



Etude théorique de la réaction C+CH

Martial Boggio-Pasqua

► To cite this version:

Martial Boggio-Pasqua. Etude théorique de la réaction C+CH. Chimie théorique et/ou physique. Université de Bordeaux 1, 1999. Français. NNT : . tel-01235384

HAL Id: tel-01235384

<https://theses.hal.science/tel-01235384>

Submitted on 30 Nov 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.

N° d'ordre : 2143

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

Ecole Doctorale des Sciences Chimiques

par

Martial BOGGIO-PASQUA

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Chimie-Physique

Etude théorique de la réaction C + CH

Soutenue le : 19 Novembre 1999

Après avis de MM. J. A. BESWICK, Professeur à l'Université Paul Sabatier (Toulouse)

Ph. MILLIE, Ingénieur au CEA (Saclay)

Devant la commission d'examen formée de :

MM. J.-C. RAYEZ, Professeur à l'Université Bordeaux I

Président

J. A. BESWICK, Professeur à l'Université Paul Sabatier

Rapporteurs

Ph. MILLIE, Ingénieur au CEA (Saclay)

Ph. HALVICK, Chargé de Recherche

Examineurs

J.-M. ROBBE, Professeur à l'Université de Lille

- 1999 -

A mes parents

A Philippe et Sylvie

Avant Propos

Ce mémoire est l'aboutissement d'un séjour de plus de trois années dans le Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire à l'Université de Bordeaux 1, dirigé par le professeur Jean-Claude Rayez. Je tiens à remercier ici un certain nombre de personnes sans lesquelles je n'aurais certainement pas été en mesure d'accomplir un tel travail.

*La première personne que je tiens à remercier est le professeur **Jean-Claude Rayez** pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et avoir su, au cours de ses enseignements de Licence et de Maîtrise, susciter tout mon intérêt pour la Chimie Quantique. Ses précieux conseils, son enthousiasme ainsi que la confiance qu'il m'a toujours témoignée m'ont apporté une aide importante dans la réussite de mes recherches.*

*J'ai également eu la chance d'être sous la direction d'un scientifique d'exception en la personne de M. **Philippe Halvick**. Ses impressionnantes qualités scientifiques ainsi que son investissement dans ces travaux ont énormément contribué à leur aboutissement. Je tiens particulièrement à le remercier pour sa totale disponibilité et pour la grande liberté d'action qu'il m'a toujours laissée.*

*Je dois un remerciement tout spécial à M. **Antonio Varandas**, professeur à l'Université de Coimbra au Portugal, pour m'avoir accueilli pendant deux semaines dans son laboratoire. Sa rencontre a été d'une importance cruciale dans le déroulement de cette thèse puisqu'elle a conditionné en grande partie l'orientation des travaux accomplis. Sans cette rencontre, je sais que ce mémoire n'aurait pas eu un tel contenu et je lui dois beaucoup pour cela.*

*Je remercie MM. **Alberto Beswick** et **Philippe Millié** pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.*

*Je remercie sincèrement M. **Jean-Michel Robbe** pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et ses conseils judicieux sur les méthodes de la Chimie Quantique, ainsi que M. **Christian Naulin** pour ses interprétations des phénomènes dynamiques observés.*

*Une autre personne a également joué un rôle déterminant dans l'avancement de mes recherches. Il s'agit de M. **Anatoli Voronin** que j'ai rencontré à Coimbra et qui a passé six mois dans notre laboratoire comme professeur associé. Ses compétences scientifiques et son savoir-faire m'ont rendu de très grands services à maintes reprises. Outre ces qualités, sa gentillesse et sa disponibilité ont contribué à rendre cette période la plus enrichissante et la plus agréable de ces trois années.*

*Je remercie également **Pedro Jimeno** pour sa générosité et sa bonne humeur. Ses conseils pratiques sur la méthode $\mathcal{DMBE}$ et l'efficacité de son code informatique m'ont été des plus utiles pour la modélisation des surfaces d'énergie potentielle.*

Je remercie mes parents ainsi que tous mes proches, en particulier Philippe et Sylvie pour leur soutien permanent et beaucoup d'autres choses qui m'ont donné le courage nécessaire de mener ces recherches à leur terme.

*Enfin, je remercie tous les membres du laboratoire, et plus particulièrement **Denis Reignier** et **Ricardo Díez Muño**, pour la sympathie qu'ils m'ont témoignée.*

Sommaire

Ch. I : Introduction

1. Motivations de l'étude de la réaction $C + CH$ I - 3
2. Travaux antérieurs réalisés sur le système C_2H I - 6
3. Dynamique réactionnelle : concept de surfaces d'énergie potentielle..... I - 6

Ch. II : Etude *ab initio* des surfaces d'énergie potentielle pour la réaction $C + CH \rightarrow C_2 + H$

1. Introduction II - 6
2. Diagramme de corrélation II - 7
3. Méthodes de calcul II - 9
4. Résultats et discussion II - 10
 - 4.1. Partie à longue portée des surfaces d'énergie potentielle II - 11
 - 4.2. Surfaces d'énergie potentielle des états doublet II - 11
 - 4.3. Surfaces d'énergie potentielle des états quadruplet II - 16
 - 4.4. Structures d'équilibre II - 16
5. Conclusion II - 21

Ch. III : Représentations analytiques globales des trois premières surfaces d'énergie potentielle de la molécule C_2H , Calcul de constantes de vitesse pour la réaction $C(^3P) + CH(^2\Pi)$

1. Introduction III - 6
2. Méthode III - 7
 - 2.1. Fragments diatomiques III - 7
 - 2.1.1. Partie « corrélation dynamique » III - 7
 - 2.1.2. Partie « Extended Hartree-Fock » III - 8
 - 2.2. Fragment triatomique III - 9
 - 2.2.1. Partie « corrélation dynamique » III - 9

2.2.2. Partie « Extended Hartree-Fock ».....	III - 10
2.3. Stratégie	III - 11
3. Méthodes de calcul	III - 12
4. Résultats et discussion	III - 13
5. Calculs de trajectoires classiques pour la réaction $C + CH$	III - 16
6. Conclusion	III - 26

Ch. IV : Surfaces d'énergie potentielle couplées pour les deux premiers états électroniques $^2A'$ de la molécule C_2H

1. Introduction	IV - 6
2. Transformation diabatique.....	IV - 7
2.1. Méthodes de diabatization	IV - 7
2.2. Transformation en base diabatique via l'opérateur de moment dipolaire	IV - 8
3. Représentation analytique des énergies <i>ab initio</i>	IV - 9
3.1. Fragments diatomiques.....	IV - 9
3.1.1 Partie « corrélation dynamique ».....	IV - 9
3.1.2 Partie « Extended Hartree-Fock ».....	IV - 10
3.2. Fragment triatomique.....	IV - 11
3.2.1 Partie « corrélation dynamique »	IV - 11
3.2.2 Partie « Extended Hartree-Fock ».....	IV - 12
3.2.3 Forme analytique du terme de couplage.....	IV - 13
3.3. Stratégie	IV - 13
4. Méthodes de calcul	IV - 14
5. Résultats et discussion	IV - 15
6. Conclusion	IV - 22

Ch. V : Surfaces d'énergie potentielle DIM pour le système C_2H

1. Introduction	V - 4
2. Formulation de la méthode DIM	V - 4
3. La matrice Hamiltonienne DIM pour le système C_2H	V - 7
3.1 Choix de la base.....	V - 7
3.2 Matrices des fragments atomiques.....	V - 8

3.3	Matrices des fragments diatomiques	V - 8
3.4	Matrice Hamiltonienne totale	V - 11
4.	Potentiels analytiques pour les fragments diatomiques.....	V - 11
5.	Résultats et discussion	V - 12
6.	Conclusion	V - 14

Ch. VI : Etude de la dynamique non-adiabatique

1.	Considérations générales	VI - 3
2.	Propriétés souhaitées pour la méthode	VI - 4
3.	Description de la méthode	VI - 5
4.	Résultats préliminaires et discussion.....	VI - 9
5.	Conclusions et perspectives.....	VI - 15

Conclusion générale et Perspectives

Annexe 1 :

Mise en œuvre de la méthode « Double Many Body Expansion »

Annexe 2 :

Représentations analytiques de quelques courbes d'énergie potentielle de C_2

~ CHAPITRE I ~

Introduction

Sommaire

1. Motivations de l'étude de la réaction $C + CH$
 2. Travaux antérieurs réalisés sur le système C_2H
 3. Dynamique réactionnelle : concept de surfaces d'énergie potentielle
-

-o0o-

1. Motivations de l'étude de la réaction $C + CH$

Le milieu interstellaire 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 milieu interstellaire, grâce notamment à une activité pluridisciplinaire coordonnant l'activité de physiciens et chimistes autour des thèmes de recherche des astrophysiciens.

Si les moyens d'observation actuels ou en cours de développement assurent dans le futur une meilleure connaissance de l'évolution des conditions physiques et de la composition chimique de la matière interstellaire, l'interprétation de ces observations sur le milieu interstellaire nécessite une approche résolument interdisciplinaire, impliquant modélisateurs, expérimentateurs et théoriciens issus de l'astronomie, de la physique et de la chimie.

Bien que la chimie en phase homogène du milieu interstellaire soit fondée sur des bases expérimentales plus fermes que celles de la chimie hétérogène, il n'en demeure pas moins qu'un champ très important reste encore à défricher concernant les réactions en phase

gazeuse dans des conditions de température basse et ultra basse. Les modèles décrivant le milieu interstellaire doivent permettre de prédire l'évolution de la composition chimique de la matière qui le compose. Pour cela, il est nécessaire de comprendre les mécanismes physico-chimiques qui contrôlent cette évolution. Ceux-ci mettent en jeu un certain nombre de réactions chimiques dont le rôle est plus ou moins important pour le devenir de la matière interstellaire. Parmi celles-ci, la réaction $C + CH \rightarrow C_2 + H$ joue probablement un rôle non négligeable, compte tenu de l'abondance des espèces CH, C_2 et C_2H dans le milieu interstellaire. Un exemple des abondances relatives que l'on peut rencontrer est donné dans le tableau 1. Celui-ci collecte les espèces connues dans deux nuages interstellaires froids, sombres et de faibles masses, TMC-1 et L134N. Ces deux nuages présentent des caractéristiques physiques similaires. Ils sont localisés à une distance de $\sim 150 \text{ pc}^1$, leur température est d'environ 10 K et leur densité de $10^4 \text{ entités cm}^{-3}$. Cependant, ces deux nuages montrent des différences notables dans leur composition chimique. On trouve des molécules relativement riches en oxygène, comme SO, SO_2 et HCOOH, en quantité importante dans L134N, alors que TMC-1 est plus riche en espèces carbonées. Parmi les explications possibles aux variations chimiques entre ces deux nuages, on peut avancer la différence initiale des abondances des éléments et la différence d'âges des nuages. Les abondances observées, collectées dans le tableau 1, sont exprimées relativement à une quantité de H_2 multipliée par un facteur 10^{-8} , cette molécule étant la plus abondante dans le milieu interstellaire. Tandis que CO est de loin le composé carboné le plus abondant, son rôle dans la synthèse interstellaire de molécules plus grandes est comparativement limité. Le radical éthynyl C_2H est relativement abondant et se trouve être un précurseur pour la formation de C_2 , une espèce chimique très réactive. Le radical éthynyl est également une espèce chimique importante dans les atmosphères planétaires, en particulier dans celle de Titan [1]. Les modèles citent les processus d'abstraction de l'hydrogène comme des étapes clés dans la propagation de radicaux libres qui produisent finalement des molécules organiques plus grandes par réactions d'association radical-radical. Des photolyses d'espèces telles que C_2H contribuent à ces processus. En particulier, le radical éthynyl joue un rôle important dans la formation et la destruction de composés carbonés tels les molécules chaînes C_nH qui ont été détectées dans le milieu interstellaire pour $n = 2-6$. De plus, le radical C_2H est connu pour être le produit de réactions telles que $C_2 + CH_4$ et $H + C_2H_2$, ainsi que le produit majeur de la photodissociation de l'acétylène.

