0	-0.0969691840
4 2 0	0.2433007812	3 3 0	-0.4606293403	2 4 0	0.2433007812
1 5 0	-0.0969691840	0 6 0	0.0972979019	4 0 2	0.0881053571
3 1 2	-0.4838339933	2 2 2	0.8055186266	1 3 2	-0.4838339933
0 4 2	0.0881053570	2 0 4	0.0746106165	1 1 4	-0.1359786081

Tableau 2: Coefficients du développement polynomial autour de la géométrie d'équilibre de la fonction d'énergie potentielle de l'état (\tilde{X}^2B_1) de H_2O^+

i,j,k	C_{ijk}	i,j,k	C_{ijk}	i,j,k	C_{ijk}
0 0 0	0.0000000000	1 0 0	0.0000000000	0 1 0	0.0000000000
0 0 1	0.0000000000	2 0 0	0.2066188895	1 1 0	0.0035297940
0 2 0	0.2066188895	1 0 1	0.0176173010	0 1 1	0.0176173010
0 0 2	0.0738825633	3 0 0	-0.2442948240	2 1 0	-0.0021079665
1 2 0	-0.0021079665	0 3 0	-0.2442948240	2 0 1	-0.0055543203
1 1 1	-0.0185492815	0 2 1	-0.0055543203	1 0 2	-0.0195400159
0 1 2	-0.0195400159	0 0 3	-0.0190605600	4 0 0	0.2124028606
3 1 0	0.0004277593	2 2 0	0.0024115526	1 3 0	0.0004277593
0 4 0	0.2124028606	3 0 1	-0.0031138645	2 1 1	0.0067223984
1 2 1	0.0067223984	0 3 1	-0.0031138645	2 0 2	-0.0049155730
1 1 2	0.0217473421	0 2 2	-0.0049155730	1 0 3	0.0167781534
0 1 3	0.0167781534	0 0 4	-0.0851985607	5 0 0	-0.1795773609
4 1 0	0.0007075162	3 2 0	-0.0017038273	2 3 0	-0.0017038273
1 4 0	0.0007075162	0 5 0	-0.1795773609	4 0 1	0.0015744518
3 1 1	0.0026324958	2 2 1	-0.0040818083	1 3 1	0.0026324959
0 4 1	0.0015744518	3 0 2	0.0053757878	2 1 2	-0.0042755324
1 2 2	-0.0042755324	0 3 2	0.0053757878	2 0 3	0.0022133650
1 1 3	-0.0088160384	0 2 3	0.0022133650	1 0 4	-0.0094828906
0 1 4	-0.0094828906	0 0 5	-0.0521725262	6 0 0	0.0800605391
5 1 0	-0.0013372396	4 2 0	0.0001569011	3 3 0	0.0031510416
2 4 0	0.0001569011	1 5 0	-0.0013372396	0 6 0	0.0800605391
5 0 1	0.0006639745	4 1 1	-0.0059295165	3 2 1	-0.0036406696
2 3 1	-0.0036406694	1 4 1	-0.0059295164	0 5 1	0.0006639745
4 0 2	-0.0021722945	3 1 2	-0.0072324327	2 2 2	0.0058218521
1 3 2	-0.0072324326	0 4 2	-0.0021722945	3 0 3	-0.0039969329
2 1 3	0.0071121892	1 2 3	0.0071121891	0 3 3	-0.0039969330
2 0 4	0.0012236179	1 1 4	0.0065671238	0 2 4	0.0012236181
1 0 5	-0.0277988428	0 1 5	-0.0277988428	0 0 6	0.3078749199

Les surfaces globales du moment dipolaire de H_2O^+ (X^2B_1)

Nous avons calculé les fonctions du moment dipolaire de la molécule H_2O^+ dans son état fondamental (X^2B_1) pour chaque géométrie de la SEP-3D. Tous les calculs sont faits dans la symétrie C_s en utilisant le code MOLPRO au niveau MRCI et avec la base de Dunnig aug-cc-pV5Z. Le vecteur de moment dipolaire possède deux composantes non nulles, l'un sur l'axe internucléaire de la molécule OH^+ et l'autre perpendiculaire à ce dernier axe. Nous désignons ces deux composantes respectivement par μ_x et μ_y .

Lorsque le système $\text{H} + \text{OH}^+$ est complètement dissocié ($R \rightarrow \infty$), μ_x réduit au moment dipolaire de la molécule diatomique OH^+ isolé et μ_y est égale à zéro. En outre, μ_y est également nulle lorsque les trois atomes sont alignés.