¹ 1 parsec = 3.26 a.l. = $3.1 \cdot 10^{13} \text{ km}$

Tableau 1 : Abondances d'espèces interstellaires connues dans deux nuages denses [unités = $10^{-8} n(\text{H}_2)$]:

Species	<i>n</i> (TMC-1)	<i>n</i> (L134N)	Species	<i>n</i> (TMC-1)	<i>n</i> (L134N)	Species	<i>n</i> (TMC-1)	<i>n</i> (L134N)
<u>linear carbon & hydrocarbon radicals:</u>			<u>nitriles & related compounds:</u>			<u>oxides & sulfides:</u>		
C ₂	5		CN	3	<0.3	CO	8000	8000
CH	2	1	HCN	2	0.4	C ₂ O	0.01	
C ₂ H	5-10	1	HNC	2	0.6	C ₃ O	0.01	<0.005
C ₃ H	0.05		C ₃ N	0.1	0.02	CS	1	~0.1
H ₂ CCC	0.028		HC ₃ N	0.6	0.02	C ₂ S	0.8	0.06
C ₄ H	2	0.1	HCCNC	0.029		C ₃ S	0.1	
H ₂ CCCC	0.08		HNCCC	0.004		O ₂		4000-8000
C ₅ H	0.03		C ₅ N	0.003		OCS	0.2	0.2
C ₆ H	0.01		HC ₅ N	0.3	0.01	SO	0.5	2
H ₂ CCCCC	0.0047		HC ₇ N	0.1	0.002	SO ₂	0.1	~0.4
			HC ₉ N	0.03				
			HC ₁₁ N	0.0028				
<u>hydrocarbons:</u>			HCNH	0.0015		<u>cyclic compounds:</u>		
CH ₃ CCH	0.6	0.12	CH ₂ NH	<0.01		c-C ₃ H	0.06	
CH ₃ C ₄ H	0.2		CH ₂ CN	0.5	<0.1	c-C ₃ H ₂	1.0	0.2
			CH ₃ CN	0.1	<0.1			
<u>aldehydes, ketones & thio derivatives:</u>			CH ₃ NC	<0.01		<u>saturated compounds:</u>		
H ₂ CO	2	2	NH ₂ CN	<0.01		H ₂ S	<0.05	0.08
CH ₃ CHO	0.06	0.06	CH ₃ C ₃ N	0.05		NH ₃	2	20
HCCO	<0.0004		CH ₂ CHCN	0.02	<0.01	CH ₃ OH	0.2	0.3
H ₂ CCO	0.1	<0.07	CH ₃ CH ₂ C N	<0.03		CH ₃ SH	<0.04	<0.04
HCCCHO	0.02		HNCO	0.02		CH ₃ OCH ₃		<0.04
H ₂ C ₃ O	<0.01							
H ₂ CS	0.3	0.06						
H ₂ CCS	<0.2	<0.3	<u>inorganic radicals:</u>			<u>ions:</u>		
			OH	30	7.5	N ₂ H ⁺	0.05	~0.05
<u>carboxyl compounds:</u>			NO	<3.0	6.0	HCO ⁺	0.8	0.8
HCOOH	<0.02	0.03	SiO	<0.0002		HOC ⁺	<0.002	
CH ₃ OCHO	0.1		PN	<0.0002		HCS ⁺	0.06	~0.006
						HCNH ⁺	~0.1	
						HC ₃ NH ⁺	0.01	

2. Travaux antérieurs réalisés sur le système C₂H

Le radical C₂H a été détecté en 1964 en matrice d'argon et en 1981 en phase gazeuse. Il a fait l'objet de très nombreuses études spectroscopiques, mais la plupart d'entre-elles se rapportent au spectre infrarouge impliquant les deux états les plus bas X²Σ⁺ et A²Π. Un fort couplage vibronique, dû à l'intersection conique entre ces deux états, rend le spectre très compliqué. Les données expérimentales concernant les autres états excités sont très rares. Un certain nombre d'études ont été consacrées aux spectres d'absorption verticale de C₂H en essayant d'identifier les états excités mis en jeu. Des études théoriques complémentaires n'ont pas toujours permis de valider les hypothèses formulées à l'issue des travaux expérimentaux ; il reste donc toujours une certaine ambiguïté quant à l'interprétation de certaines de ces transitions.

De nombreux calculs théoriques ont été réalisés sur le radical éthyne, principalement dans le but de comprendre les spectres expérimentaux et généralement limités à la transition X²Σ⁺ ↔ A²Π. Le couplage vibronique entre ces deux états a également fait l'objet d'études approfondies prenant en compte les effets spin-orbite et le couplage hyperfin. Quelques informations sur les autres états excités sont connues au travers de calculs de spectres d'excitation verticale. Les seules courbes d'énergie potentielle *ab initio* publiées jusqu'à maintenant ont permis d'assigner des spectres d'absorption et de déterminer des structures d'équilibre approchées pour plusieurs états excités. Plus récemment, de nouveaux calculs ont permis l'étude détaillée de la photodissociation de C₂H → C₂ + H et d'en déduire une mise à jour du processus de photodissociation du radical C₂H formé sous des conditions cométaires. Mais aucun groupe de recherche jusqu'à ce jour ne s'est intéressé à la réaction C + CH que ce soit sur un plan théorique ou sur un plan expérimental.

3. Dynamique réactionnelle : concept de surface d'énergie potentielle

Toute réaction chimique est un processus dynamique mettant en jeu des interactions entre des molécules et des atomes. Ces interactions dépendent des forces qui agissent sur les atomes, ces dernières étant reliées par une fonction des coordonnées nucléaires **X** selon :

$$F_{X_i} = -\frac{dU(\mathbf{X})}{dX_i} \quad (1)$$

Pour comprendre la dynamique d'un système chimique, il faut donc connaître toutes les forces agissant à l'intérieur du système. Par conséquent, il est nécessaire de déterminer la fonction $U(\mathbf{X})$, appelée surface d'énergie potentielle (SEP) dans le cas d'un système multidimensionnel. L'interprétation des processus chimiques en termes de courbes ou surfaces d'énergie potentielle est donc un des objectifs les plus importants de la chimie quantique.

La plupart des processus collisionnels à basse température impliquent la SEP associée à l'état électronique fondamental. Une fois que cette surface est déterminée à l'aide des méthodes usuelles de la chimie quantique, la dynamique de la réaction peut être simulée, par exemple, par des calculs de trajectoires [2,3] ou par une approche quantique dépendante du temps (paquet d'ondes). Dans la suite de ce paragraphe, nous allons nous concentrer sur les processus qui impliquent au moins deux états électroniques. En effet, nous allons montrer par la suite que la réaction $C + CH$ présente une dynamique extrêmement complexe, gouvernée par des processus mettant en jeu un grand nombre d'états électroniques. Ces processus peuvent se rencontrer dans des domaines comme la photochimie, la spectrométrie de masse et les expériences de collisions. De manière plus précise, ils peuvent intervenir dans toute étude de processus chimique résultant de l'impact de photons, d'électrons, d'atomes ou d'ions sur des molécules. Ces processus sont très fréquemment rencontrés dans le cas de réactions chimiques exothermiques mettant en jeu des atomes ou radicaux multivalents. Ainsi, un grand nombre d'états électroniques sont susceptibles d'intervenir dans la dynamique réactionnelle. C'est le cas, par exemple, des réactions $N + CH$ et $C + NO$. Pour les molécules diatomiques, la situation est relativement simple à cause de la dimension des systèmes. Des études similaires pour des systèmes polyatomiques sont bien sûr beaucoup plus compliquées. Les difficultés sont à la fois d'ordre pratique et fondamental. Les problèmes pratiques sont dus au fait que le nombre de degrés de liberté interne ($3N - 6$) devient souvent grand. Cela nécessite d'introduire des méthodes statistiques à un stade ou un autre du calcul des constantes de vitesse. La seconde difficulté pratique est due au fait que les informations pouvant être obtenues à partir des expériences de spectroscopie sont généralement limitées aux états actifs optiquement dans leur région Franck-Condon. D'énormes progrès ont été réalisés dans le domaine des calculs *ab initio*, mais le calcul d'une SEP reste encore un travail long et difficile. Il sera également d'autant plus difficile à déterminer une représentation analytique d'une SEP que la taille du système sera grande. Quittons ces considérations d'ordre pratique et concentrons-nous sur des questions plus fondamentales, c'est-à-dire les problèmes liés à l'invalidité de l'approximation de Born-Oppenheimer, et le caractère dynamique de la

mobilité des noyaux. Nous allons montrer par la suite que la connaissance de ces SEP est nécessaire mais pas suffisante. La raison en est que le concept de SEP est basé sur l'approximation de Born-Oppenheimer, qui n'est plus valable quand des états électroniques de même symétrie deviennent proches en énergie.

La fonction d'onde totale d'une molécule dans un état stationnaire dépend à la fois des coordonnées électroniques (notées $\mathbf{x}$) et des coordonnées nucléaires (notées $\mathbf{X}$). Cette fonction d'onde totale, notée $\Xi(\mathbf{x}, \mathbf{X})$, est fonction propre de l'opérateur Hamiltonien total $\hat{H}_T$:

$$\hat{H}_T \Xi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = E_T \Xi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \quad (2)$$

où :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \hat{T}_N + \hat{H}^{el} \quad (3)$$

$\hat{T}_N$ est l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux :

$$\hat{T}_N = -\sum_k \left(\hbar^2 / 2M_k \right) \left(\partial^2 / \partial X_k^2 \right) \quad (4)$$

L'équation (2) n'est pas soluble directement. C'est pourquoi nous développons la fonction d'onde totale sur la base des fonctions propres du Hamiltonien électronique :

$$\Xi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \sum_{i=1}^{\infty} \chi_i(\mathbf{X}) \psi_i(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \quad (5)$$

$$\hat{H}^{el} \psi_i(\mathbf{x}; \mathbf{X}) = U_i(\mathbf{X}) \psi_i(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \quad (6)$$

Le point virgule indique que la dépendance de la fonction d'onde électronique ψ_i par rapport aux coordonnées nucléaires est seulement paramétrique. Ceci est dû au fait que le Hamiltonien électronique ne contient pas d'opérateurs différentiels associés aux variables $\mathbf{X}$.

Substituons les équations (3-5) dans l'équation (2), multiplions à gauche par ψ_n^* et intégrons sur $\mathbf{x}$. On obtient :

$$\begin{aligned} \hat{T}_N \chi_n(\mathbf{X}) - 2 \sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k} \sum_i \langle \psi_n | \partial / \partial X_k | \psi_i \rangle (\partial \chi_i / \partial X_k) + \\ \sum_i \langle \psi_n | \hat{T}_N | \psi_i \rangle \chi_i(\mathbf{X}) + U_n(\mathbf{X}) \chi_n(\mathbf{X}) = E_T \chi_n(\mathbf{X}) \end{aligned} \quad (7)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est obtenue quand tous les éléments matriciels de $\hat{T}_N$ et $\partial / \partial \mathbf{X}$ entre les fonctions d'onde électroniques sont négligés. Born et Oppenheimer ont proposé deux justifications à cela : (i) ces termes contiennent la masse nucléaire M_k au dénominateur, qui est bien plus grande que la masse des électrons, et (ii) si la vitesse des mouvements nucléaires est suffisamment petite, les variations de la fonction d'onde électronique avec les coordonnées nucléaires seront négligeables. Le système d'équations différentielles couplées (7) se simplifie et devient :

$$[\hat{T}_N + U_n(\mathbf{X})] \chi_n(\mathbf{X}) = E_T \chi_n(\mathbf{X}) \quad (8)$$

En d'autres mots, la fonction d'onde nucléaire $\chi_n(\mathbf{X})$ dans l'état électronique n est obtenue comme la fonction propre d'un Hamiltonien nucléaire dont le terme d'énergie potentielle est la valeur propre de l'équation électronique (6). La fonction $U_n(\mathbf{X})$ joue un double rôle en étant, à la fois valeur propre pour le mouvement des électrons et énergie potentielle nucléaire. Cela signifie, en des termes physiques, que les noyaux se déplacent dans un champ de potentiel créé par les électrons. La fonction $U_n(\mathbf{X})$ est appelée surface d'énergie potentielle pour l'état électronique n .

Il est essentiel de noter que le concept de SEP disparaît quand les éléments matriciels de $\partial / \partial \mathbf{X}$ et $\hat{T}_N$ ne sont plus négligeables. Nous allons montrer maintenant que ce cas se produit lorsque deux états électroniques de même symétrie deviennent proches en énergie. En différenciant l'équation (6) par rapport à une coordonnée nucléaire donnée X_k , en multipliant à gauche par ψ_n^* , en intégrant sur les variables électroniques, et en supposant les fonctions d'onde électroniques réelles, on obtient en utilisant la propriété d'hermité de l'opérateur $\hat{H}^{el}$:

$$\langle \psi_n | \partial / \partial X_k | \psi_i \rangle = \frac{\langle \psi_n | \partial \hat{H}^{el} / \partial X_k | \psi_i \rangle}{U_i(\mathbf{X}) - U_n(\mathbf{X})} \quad (9)$$

Ainsi, quand la différence d'énergie entre deux valeurs propres du Hamiltonien électronique U_i et U_n devient petite, les éléments matriciels de $\partial/\partial\mathbf{X}$ peuvent devenir grands. Il n'est alors plus possible de découpler le système d'équations (7) pour obtenir l'équation (8). Les valeurs propres de l'équation de Schrödinger électronique peuvent encore être calculées par les programmes de chimie quantique et elles forment toujours une surface d'énergie mais nous n'avons plus de garantie que les forces agissant sur les noyaux dériveront de ces surfaces. Nous allons maintenant essayer de comprendre ce que cela implique en termes physiques.

L'étude de la dynamique moléculaire est particulièrement difficile pour les états électroniques excités pour lesquels des croisements et interactions diverses sont rencontrés fréquemment. Il est, en général, impossible de prédire l'évolution d'un système moléculaire si l'on ne va pas au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer. Une généralisation qui émerge quand on considère les SEP d'états excités est que ces surfaces présentent des formes beaucoup plus compliquées que celle de l'état fondamental. Elles sont le plus souvent très anharmoniques et possèdent de nombreux points stationnaires. Ces points caractéristiques de la surface sont dus à ce qu'on appelle des « croisements évités » (voir figure p. I-11). Appelons les fonctions propres du Hamiltonien électronique ψ_1 et ψ_2 :

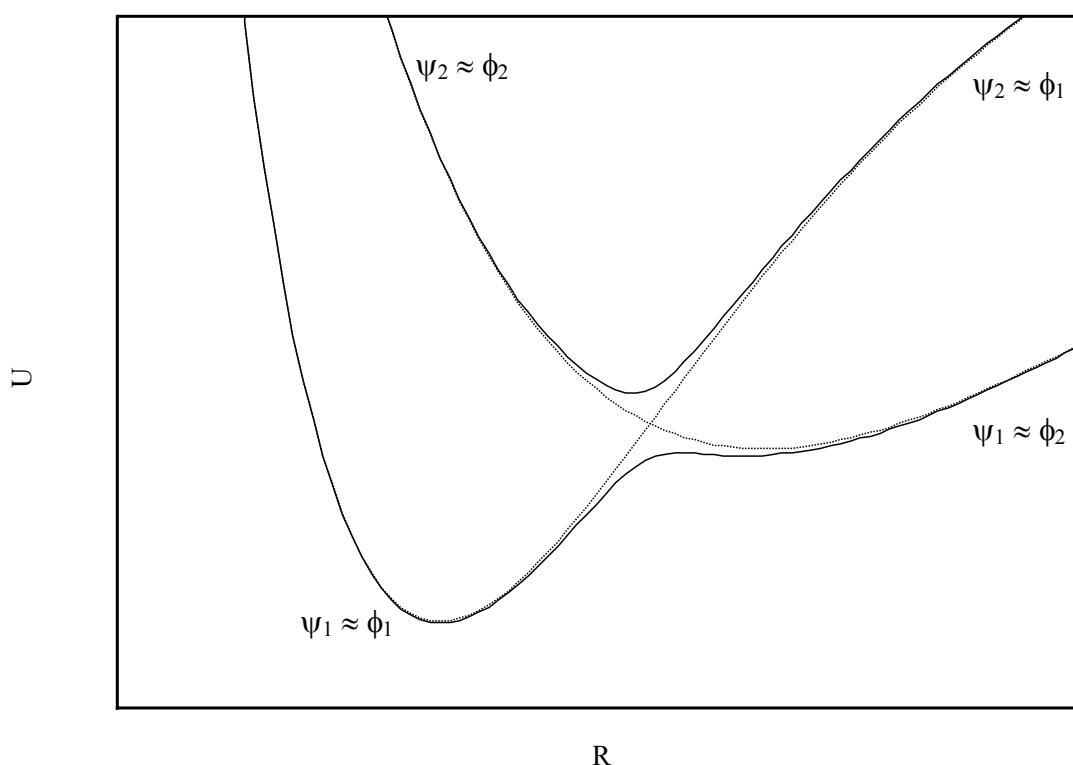
$$\hat{H}^{el}\psi_1 = U_1\psi_1 \quad \hat{H}^{el}\psi_2 = U_2\psi_2 \quad (10)$$

ψ_1 et ψ_2 sont décrits selon des développements en interaction de configurations (IC) de déterminants de Slater ϕ . Il n'y a aucun problème lorsque les valeurs propres sont bien séparées, c'est-à-dire si $|U_1 - U_2|$ est grand. L'approximation de Born-Oppenheimer est alors valide, et U_1 comme U_2 représentent les énergies potentielles qui déterminent les forces agissant sur les noyaux. Cependant, dans un croisement évité, la quantité $|U_1 - U_2|$ devient petite dans un certain domaine de distances internucléaires. Une propriété importante est alors observée : l'inversion de configuration électronique quand on traverse la zone de croisement évité. Supposons que le terme dominant dans l'expansion IC de la fonction propre du Hamiltonien électronique correspondant à l'énergie la plus basse est ϕ_1 à gauche de cette zone, et ϕ_2 à droite. Inversement, pour la fonction propre d'énergie supérieure, le terme dominant est ϕ_2 à gauche et ϕ_1 à droite. Dans la zone intermédiaire, les deux fonctions d'onde électroniques contiennent à la fois un mélange de ϕ_1 et ϕ_2 , où ϕ_1 et ϕ_2 sont des déterminants de Slater particuliers (ou des combinaisons linéaires de déterminants de Slater) associés à une

nature particulière de la fonction d'onde électronique. Par exemple, ϕ_1 pourrait être un état ionique et ϕ_2 un état covalent, ou bien ϕ_1 pourrait être un état de valence et ϕ_2 un état Rydberg.

Sans donner d'arguments mathématiques, on peut montrer que les valeurs propres U_1 et U_2 du Hamiltonien électronique jouent encore le rôle de surface d'énergie potentielle, mais seulement à condition que les vitesses des noyaux deviennent infiniment faibles.

Inversion de configuration électronique dans un croisement évité typique à une dimension. ϕ_1 et ϕ_2 désignent les termes dominants dans l'expansion d'interaction de configurations. Lignes continues : courbes adiabatiques ; lignes pointillées : courbes diabatiques.



La raison physique de cela peut être comprise de la manière suivante. Les valeurs propres U_1 et U_2 forment des courbes qui ne se croisent pas (elles sont représentées en lignes continues dans la figure), et qui relient des régions de l'espace caractérisées par des configurations électroniques différentes ϕ_1 et ϕ_2 . Si la distance interatomique R s'accroît, le système moléculaire devra réajuster sa structure électronique dans la zone de couplage, et passer de la configuration électronique ϕ_1 à ϕ_2 ou vice versa pour pouvoir rester dans l'état électronique ψ_1 ou ψ_2 . Ce réajustement ne peut seulement s'accomplir que si les noyaux ne se déplacent pas trop rapidement. Pour ces raisons, ces courbes (ou surfaces) d'énergie potentielle sont appelées *adiabatiques*.

Si nous considérons maintenant l'autre cas extrême où les noyaux se déplacent à des vitesses très grandes, une autre vision apparaît. Les électrons n'ont pas le temps de passer d'une configuration à une autre. Puisqu'ils conservent leur configuration électronique ϕ_1 ou ϕ_2 , le système devra changer d'état électronique ψ_1 ou ψ_2 . Les énergies moléculaires associées aux configurations électroniques ϕ_1 et ϕ_2 sont alors de bons potentiels pour les mouvements nucléaires et sont dites *adiabatiques*. Elles sont représentées par les courbes en trait pointillé sur la figure.

La distinction entre les surfaces adiabatiques et diabatiques est significative uniquement dans la zone de couplage, où $|U_1 - U_2|$ est petit. En dehors de cette région, l'approximation de Born-Oppenheimer est valide et les surfaces sont de bons potentiels quelle que soit la vitesse des noyaux, ce qui signifie qu'elles sont adiabatiques et diabatiques en même temps.

Dans une réaction chimique, les vitesses nucléaires sont ni très petites, ni très grandes. La surface adiabatique sera suivie avec une certaine probabilité P , et le chemin diabatique sera suivi avec la probabilité complémentaire $1 - P$. Cela revient à dire que, dans une vision classique, les trajectoires des noyaux vont « sauter » d'un état à l'autre, ou, dans une description quantique, le paquet d'ondes décrivant les positions nucléaires va se partager entre les deux surfaces après avoir traversé la zone de couplage.

On montre que la probabilité de changer de surface dépend de trois quantités. Premièrement, elle dépend des vitesses des noyaux. Plus ces vitesses seront élevées, plus la probabilité de passer d'une surface adiabatique à l'autre sera grande. Deuxièmement, cette probabilité dépend aussi des éléments matriciels $\mathbf{d}_{12} = \langle \psi_1 | \partial / \partial \mathbf{X} | \psi_2 \rangle$, où $\mathbf{d}_{12}$ est le vecteur de couplage non-adiabatique. Elle est d'autant plus élevée que ce couplage est grand. Enfin, elle dépend de la différence d'énergie entre les SEP adiabatique U_1 et U_2 , la probabilité de saut augmentant lorsque U_1 et U_2 deviennent proches. Toute cette information est contenue dans le paramètre de Massey [4], noté ζ :

$$\zeta = \left| \frac{\hbar \dot{\mathbf{X}} \cdot \mathbf{d}_{12}}{U_1 - U_2} \right| \quad (11)$$

La transition entre SEP adiabatiques devient probable lorsque ζ atteint l'ordre de l'unité.

La raison physique derrière cela est facile à comprendre. Le problème que nous nous posons en termes de probabilité de saut est relié à la proportion avec laquelle la fonction

d'onde électronique change d'une configuration électronique à une autre quand on se déplace le long d'une des surfaces Born-Oppenheimer (adiabatiques). Si la fonction d'onde électronique ψ est une fonction très dépendante de la géométrie nucléaire, sa dérivée $\partial\psi/\partial\mathbf{X}$ sera grande, l'élément matriciel de $\partial/\partial\mathbf{X}$ sera également grand, et la probabilité de transition non-adiabatique sera importante.

En résumé, l'essence du problème est due au fait que la structure électronique est une fonction particulièrement sensible de la géométrie nucléaire dans les zones de couplage entre SEP. Cela entraîne une mise en défaut de l'approximation de Born-Oppenheimer, et une probabilité substantielle de transition entre les surfaces d'énergie potentielle adiabatiques. C'est la raison pour laquelle le concept d'état électronique adiabatique, si utile pour l'étude des propriétés moléculaires dans leur état électronique fondamental et aussi pour la compréhension des propriétés statiques d'états excités (e.g., propriétés spectroscopiques), perd son utilité pour l'étude de propriétés dynamiques (i.e., propriétés cinétiques) d'états électroniques excités.

Il est donc nécessaire de traiter la dynamique de réactions mettant en jeu plusieurs SEP couplées comme $\text{C} + \text{CH}$, par une méthode qui tient compte de manière précise des effets de transitions électroniques. Les méthodes de trajectoires classiques supposent que les atomes obéissent aux équations de mécanique classique du mouvement. Bien sûr, les transitions électroniques sont inhérentes à la mécanique quantique et doivent donc être traitées comme tel. Le traitement des effets non-adiabatiques en dynamique moléculaire a une longue histoire, avec le développement de nombreuses approches classiques, semi-classiques et quantiques [5-7]. La méthode la plus utilisée est la méthode « Trajectory Surface Hopping » (TSH) [8-15] que nous essaierons de mettre en œuvre sur les SEP impliquées dans la réaction $\text{C} + \text{CH}$.

REFERENCES

- [1] R. J. Hoobler et S. R. Leone, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 1342.
- [2] M. Karplus, R. N. Porter et R. D. Sharma, *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 3259.
- [3] X. Chapuisat et Y. Jean, *Top. Curr. Chem.*, 1976, **68**, 1.
- [4] H. S. W. Massey, *Rep. Progr. Phys.*, 1949, **12**, 248.
- [5] E. E. Nikitin, dans *Theory of Elementary Atomic and Molecular Processes in Gases*, Clarendon, Oxford, 1974.
- [6] M. S. Child, dans *Atom-Molecule Collision Theory*, éd. R. B. Bernstein, Plenum Press, New York, 1979, p. 427.
- [7] M. Baer, dans *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, éd. M. Baer, CRC, Boca Raton, 1985, Vol. II, p. 219.
- [8] J. C. Tully et R. K. Preston, *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**, 562.
- [9] J. C. Tully, dans *Dynamics of Molecular Collisions*, éd. W. H. Miller, Plenum Press, New York, 1976, Partie B, p. 217.
- [10] W. H. Miller et T. F. George, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 5637.
- [11] W. H. Miller, *Adv. Chem. Phys.*, 1974, **25**, 69.
- [12] J. R. Stine et J. T. Muckerman, *J. Chem. Phys.*, 1976, **65**, 3975 ; 1978, **68**, 185 ; *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 459.
- [13] N. C. Blais et D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, 1334 ; N. C. Blais, D. G. Truhlar et C. A. Mead, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 6204.
- [14] G. Parlant et E. A. Gislason, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 4416.
- [15] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**, 1061.