Un total de 25515 valeurs de moment dipolaire pour chaque composante a été inclus dans l'ajustement global. Les formes analytiques pour μ_x et μ_y peuvent s'écrire comme suit :

$$\mu_x(R_1, R_2, R_3) = \mu_{\text{OH}}(R_2) + \mu_x^{(3)}(R_1, R_2, R_3) \quad (1)$$

$$\mu_y(R_1, R_2, R_3) = \sin(\theta_1) \mu_y^{(3)}(R_1, R_2, R_3) \quad (2)$$

Où θ_1 est l'angle \widehat{HOH} ; $\mu_x^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ et $\mu_y^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ sont représentés comme le produit d'un polynôme 3D et une fonction d'amortissement définis dans le chap.3 (Éqs : 3.9 et 3.10).

Les figures 1 et 2 montrent des coupes de la surface globale pour les deux composantes de moment dipolaire.

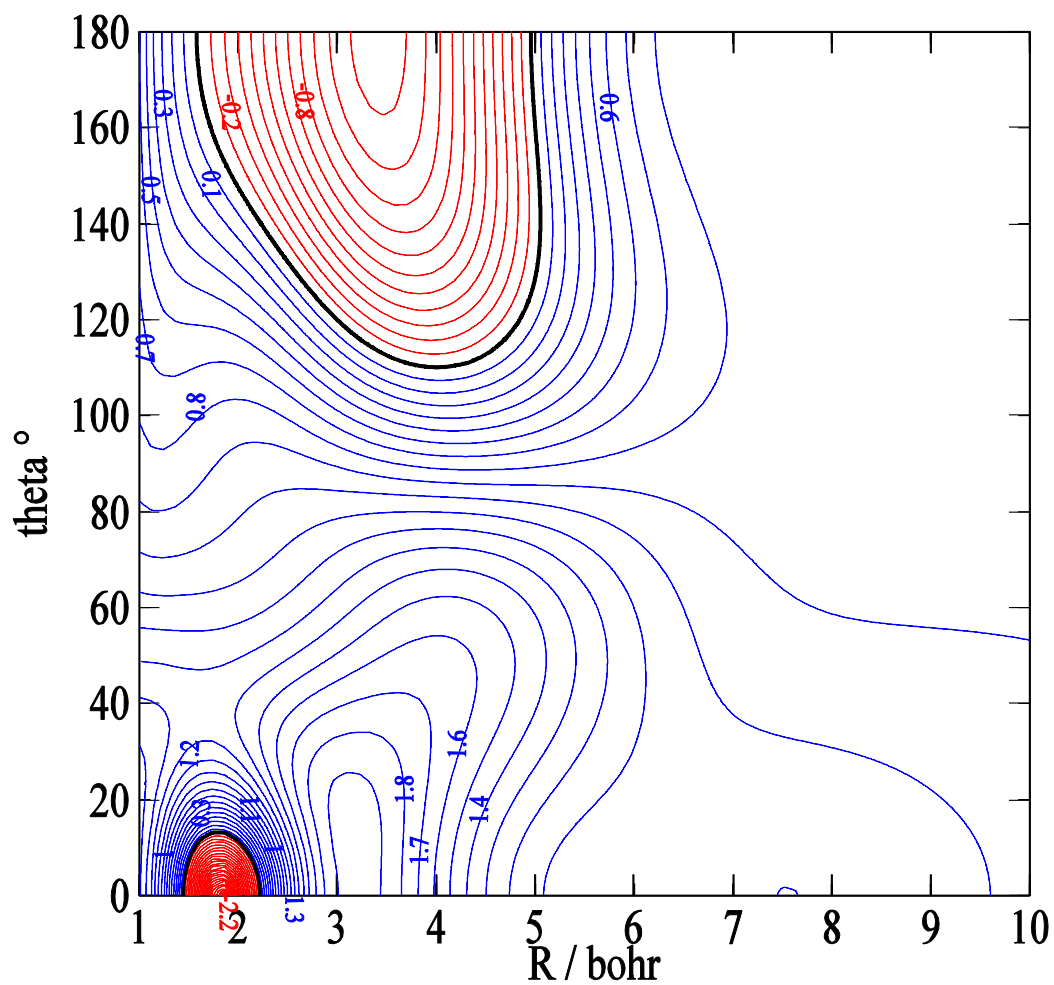


Figure 1: Représentation de la surface de la composante X dipolaire en $e a_0$. Le pas entre les contours est fixé à $0.1 e a_0$. Les lignes rouges et bleu représentent respectivement les valeurs négatives et positives. La zéro est repéré par la ligne noire. La distance OH^+ est fixé distance d'équilibre.