~ CHAPITRE II ~

Etude ab initio
des surfaces d'énergie potentielle
pour la réaction $\text{C} + \text{CH} \rightarrow \text{C}_2 + \text{H}$

Sommaire

1. Introduction
 2. Diagramme de corrélation
 3. Méthodes de calcul
 4. Résultats et discussion
 - 4.1. Partie à longue portée des surfaces d'énergie potentielle
 - 4.2. Surfaces d'énergie potentielle des états doublet
 - 4.3. Surfaces d'énergie potentielle des états quadruplet
 - 4.4. Structures d'équilibre
 5. Conclusion
-

-o0o-

L'étude théorique de toute réaction chimique ne peut être conduite sans une bonne compréhension des potentialités de réactivité du système étudié. Ceci n'est possible sans une connaissance globale de la topologie des surfaces d'énergie potentielle (SEP) qui gouvernent le mouvement des noyaux. Ainsi, le traitement théorique d'une réaction chimique implique avant tout de déterminer la ou les surfaces de potentiel susceptibles de jouer un rôle dans la réactivité, en résolvant l'équation de Schrödinger électronique pour déterminer l'énergie comme une fonction des coordonnées nucléaires.

Ce chapitre concerne l'étude des 18 surfaces d'énergie potentielle les plus basses de C_2H . Dans un souci de synthèse, nous présentons les résultats de cette étude sous la forme d'un article paru dans « Journal of Physical Chemistry A » sous la référence suivante :

M. Boggio-Pasqua, P. Halvick, M.-T. Rayez, J.-C. Rayez et J.-M. Robbe, *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102, 2009.

En résumé, nous avons montré qu'au moins 6 surfaces d'énergie potentielle, corrélant toutes à l'état fondamental des réactifs, ne présentent pas de barrière lors de l'approche de l'atome C vers la molécule diatomique CH (voir figure 2). Par conséquent, la réaction $C + CH \rightarrow C_2 + H$ est possible même aux très basses températures. L'étude de ces surfaces dans les voies d'entrée (réactifs) et de sortie (produits) montre que C_2 peut être peuplé dans les états électroniques $X^1\Sigma_g^+$, $a^3\Pi_u$, $b^3\Sigma_g^-$, $A^1\Pi_u$ et $c^3\Sigma_u^+$. De plus, ce travail d'investigation des SEP ne nous permet pas d'exclure la formation de C_2 dans les états $B^1\Delta_g$, $B'^1\Sigma_g^+$ et $d^3\Pi_g$.

Toutes les structures d'équilibre de C_2H dont l'énergie est inférieure ou égale à celle des réactifs ont été déterminées. Les résultats des calculs *ab initio* pour l'état $3^2A'$ et les données expérimentales pour l'état B semblent en bon accord (voir p. II – 20 et tableau 3).

En conclusion, il apparaît à la suite de ces calculs, que la réaction $C + CH$ est très complexe à cause des nombreux couplages entre les SEP (effets Renner-Teller ou intersections coniques), rendant toute étude dynamique difficile si l'on veut prendre en compte tous ces couplages entre les surfaces.

Ab initio Study of the Potential Energy Surfaces for the Reaction $C + CH \rightarrow C_2 + H$

M. Boggio-Pasqua, Ph. Halvick*, M.-T. Rayez and J.-C. Rayez

*Laboratoire de Physicochimie Théorique, URA 503-CNRS, Université Bordeaux I
33405 Talence Cedex, France*

J.-M. Robbe

*Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique, URA 779-CNRS
Université des Sciences et Technologies de Lille, UFR de Physique
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

Abstract - The eighteen lowest potential energy surfaces of C_2H have been investigated with the complete active space multiconfigurational self consistent field method. We restricted our study to the doublet and quartet spin multiplicities. Twelve surfaces are issued from the ground state reactants, while the six others are issued from the first excited state of the reactants. The approach of C towards CH shows no barrier for six of the twelve surfaces, making obviously the reaction possible at very low temperature. The study of the potential energy curves along the reactants and products channels show that the X, A, a, b, and c states of C_2 are expected to be populated by the title reaction, even at very low temperature. Moreover, six new equilibrium structures corresponding to excited states of C_2H are predicted.

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: halvick@lpct.u-bordeaux.fr.

FAX: +33 556 84 66 45

1. Introduction

The study of reaction dynamics $C + CH \rightarrow C_2H \rightarrow C_2 + H$, beyond its fundamental interest, takes on importance in interstellar chemistry. Indeed, the ethynyl radical C_2H , one of the most abundant polyatomic species in interstellar medium,¹ is a precursor for the formation² of C_2 , a very reactive chemical species. The C_2H radical plays also an important role in the formation and destruction of carbon compounds, such as carbon chains molecules³ C_nH which have been detected in interstellar medium for $n=2$ to 6. In addition, the C_2H radical is known as the product of some reactions, such as $C_2 + CH_4$ ⁴ or $H + C_2H_2$ ⁵, and as the major product of the photodissociation of acetylene⁶.

C_2H was detected in 1964 in argon matrices⁷ and later in gas phase⁸ in 1981. It has been the subject of extensive spectroscopic studies⁷⁻³⁹ but most of them have focused on the infrared and near-infrared spectra, involving the two lowest-lying states $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Sigma$. A strong vibronic coupling, due to a conical intersection between the X and A states, make the spectra very complicated. Consequently, the assignments of vibrationally excited states of C_2H are subject to a large uncertainty.^{40,41} The experimental data about the other excited states are rather scarce. There are several studies of vertical absorption spectra, some of which attempting to identify the upper states. Graham *et al.*⁹ observed a band system in the 3000 Å region of the optical spectrum in Argon matrix at 4 K, and assigned it to the $B(^2\Sigma$ or $^2A') \rightarrow X^2\Sigma$ transition. Later, Chang *et al.*¹¹ studied a band system at 1946 Å. However, theoretical works⁴²⁻⁴⁴ were unable to identify the corresponding upper electronic states. Hsu *et al.*^{39,40} studied the UV spectrum of the C_2H radical, using laser-induced fluorescence spectroscopy. They found the upper state at 39176 cm^{-1} , and suggested in their earlier work³⁹ that it could be the $2^2\Sigma$ state. But this was not consistent with the calculations of Duflot *et al.*,⁴⁴ who found the $2^2\Sigma$ state at a much higher energy. In a more recent work,⁴⁰ Hsu *et al* supposed that the upper state was not linear, and could be the $3^2A'$ calculated by Shih *et al.*⁴² Let us finally mention a Rydberg state near 9 eV which has been observed by resonance ionisation spectroscopy³⁷. Theoretical results⁴⁴ for this last state are in good agreement with the experiment finding.

Numerous theoretical calculations have been carried out on the ethynyl radical,⁴³⁻⁶⁰ mainly devoted to the understanding of the experimental spectra and generally limited to the $X^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Sigma$ transition. Peric, Peyerimhoff and co-workers have studied the vibronic coupling between the X and A states, including spin-orbit effects and hyperfine coupling constants.⁵³⁻⁶⁰ Some informations about the other excited states are known through the calculated vertical excitation spectrum.^{42-44,48} The potential energy curves published till now are those of Shih and co-workers,^{42,48} who tried to assign the

absorption spectra and determined approximate equilibrium geometries for several excited states, and more recently, those of Duflot and co-workers,⁴⁴ who studied extensively the $2\Sigma^+$ and 2Π PES for the $C_2H \rightarrow C_2 + H$ photodissociation. Using the results of this last work and also laser induced fluorescence data, Jackson *et al*⁶¹ presented a review of the photodissociation process of the C_2H radical formed under cometary conditions.

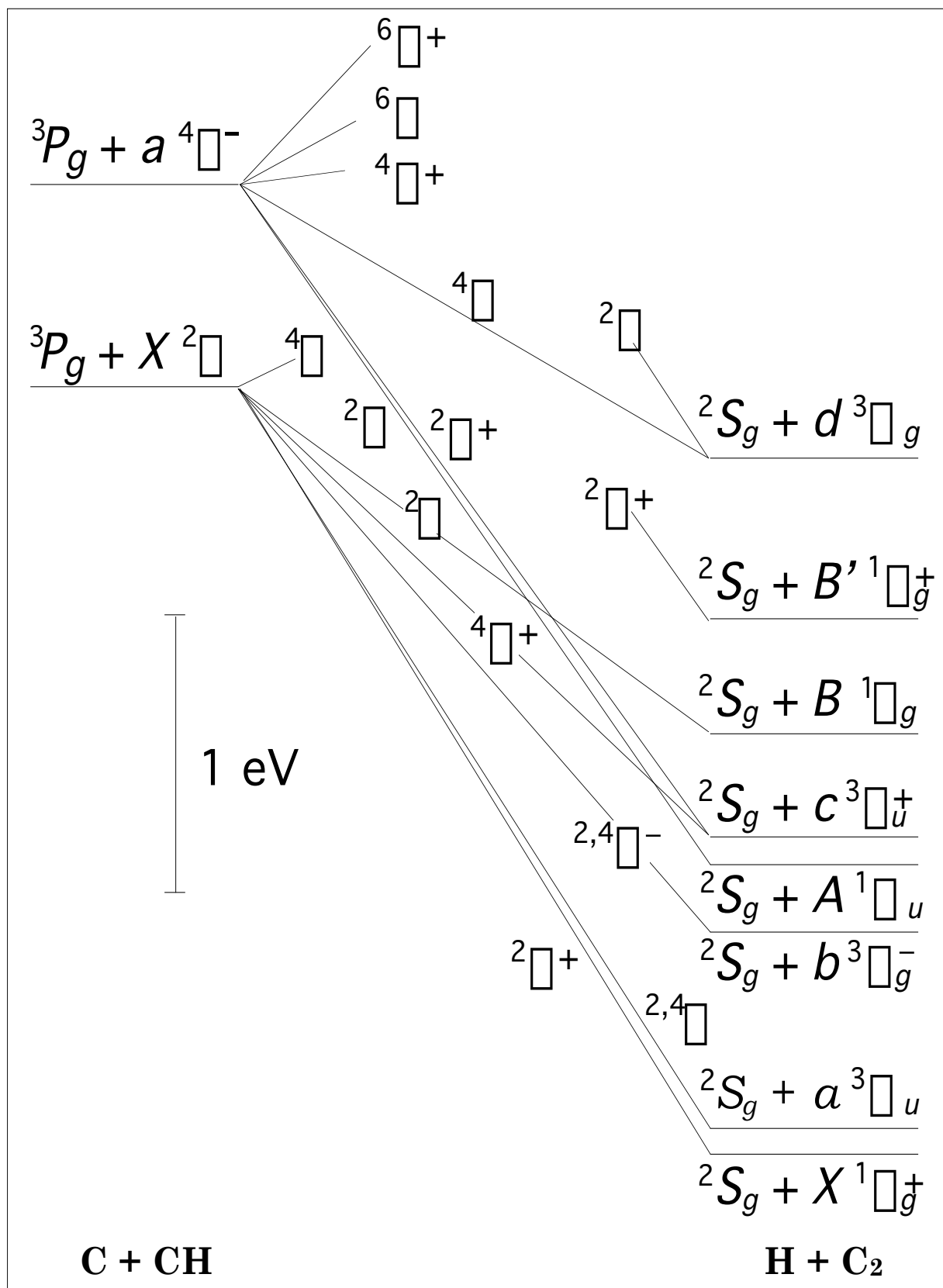
Because of the very low interstellar temperatures (10–100 K), only the reactions without barrier or with a very small one can happen in interstellar clouds. We intend in this study to investigate the potential energy surfaces (PES) issued from the reactants $C + CH$ in their ground state in order to have an outline of their topology, especially the possible existence of potential energy barriers during the approach of the reactants. With this aim in view, we calculated some parts of the twelve PES coming from the ground state reactants. Some other computations for six PES coming from the first excited states of the reactants were also performed, because these PES cross some of the lowest surfaces, thus being coupled via conical intersections. This lead us to compute five $2A'$ surfaces, four $2A''$ ones, five $4A'$ ones and four $4A''$ surfaces.

The layout of this paper is as follows. In section 2, we present the correlation diagram. In section 3, we discuss the computational details of the calculations. In section 4, the potential energy surfaces are shown along with the equilibrium structures of excited states of C_2H . Section 5 concludes.

2. Correlation Diagram

The correlation diagram presented in Figure 1 collects the spectroscopic data available for the atoms and the diatomic species CH and C_2 .⁶²⁻⁶⁴ The energies differences correspond to values without the zero-point energies. The potential energy difference between the reactants $C(^3P_g) + CH(X^2\Sigma)$ and the products $C_2(X^1\Sigma^+_g) + H(^2S_g)$, both in their ground state, is 2.78 eV, the reaction being exothermic. The excited states $a^3\Sigma_u$, $b^3\Sigma_g$, $c^3\Sigma^+_u$, and $B^1\Sigma_g$ of C_2 are energetically below the ground state of the reactants and are directly correlated to it, when considering $C_{\infty v}$ correlations. There are also two other states of C_2 which are energetically below the ground state of the reactants, namely the $A^1\Sigma_u$ and $B^1\Sigma^+_g$ states. The $A^1\Sigma_u$ state is correlated to the ground state of the reactants only if we consider a C_s correlation. This reveals a conical intersection between the $1^2\Sigma$ and the $2^2\Sigma$ states of C_2H . The $B^1\Sigma^+_g$ state which has no direct correlation with the ground and even first excited

Figure 1 Correlation diagram in C_v symmetry.



states of the reactants, is correlated to higher states of the reactants.

3. Computational Details

A reliable description of the PES requires a computational method that accounts for the important electronic rearrangements which occur from the reactants to the products, or from ground to excited states. So, we have chosen the complete active space self consistent field (CASSCF) method. The configurations included in the wavefunction are obtained by distributing the valence electrons in all possible ways among the valence orbitals, with the constraint to build an eigenfunction of the spin operators S^2 , S_z , and the symmetry operators of the C_s point group. The 1s orbitals of the two carbon atoms are kept doubly occupied as they will not participate in the bond breaking and bond forming which occur along the reaction. So, for the C_2H molecule, the active space is built with 9 electrons distributed in 9 orbitals. Each calculation has been achieved in averaging the molecular orbitals on several electronic states of a same symmetry. Then, the wavefunctions of different states of a same symmetry differ only by the CI coefficients and not by the MO. It yields a fair description of the ground and excited states, and avoids computational difficulties in regions of PES crossing.

We have also carried out CASPT2 and MRCI calculations in order to know which method is the most suitable for our study. We recall that both methods allow to account for the dynamic correlation. The CASPT2 method gives a second order estimation of the difference between the CASSCF energy and the full CI energy. In the MRCI method, the wave function is written as a linear combination of the CASSCF wave function and configuration state functions which are singly and doubly excited with respect to those of the CASSCF wavefunction. Then, the CI coefficients are optimised variationally.

The basis set used is the triple-zeta cc-pVTZ basis from Dunning⁶⁵ containing p and d polarisation orbitals for Hydrogen atom, and d and f polarisation orbitals for Carbon atom. The calculations have been performed using the program package MOLPRO.⁶⁶

These methods have been used first to calculate the dissociation energies of C-H and C-C bondings in the C_2H radical and the difference of energy between the ground state and the first excited state of reactants and products. The geometry of these species was optimised at the CASSCF level. The results are collected in Table 1 together with experimental data.

It turns out that the CASSCF+MRCI theoretical level yields the best agreement with experimental results. Nevertheless, this method is very time consuming and it would not be convenient to use it for the construction of the full potential surfaces of this system. Therefore, we tested also the MRCI method with a restricted number of

Table 1. Dissociation and excitation energies calculated with the CASSCF, CASPT2 and MRCI methods. Energies are given in eV. The ZPE have been discarded from the experimental data.

	CASSCF	CASPT2	MRCI	MRCI*	Expt.
$D_e(\text{CC-H})$	4.588	4.883	5.004	4.948	5.1 ^a
$D_e(\text{HC-C})$	7.745	7.697	7.602	7.467	7.875 ^b
$\square E$	-3.157	-2.814	-2.598	-2.519	-2.775 ^c /-2.684 ^d
$E(\text{CH } a^4\Sigma^-) - E(\text{CH } X^2\Sigma)$	0.182	0.516	0.681	0.668	0.724 ^e
$E(\text{C}_2 \text{ } a^3\Sigma_u) - E(\text{C}_2 \text{ } X^1\Sigma_g^+)$	0.49	0.117	0.091	0.035	0.087 ^e

^aReference 64.

^bReference 63.

^c $D_e(\text{CC-H}) - D_e(\text{HC-C})$

^d $D_e(\text{C-H}) - D_e(\text{C-C})$

^eReference 62.

* Restricted reference space (see text).

configurations in the reference space. Table 2 displays the calculated exoenergeticity obtained for different sizes of the reference space. The results show that the reference space can be drastically reduced with little change in the calculated exoenergeticity. In table 1, the fourth column shows MRCI results obtained with a reference space restricted to the configurations having a weight greater than 0.05 in the CASSCF wavefunction. The best overall agreement with the experimental values is obtained with the MRCI method using the full CASSCF reference space. Results of lower quality are obtained with the CASPT2 method, or with the MRCI method using the restricted reference space. Moreover, the CASPT2 method is not well suited to calculate PES displaying avoided crossings because the second order perturbation terms diverge.

Therefore, the following calculations of PES have been performed at the CASSCF/cc-pVTZ level which is sufficient for a good qualitative description, while the energy of some important points of the PES have been computed with the MRCI method with the full CASSCF reference space.

4. Results and Discussion

The aim of this work is mainly to identify the PES, issued from the reactants ground state, which could display no energy barrier higher than the energy of the reactants along the reaction pathway. Such PES will allow the formation of the products, even at very low temperature.

Table 2. Calculated exoergicity with the MRCI method, for different sizes of the reference space. Energies are given in eV.

threshold	number of CSFs ^a	CPU time ^b	exoergicity
0.000	4508	46 min	2.60
0.005	342	20 min	2.59
0.01	265	18 min	2.585
0.03	159	> 13 min	2.56
0.05	124	< 13 min	2.52

^aNumber of configuration state functions in the reference space for C far from CH.

^bCPU time on CRAY J90.

4.1. The long range part of the potential energy surfaces

We discuss firstly the features of the potential energy curves when the carbon atom approaches the diatom CH, just before the formation of the covalent bonding. This is the first region where some energy barriers are expected to occur. The R_{CH} distance was kept constant, at the value of 1.133 Å, the calculated equilibrium geometry of $\text{CH}(X^2\Sigma^-)$. Several values of the bending angle C-C-H (denoted θ) have been investigated. Starting at $\theta = 180^\circ$ (linear CCH), and going to smaller values, we have observed that most of the calculated potential energy curves versus R_{CC} are becoming more and more attractive. For values around 80° for the doublet states, and 120° for quadruplet states, all the curves are around their lowest position. Figure 2 shows the energy curves for these two values of θ . We observe that four doublet and two quadruplet PES show no barrier. Thus, along these electronic states, the C_2H molecule can be formed, even at very low temperature.

4.2. Potential energy surfaces of doublet states

Let us now investigate the PES in the whole range of nuclear configurations going from the reactants up to the products, in order to know their topology, and specifically, to know if energy barriers, higher than the energy of the reactants, could occur along the reaction path. The potential energy curves have been computed for several values of the bending angle. We present the results for $\theta = 180^\circ$ and 120° . For each angle, we have computed the C_2H dissociation profile towards $\text{C} + \text{CH}$ and also towards $\text{C}_2 + \text{H}$. In the first case, the C-H distance has been kept to 1.133 Å. In the second one, the C-C distance has been fixed at 1.25 Å. The results of these calculations are collected in figure 3 for the $\text{C} + \text{CH}$ approach and Figure 4 for the C_2

Figure 2: Energies of the doublet (a) and quadruplet (b) states issued from the reactants in their ground state vs the R_{CC} distance. Doublet states are shown for $\theta = 80^\circ$ and $R_{CH} = 1.133 \text{ \AA}$, while quadruplet states are shown for $\theta = 120^\circ$ and $R_{CH} = 1.133 \text{ \AA}$. In this figure and the following ones, energies are given in hartrees and distances in angstroms and the origin of the energies is set at -76.0 hartrees.

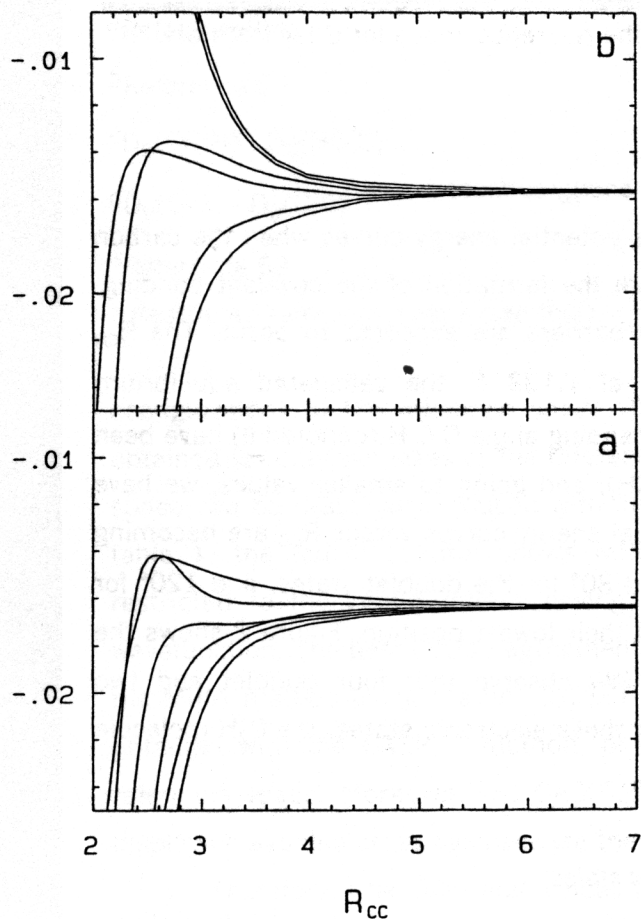
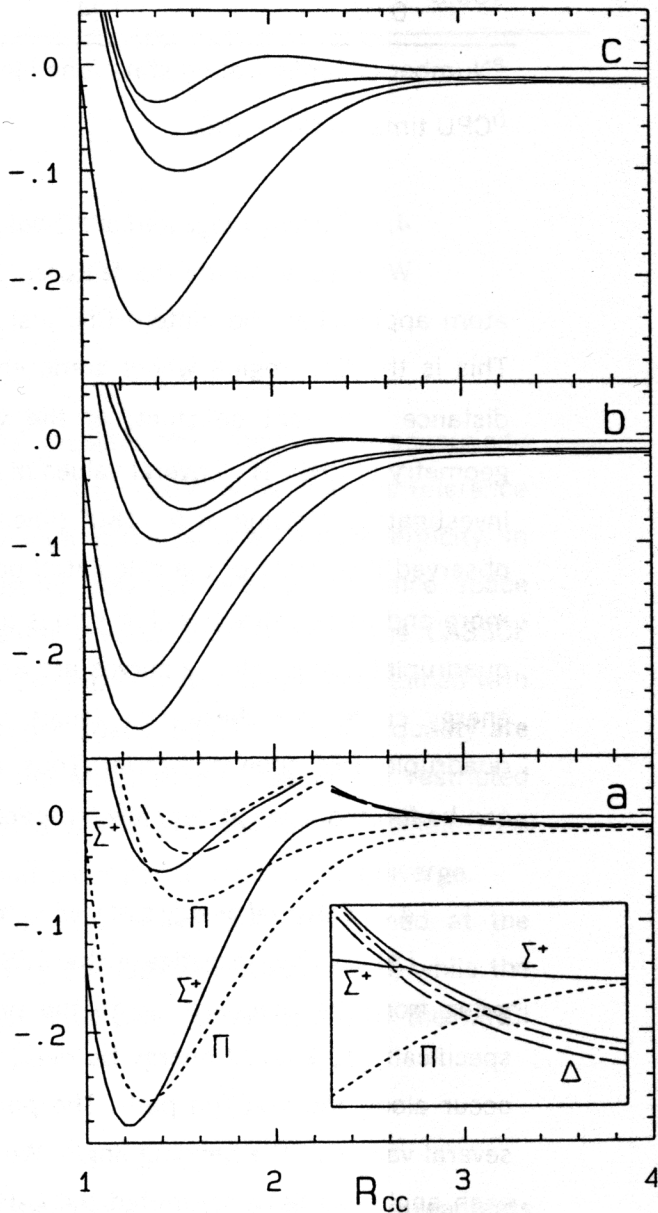


Figure 3: Energies of doublet states vs the R_{CC} distance, shown for $R_{CH} = 1.133 \text{ \AA}$ and $\theta = 180^\circ$ (a) and for $\theta = 120^\circ$, $^2A'$ states (b), $^2A''$ states (c). In a, continuous lines show Σ^+ states, short dashed lines show Π states, long dashed lines show Δ states, long dash-short dash lines show Σ^- states, and long dash-two short dashes lines show Φ states. The inset displays a magnified view of the crossings among excited states, in the range $R_{CC} = 2.6$ – $3.4 \text{ \AA}$.