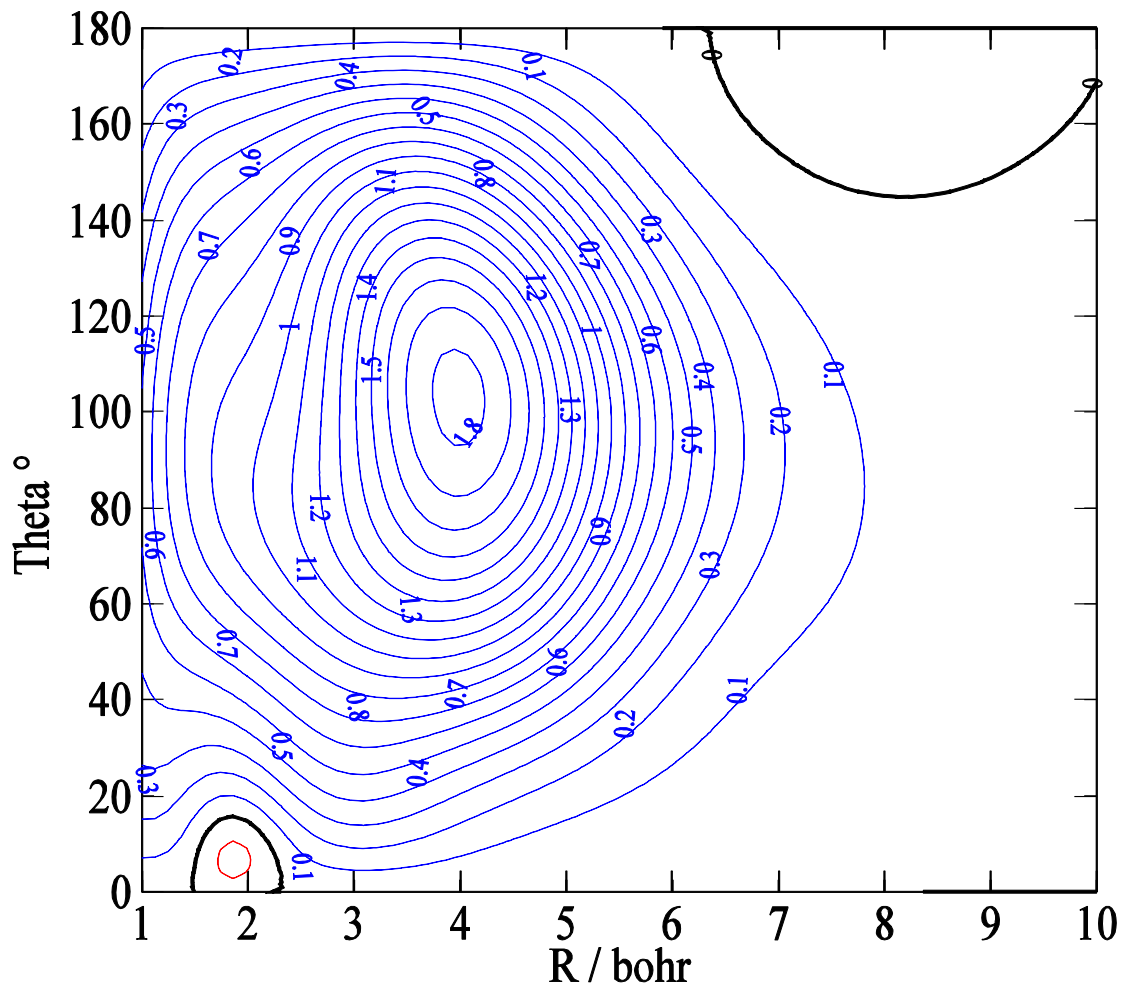


Figure 2: Représentation de la surface de la composante Y dipolaire en ea_0 . Le pas entre les contours est fixé à $0.1 ea_0$. Les lignes rouges et bleu représentent respectivement les valeurs négatives et positives. La zéro est repéré par la ligne noire. La distance OH^+ est fixé distance d'équilibre.