+ H approach.

We consider first the collinear case, shown in Figure 3a. Four doublet PES come from the reactants in their ground state, namely the $^2\Sigma$, $^2\Sigma^+$, $^2\Sigma^-$ and $^2\Pi$ surfaces. Only the Π one is attractive, the others being repulsive. This behaviour can be interpreted if we consider the electronic structure of the reactants, which is represented in figure 5. The component of the 3P state of carbon with two Π electrons leads to the Π states of C_2H . In that case, two electrons are available for the C-C Π bond, and three electrons are available for the C-C Σ bond. This shows why the $^2\Sigma$ and $^4\Sigma$ states exhibit an attractive long-range part. The two other components of the 3P state of carbon with one Π electron and one Σ electron lead to the Σ^+ , Σ^- , and Π states of C_2H . In these last two cases, figure 5 shows that 3 electrons are available for the Σ bond between the two carbon atoms. Therefore, an antibonding Σ orbital is populated by one electron, thus giving a repulsive nature to the corresponding potential energy surfaces. Figure 3a shows that around $R_{CC}=3.1 \text{ \AA}$, the repulsive surfaces cross the $^2\Sigma$ surface issued from the first excited state of the reactants, and around $R_{CC}=2.8 \text{ \AA}$, they cross the $^2\Sigma^+$ surface issued from the first excited state of the reactants. This lead to an avoided crossing between the $^2\Sigma^+$ curves and to a complicate set of conical intersections, which is however significantly higher in energy than the ground state of the reactants. An enlargement of this region is shown in the inset of figure 3a. Consequently, the $X^2\Sigma^+$ ground state of C_2H , while adiabatically linked to the ground state of reactants, is diabatically linked to the first excited states of the reactants, as long as we consider collinear configurations of CCH. This can be explained by the electronic structures of the reactants. Figure 5 shows that the electronic structure of the ground state of C_2H cannot come from the ground state of the reactants, while the first excited state of the reactants leads directly to $C_2H(X^2\Sigma^+)$.

At smaller values of R_{CC} , we see also on figure 3a that the $X^2\Sigma^+$ ground state cross both $^2\Sigma$ states, thus generating two extra conical intersections, which are located at energy below the ground state of the reactants, and therefore, are expected to influence the dynamics.

Let us now discuss the non-linear configurations. Figure 3b shows the $^2A'$ states, at $\angle=120^\circ$, and figure 3c shows the $^2A''$ states, also at $\angle=120^\circ$. The main features of the energy curves in that case are not very different from those at $\angle=180^\circ$. Around equilibrium geometry, there are two A' and one A'' curves which are quite low in energy, and well separated from higher energy curves. These curves are the A' and A'' components of the $A^2\Sigma$ state and the A' state corresponding to the $X^2\Sigma^+$ state. Around $R_{CC}=3 \text{ \AA}$, we observe a narrowing between energy curves issued from the

Figure 4 : Energies of doublet states vs the R_{CH} distance, shown for $R_{CC} = 1.25 \text{ \AA}$ and $\theta = 180^\circ$ (a) and for $\theta = 120^\circ$, $^2A'$ states (b), $^2A''$ states (c). In a, lines have the same meaning as in figure 3a.

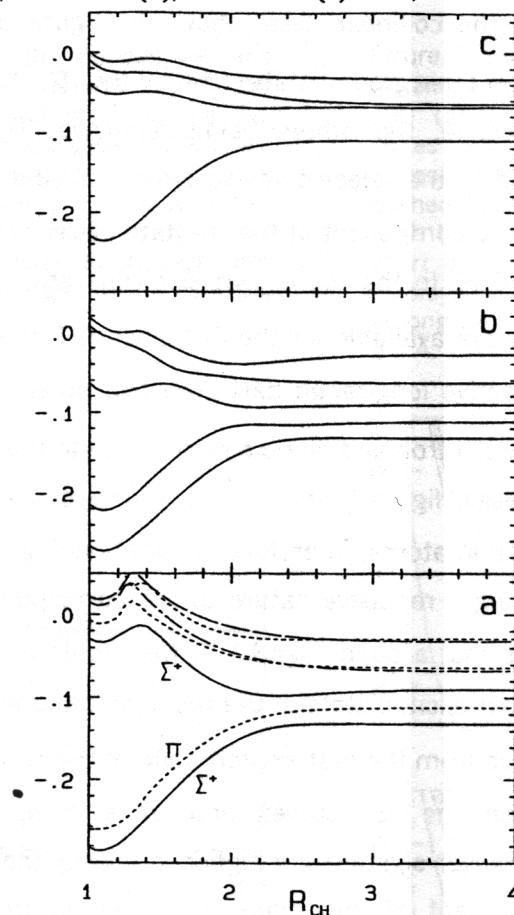
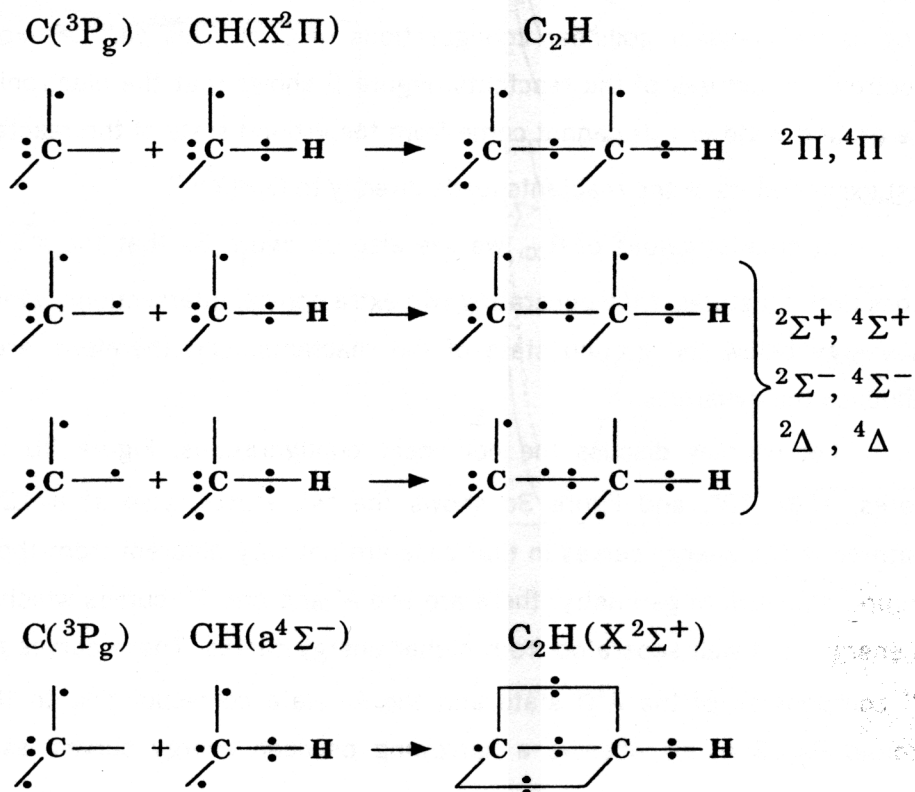


Figure 5 : Schematic electronic structures of C_2H built with $C(^3P_g)$ and $CH(X^2\Pi)$ or with $C(^3P_g)$ and $CH(a^4\Sigma^-)$.



ground state of reactants, and those issued from the first excited state of the reactants. This narrowing indicates the avoided crossings which come from the crossings discussed previously between energy curves for collinear configurations. The consequence of these avoided crossings is to generate soft energy barriers on the lowest excited state curves. As it was shown previously on figure 2, these barriers disappear for a smaller bending angle, around 80° . The reason for the favoured perpendicular approach of the carbon atom toward CH stems from the fact that the electron of CH available for bonding is in a π orbital. The same effect has been also observed with the reaction $N + CH$.⁶⁷

The energy curves versus the R_{CH} distance are collected in figure 4. In the region of small R_{CH} distances, the $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Sigma$ PES, along with their A' and A'' components in C_s symmetry, display deep potential wells. They are well separated from the other PES, which all exhibit a repulsive behaviour. If we consider the energy of the ground state of reactants, around -0.017 hartrees on figure 3a, we see that the potential energy curves of the excited states in figure 4 are mainly below that limit, except in the small region at short R_{CH} distances. Moreover, relaxing the R_{CC} distance would lower the energy curves. It is therefore possible to find a reaction pathway on these PES, starting from the ground state of the reactants at low collisional energy, and going to the products. Then all these PES are available for the reaction dynamics. Previously, we have shown that four doublet PES had no barrier opposing to the approach of C towards CH. With the results collected in figures 3 and 4, we see that no other barrier is present on the reaction pathway on any of these four doublet PES. Among these four states, two are of A' symmetry and two of A'' symmetry. One A' state corresponds to the $X^2\Sigma^+$ state of C_2H , one pair (A', A'') corresponds to the $A^2\Sigma$, and the last A'' corresponds to the first $^2\Sigma$ state. From the correlation diagram, we see that these four doublet PES lead to the $X^1\Sigma_g^+$, $a^3\Sigma_u$, and $b^3\Sigma_g^-$ states of C_2 . Therefore, these states are expected to be populated by the reaction, even at very low temperature. Now, if we consider also the electronic transitions which may be induced by the conical intersections, more states will be populated. In figure 3a, there is a crossing between the $X^2\Sigma^+$ potential energy curve and the second $^2\Sigma$ one, around $R_{CC}=2$ Å. Then, this second $^2\Sigma$ curve crosses the second $^2\Sigma^+$ curve around $R_{CC}=1.3$ Å. Both crossings are below the energy of the ground state reactants. Thus, we may expect the participation of the $2^2\Sigma^+$ and the $2^2\Sigma$ states to the dynamics of the reaction, leading to the production of $C_2(A^1\Sigma_u)$ and $C_2(c^3\Sigma_u^+)$.

4.3. Potential energy surfaces of quadruplet states

The potential energy curves for the quadruplet states, computed at the same

geometries than the doublet states, are shown in figure 6 for the C + CH approach, and in figure 7 for the C₂ + H approach. Figure 6a shows the potential energy curves versus the R_{CC} distance, for $\angle=180^\circ$. We observe that several states possess a potential well. However, these wells are not so deep as those of the lowest doublet PES. Again, as mentioned before for the doublet states, many curve crossings are present, yielding many conical intersections. In figure 7a, which shows the variation of the potential energy versus the R_{CH} distance, for $\angle=180^\circ$, there is also a complicate set of crossings. All the lowest potential curves coming out of the products C₂ + H are repulsive and cross potential curves issued from highest excited states of the product, around R_{CH}=1.6 Å. Of course, in the case of states of same symmetry, avoided crossings are observed.

In the case of collisions at very low velocity, one ⁴A' and one ⁴A'' state will be involved, as shown in figure 2b. They are the components of the first ⁴Σ state which lead to C₂(a³Σ_u⁻). In figure 6a, there is a crossing between the ⁴Σ potential energy curve and the first ⁴Σ⁺ potential energy curve, around R_{CC}=1.6 Å. Thus, the ⁴Σ⁺ state may be expected to participate to the reaction dynamics. It leads to C₂(c³Σ_u⁺). If we consider higher collision energies, one more ⁴A' and one more ⁴A'' states could be taken into account. They correspond to the ⁴Σ⁺ state previously mentioned, and to the ⁴Σ⁻ state, which lead to C₂(b³Σ_g⁻).

The main conclusion of this analysis of the doublet and quadruplet PES is that very low velocity collisions may be expected to produce the three lowest states of C₂ (namely the X, a and b states), and if we take into account possible electronic transitions, two more states (A and c states) can also be produced. Moreover, we cannot exclude the possible production of the higher states of C₂, namely the B, B' and d states. But in that case, a more thorough investigation of the PES would be necessary, because the PES and the possible crossings that will be involved in reaction pathway leading to these states of C₂ are lying around the energy of the ground state reactants.

4.4. Equilibrium structures

The lowest energy equilibrium structure is an important element in the knowledge of a PES. We have focused our effort on the low-lying states, especially those we expected to find at an energy lower than or around the ground state product energy.

Figure 6 : Energies of quadruplet states vs the R_{CC} distance, shown for $R_{CH} = 1.133 \text{ \AA}$ and $\theta = 180^\circ$ (a) and for $\theta = 120^\circ$, $^4A'$ states (b), $^4A''$ states (c). In a, lines have the same meaning as in figure 3a.

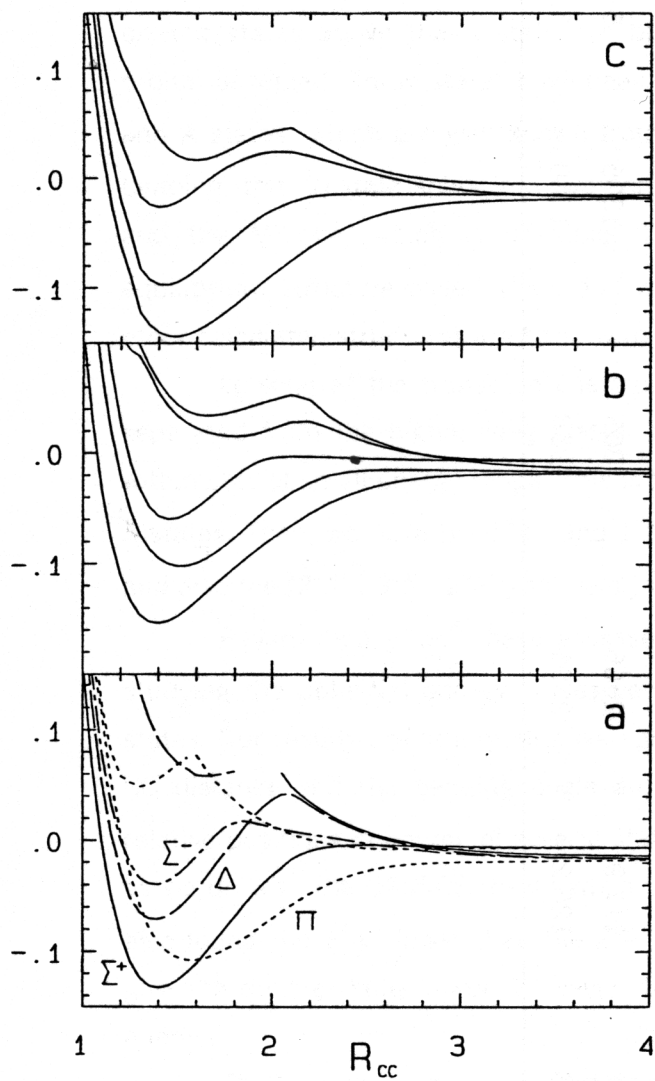


Figure 7 : Energies of quadruplet states vs the R_{CH} distance, shown for $R_{CC} = 1.25 \text{ \AA}$ and $\theta = 180^\circ$ (a) and for $\theta = 120^\circ$, $^4A'$ states (b), $^4A''$ states (c). In a, lines have the same meaning as in figure 3a.

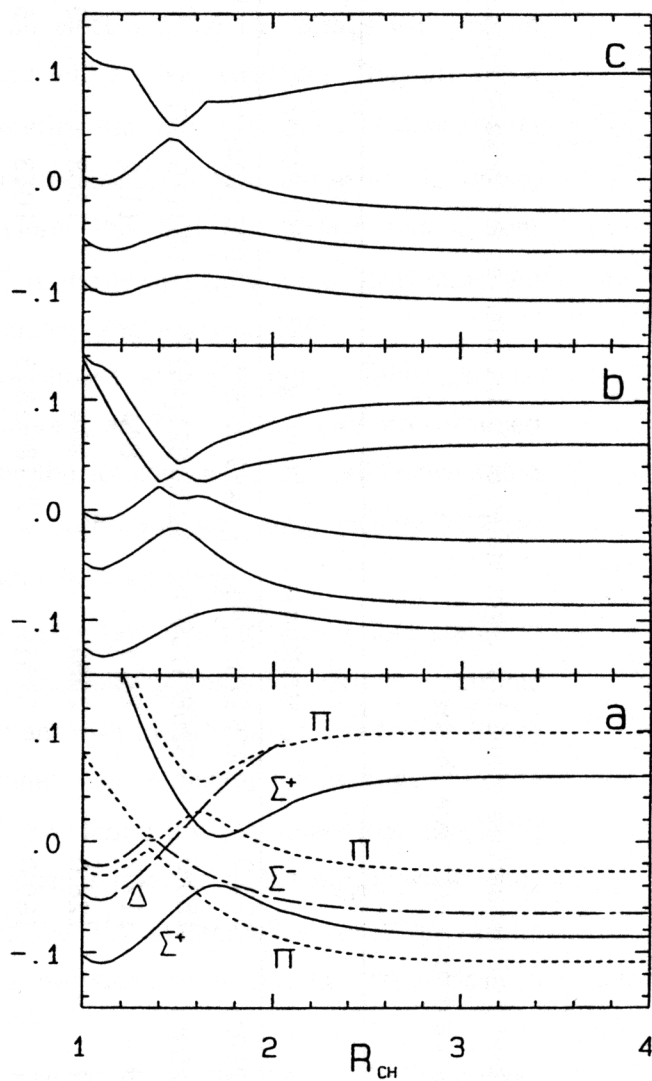


Table 3. Calculated geometries and vibrational frequencies of the first eight states of C₂H. Distances are given in Angström , frequencies in cm⁻¹ and energies in eV. The experimental values are displayed in parentheses.

states	R _{CH}	R _{CC}	∠	∠ ₁	∠ ₂	∠ ₃	T _e ^{CASSCF}	T _e ^{MRCI}
				C-H stretching	bending	C-C stretching		
X ² Σ ⁺	1.074 (1.041 ^a)	1.222 (1.216 ^a)	180.0	3353 (3612 ^b)	489 (375 ^c)	1975 (1848 ^b)	0.	0.
A ² Σ	1.083 (1.060 ^d)	1.304 (1.289 ^d)	180.0	3258(3100 ^h)	1200/621(451 ^d)	1650 (1560 ^e)	0.76	0.44 (0.46 ^f /0.45 ^g)
1 ⁴ A''	1.120	1.479	117.7	2801	844	1132	4.10	3.82
1 ⁴ A'	1.101	1.381	128.0	2982	984	1388	3.80	3.84
1 ⁴ Σ	1.090	1.541	180.0	3151	2118/i1813	1013	5.05	4.65
2 ² A''	1.121	1.510	120.2	2774	833	1022	5.36	4.83
3 ² A'	1.128	1.403	117.9	2666	903	1305	5.36	4.93
2 ⁴ A''	1.113	1.408	128.2	2795	958	1380	5.36	5.08

^aReference 31.

^bReferences 22-24.

^cReference 15.

^dReference 37.

^eReference 9.

^fReferences 14-16.

^gReferences 18, 19.

^hReference 69.

Four doublet states and four quadruplet states have been selected. The equilibrium geometries of these eight states have been optimised at the CASSCF level. The results are collected in table 3. The MRCI transition energies have been obtained by using the CASSCF optimised geometries. For the X and A states, the calculated internuclear distances are close to the experimental ones, except for the CH distance of the X state, which is too large by 0.03 Å. For the excited states above the A state, we observe larger CH and CC distances. The distance increase is particularly pronounced for r_{CC} , with a raise ranging from 0.16 up to 0.29 Å. This is consistent with the fact that all excited states above the A state are built on electronic configurations with the π^* orbital occupied. Three states have been found with a linear structure. They are the X and A states, which are well known from experiments, and also the $1^4\Sigma$ state. Upon bending, this $^4\Sigma$ state splits into two components: the A' component, which is stable, and the A'' one, which is unstable. Therefore, this last A'' surface has a bent equilibrium structure called $1^4A''$, and which is the lowest-lying quadruplet state. All other calculated structures are bent, with a bending angle around 120°.

Looking at the transition energies, we show that the X and A states are well separated from the higher-lying states, by more than 3 eV. The states are grouped within sets of small energy range. This is firstly the set containing the well known X and A states. Then, we have the $1^4A''$ and $1^4A'$ pair, with an energy range of only 0.02 eV, and also the ($2^2A''$, $3^2A'$, $2^4A''$) set, lying within a 0.25 eV range.

Peyerimhoff *et al.*⁴² have assessed approximate minima of the C_2H states in studying the potential energy curves versus the bending angle for various electronic states. Our results are in a qualitative agreement with their findings. The trends in the CC distance and the bending angle are similar. Some discrepancies appear in the relative positions in energy of several states. They found the $1^4A'$ lower than the $1^4A''$, as we do with the CASSCF result, while the order is inverted in the MRCI result. They also found the $2^4A''$ lower than the $2^2A''$ and the $3^2A'$ states, while our MRCI results give the doublet state lower. However, these inversions occur among states close in energy.

The harmonic vibrational frequencies have been computed at the CASSCF level, using finite differences of the energy gradient. The finite difference step has been carefully selected, in order to obtain stable results. We obtain a qualitative agreement with the experimental result for all frequencies of the X and A states. For the bending frequency of the A state, we give two values, corresponding to the two Renner-Teller components.⁶⁸ The highest value is more than twice as large as the experimental value. The bending frequencies for the other excited states are also very large, especially for the $1^4\Sigma$ state, a result which is questionable. The theoretical level at which the frequencies have been computed may be too low to yield reliable bending frequencies. Because this

work focus more on the understanding of the global PES rather than on the spectroscopy of C₂H, we did not try to obtain the bending frequencies with more efficient methods. The stretching frequencies of the excited states seem more reliable. They follow the expected trend, *i. e.* decreasing when the corresponding internuclear distance is increasing.

The nature of the *B* state is still not well defined. Graham *et al.*⁹ observed transitions between 3.6 and 4.8 eV, and assigned them to the *B*(²Σ or ²A') upper state. In their first work,³⁹ Hsu *et al.* suggested that the upper state they found at 4.86 eV could be the ²Σ. In a more recent work,⁴⁰ they supposed that it could be bent, and that the ³2A' state, theoretically estimated⁴² at 4.68 eV, was a good candidate. In our work, we located the ³2A' at 4.93 eV. Considering that an error around 0.1 eV is not unlikely in the MRCI transition energy, our result would agree with the findings of Hsu *et al.*, but would disagree with those of Graham *et al.*. However, in this last work, a set of vibrational frequencies is proposed (ν₁≈2700 cm⁻¹, ν₂≈840 cm⁻¹, ν₃≈1300 cm⁻¹), which is in a qualitative agreement with our results for the ³2A' state. The dispersed fluorescence intensity recorded by Hsu *et al.*⁴⁰ shows a significant intensity only when the lower state possesses bending excitation (ν₂ ≥ 5). Considering that the ³2A' state is strongly bent, this is consistent with the necessity of a strong bending in the *X* state to get large Franck-Condon factors. Hsu *et al.* have determined the rotational parameters of the *B* state, from which the geometry can be deduced. However, only two parameters are known precisely. On the basis of the estimated geometry of the ³2A' state by Shih *et al.*,⁴² Hsu *et al.* constrained the R_{CH} distance to 1.07 Å, and obtained R_{CC}=1.415 Å and ∠=109.1, which is in qualitative agreement with the theoretical estimation of Shih *et al.*. But we propose a more reliable and significantly larger value: R_{CH}=1.128 Å (table 3). Using the experimental rotational parameters, and constraining the R_{CH} distance to 1.128 Å, we obtained R_{CC}=1.398 Å and ∠=115.3°. In a second try, we constrained ∠ to 117.9°, and obtained R_{CC}=1.389 Å and R_{CH}=1.161 Å. In the first case, ∠ is too small in comparison with the *ab initio* result of table 3, while in the second case, R_{CH} is too large. In both cases, the distance R_{CC} is slightly smaller than the *ab initio* value of table 3. This agrees with the fact that CASSCF computations yield usually equilibrium geometries slightly larger than the experimental values. Then, the agreement between the *ab initio* geometry given by table 3, and the geometry deduced from rotational parameters is good for R_{CC}, but only qualitative for R_{CH} and ∠. Table 3 shows that the 2²A'' state is located 0.1 eV below the ³2A' state, and thus is also a good candidate for the *B* state. The *ab initio* geometries of these two states are very similar, except for the R_{CC} distance which is 1.51 Å, and thus is ~0.1 Å larger than the R_{CC} value deduced above from spectroscopic parameters. Accordingly, the C-C stretching frequency of the 2²A'' state is 1022 cm⁻¹ and

thus, is around 300 cm^{-1} smaller than the value proposed by Graham *et al.*. These considerations show that the calculated features of the $3^2A'$ state display a better agreement with the experimental data than do the $2^2A''$. However, the experimental data used here are still uncertain and need confirmation. A definitive assignment would require more work, both from experiment and theory.

5. Conclusion

Extensive CASSCF calculations of the PES of the $C + CH$ reaction have been carried out. These calculations reveal that at least two $2^2A'$ surfaces, two $2^2A''$, one $4^2A'$ and one $4^2A''$ surfaces, all correlated to the ground state reactants, display no barrier within the approach of $C(^3P_g)$ towards $CH(X^2\Sigma)$. Investigations of the PES along the reactants and products channels lead us to conclude that the $C(^3P_g) + CH(X^2\Sigma)$ reaction, at low temperature, can populate the $X^1\Sigma_g^+$, $A^1\Sigma_u$, $a^3\Sigma_u$, $c^3\Sigma_u^+$, and $b^3\Sigma_g^-$ states of C_2 . A more thorough survey, including the research of the $CC-H$ dissociation saddle points, would be necessary to determine if additional states of C_2 could be produced by this reaction.

All the equilibrium structures of C_2H lying below or around the energy of the ground state products have been determined. The MRCI transition energies have been calculated, and are expected to be accurate. The comparison of our *ab initio* results for the $3^2A'$ state and the experimental data for the B state yields a good agreement. This confirms the previous hypothesis.⁴⁰

In the light of these results, it appears that the $C + CH$ reaction evolves in a rather complicate way. Many PES are involved, and they are almost all coupled together either by Renner-Teller effects or by conical intersections. The calculation of the electronic branching ratio among states of C_2 should be a very demanding task, especially if one wants to take into account all the non-adiabatic couplings between the PES.

REFERENCES

- (1) Ziurys, L. M.; Saykally, R. J.; Plambeck, R.; Erickson, N. *Astrophys. J.* **1974**, *193*, L115.
- (2) Van Dishoeck, E. F.; Black, J. H. *Astrophys. J.* **1982**, *258*, 533.
- (3) Suzuki, H. *Astrophys. J.* **1983**, *272*, 579.
- (4) Richardson, S. L.; Francisco, J. S. *Mol. Phys.* **1994**, *83*, 1041.
- (5) Fang, D.-C.; Fu, X.-Y. *Int. J. Quant. Chem.* **1994**, *49*, 3.
- (6) Zhang, J.; Riehn, C. W.; Dulligan, M.; Wittig, C. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6815.
- (7) Cochran, E. L.; Adrian, F. J.; Bowers, V. A. *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 213.
- (8) Sastry, K. V. L. N.; Helminger, P.; Charo, A.; Herbst, E.; DeLucia, F. C. *Astrophys. J.* **1981**, *251*, L119.
- (9) Graham, W. R.; Dismuke, K. I.; Weltner, W., Jr. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 3817.
- (10) Jinguji, M.; McDowell, C. A.; Shimokoshi, K. *J. Mol. Struct.* **1985**, *130*, 317.
- (11) Chang, K. W.; Graham, W. R. M. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 5238.
- (12) Saykally, R. J.; Veseth, L.; Evenson, K. M. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 2247.
- (13) Brown, J. M.; Evenson, K. M. *J. Mol. Spectrosc.* **1988**, *131*, 161.
- (14) Carrick, P. G.; Pfeiffer, J.; Curl, R. F.; Koester, E.; Tittel, F. K.; Kasper, J. V. V. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 3336.
- (15) Carrick, P. G.; Merer, A. J.; Curl, R. F. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 3652.
- (16) Curl, R. F.; Carrick, P. G.; Merer, A. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 3479.
- (17) Curl, R. F.; Carrick, P. G.; Merer, A. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 4278.
- (18) Yan, W. B.; Hall, J. L.; Stephens, J. W.; Richnow, M. L.; Curl, R. F. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 1657.
- (19) Yan, W. B.; Dane, C. D.; Zeitz, D.; Hall, J. L.; Curl, R. F. *J. Mol. Spectrosc.* **1987**, *123*, 486.
- (20) Stephens, J. W.; Yan, W. B.; Richnow, M. L.; Solka, H.; Curl, R. F. *J. Mol. Struct.* **1988**, *190*, 41.
- (21) Yan, W. B.; Warner, H. E.; Amano, T. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 1712.
- (22) Milligan, D. E.; Jacox, M. E.; Abouaf-Marguin, L. *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 4562.
- (23) Jacox, M. E. *Chem. Phys.* **1975**, *7*, 424.
- (24) Jacox, M. E.; Olson, W. B. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 3134.
- (25) Shepherd, R. A.; Graham, W. R. M. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 2600.
- (26) Gottlieb, C. A.; Gottlieb, E. W.; Thaddeus, P. *Astrophys. J.* **1983**, *264*, 740.
- (27) Bogey, M.; Demuynck, C.; Destombes, J.-L. *Astron. Astrophys. J.* **1985**, *144*, L15.
- (28) Combes, F.; Boulanger, F.; Encrenaz, P. J.; Gerin, M.; Bogey, M.; Demuynck, C.;

- Destombes, J.-L. *Astron. Astrophys. J.* **1985**, *147*, L25.
- (29) Vrtilek, J. M.; Gottlieb, C. A.; Langer, W. D.; Thaddeus, W. D.; Wilson, R. W. *Astrophys. J.* **1985**, *296*, L35.
- (30) Woodward, D. R.; Pearson, J. C.; Gottlieb, C. A.; Guélin, M.; Thaddeus, P. *Astron. Astrophys.* **1987**, *186*, L14.
- (31) Bogey, M.; Demuynck, C.; Destombes, J.-L. *Mol. Phys.* **1989**, *66*, 955.
- (32) Kanamori, H.; Seki, K.; Hirota, E. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 73.
- (33) Kanamori, H.; Hirota, E. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 6699.
- (34) Kanamori, H.; Hirota, E. *J. Chem. Phys.* **1989**, *89*, 3962.
- (35) Kawaguchi, K.; Amano, T.; Hirota, E. *J. Mol. Spectrosc.* **1988**, *131*, 58.
- (36) Endo, Y.; Kanamori, H.; Hirota, E. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *160*, 280.
- (37) Cool, T. A.; Goodwin, P. M. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6978.
- (38) Hsu, Y.; Wang, P.; Yang, M.; Papousek, D.; Chen, Y.; Chiang, W. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 507.
- (39) Hsu, Y.; Min Lin, J.; Papousek, D.; Tsai, J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 6690.
- (40) Hsu, Y.-C.; Shiu, Y.-J.; Lin, C.-M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 5919.
- (41) Forney, D.; Jacox, M. E.; Thompson, W. E. *J. Mol. Spectrosc.* **1995**, *170*, 178.
- (42) Shih, S.; Peyerimhoff, S. D.; Buenker, R. J. *J. Mol. Spectrosc.* **1979**, *74*, 124.
- (43) Koures, A. G.; Harding, L. B. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1035.
- (44) Duflot, D.; Robbe, J.-M.; Flament, J.-P. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 1236.
- (45) Barsuhn, J. *Astrophys. Lett.* **1972**, *12*, 169.
- (46) Hillier, I. H.; Kendrick, J.; Guest, M. F. *Mol. Phys.* **1975**, *30*, 1133.
- (47) So, S. P.; Richards, W. C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1975**, *71*, 660.
- (48) Shih, S.; Peyerimhoff, S. D.; Buenker, R. J. *J. Mol. Spectrosc.* **1977**, *64*, 167.
- (49) Fogarasi, G.; Boggs, J. E.; Pulay, P. *Mol. Phys.* **1983**, *50*, 139.
- (50) Reimers, J. R.; Wilson, K. R.; Heller, E. J.; Langhoff, S. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 5064.
- (51) Kraemer, W. P.; Roos, B. O.; Bunker, P. R.; Jensen, P. *J. Mol. Spectrosc.* **1986**, *120*, 136.
- (52) Largo, A.; Barrientos C. *Chem. Phys.* **1989**, *138*, 291.
- (53) Thümmel, H.; Peric, M.; Peyerimhoff, S. D.; Buenker, R. J. *Z. Phys. D* **1989**, *13*, 307.
- (54) Peric, M.; Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S. D. *Mol. Phys.* **1990**, *71*, 673.
- (55) Peric, M.; Peyerimhoff, S. D.; Buenker, R. J. *Mol. Phys.* **1990**, *71*, 693.
- (56) Peric, M.; Peyerimhoff, S. D.; Buenker, R. J. *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, *148*, 180.
- (57) Peric, M.; Reuter, W.; Peyerimhoff, S. D. *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, *148*, 201.
- (58) Peric, M.; Engels, B.; Peyerimhoff, S. D. *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, *150*, 56.
- (59) Peric, M.; Engels, B.; Peyerimhoff, S. D. *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, *150*, 70.
- (60) Peric, M.; Peyerimhoff, S. D.; Buenker, R. J. *Z. Phys. D* **1992**, *24*, 177.

- (61) Jackson, W. M.; Blunt, V.; Lin, H.; Green, M.; Olivera, G.; Fink, W. H.; Bao, Y.; Urdahl, R. S.; Mohammad, F.; Zahedi, M. *Astro. and Spac. Sci.* **1996**, *236*, 29.
- (62) Huber, K. P.; Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure, IV. Constants of Diatomic Molecules*; Van Nostrand Reinhold: New York, 1979.
- (63) Ervin, K. M.; Gronert, S.; Barlow, S. E.; Gilles, M. K.; Harrison, A. G.; Bierbaum, V. M.; DePuy, C. H.; Lineberger, W. C.; Ellison, G.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5750.
- (64) Urdahl, R. S.; Bao, Y.; Jackson, W. M.; *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *178*, 425.
- (65) Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- (66) Werner, H. J.; Knowles, P. J.; Almlöf, J.; Amos, R. D.; Deegan, M. J. O.; Elbert, S. T.; Hampel, C.; Meyer, W.; Peterson, K.; Pitzer, R.; Stone, A. J.; Taylor, P. R.; Lindh, R.; Mura, M. E.; Thorsteinsson, T. *MOLPRO version 96.3*; University of Birmingham, 1996.
- (67) Rayez, M.T.; Halvick, Ph.; Rayez, J.C.; Millié, Ph.; Lévy, B. *Chem. Phys.* **1994**, *188*, 161.
- (68) Lee, T. J.; Fox, D. J.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 356.
- (69) Lai, L.-H.; Che, D.-C.; Liu, K. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6376.

~ CHAPITRE III ~

*Représentations analytiques globales
des trois premières surfaces d'énergie potentielle
de la molécule C_2H ,
Calcul de la constante de vitesse
pour la réaction $C(^3P) + CH(^2\Pi)$*

Sommaire

1. Introduction
2. Méthode
 - 2.1. Fragments diatomiques
 - 2.1.1. Partie « corrélation dynamique »
 - 2.1.2. Partie « Extended Hartree-Fock »
 - 2.2. Fragment triatomique
 - 2.2.1. Partie « corrélation dynamique »
 - 2.2.2. Partie « Extended Hartree-Fock »
 - 2.3. Stratégie
3. Méthodes de calcul
4. Résultats et discussion
5. Calculs de trajectoires classiques pour la réaction C + CH
6. Conclusion

-o0o-

Il est indispensable, pour mener à bien toute étude dynamique d'un système moléculaire, de déterminer des fonctions explicites décrivant les surfaces d'énergie potentielle (SEP) de la molécule. Ces fonctions d'énergie potentielle sont nécessaires pour des traitements classiques ou quantiques de cette dynamique.

La qualité des informations pouvant être obtenues sur les SEP, tant sur le plan de l'analyse des données expérimentales que sur celui des moyens de calculs théoriques (calculs *ab initio*), a énormément progressé au cours des dernières années. Néanmoins, la transcription de l'ensemble de ces informations dans une représentation fonctionnelle reste une tâche majeure. De plus, il existe souvent un conflit entre la précision avec laquelle la fonction représente la surface et la simplicité de la fonction. Plus celle-ci est mathématiquement élaborée, plus les calculs de dynamique qui utilisent cette fonction seront longs à réaliser.

Le concept de SEP pour les molécules est défini à travers l'approximation de Born-Oppenheimer et concerne la séparation des mouvements électroniques et nucléaires. La surface d'énergie potentielle moléculaire est l'énergie potentielle qui gouverne le mouvement des noyaux. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, les électrons ajustent instantanément leur position pour s'adapter et suivre le mouvement des noyaux. Ce type de mouvement est appelé *adiabatique* : la dynamique du système est associée à une seule SEP correspondant à un état électronique. Il existe des processus moléculaires dans lesquels le système subit des transitions entre différents états électroniques. Ceux-ci sont appelés processus non-adiabatiques et résultent de couplages entre mouvements électroniques et nucléaires qui, par définition, sont ignorés dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Ces processus apparaissent notamment lorsque les énergies des états électroniques deviennent proches.

Le développement des fonctions analytiques pour les SEP de petites molécules a connu une avancée considérable lors des dernières années. Parmi celles-ci, la méthode « Double Many Body Expansion » (DMBE) exprime l'une des approches les plus intuitives qui aient été appliquées avec succès dans des systèmes triatomiques et tétratomiques. Dans ce formalisme, le potentiel est développé en série où chacun de ses termes décrit un sous-système de n atomes, n allant de un au nombre total d'atomes dans le système. De plus, chaque terme est divisé en deux contributions, une appelée « Extended Hartree-Fock » concernant les interactions à courte portée, et une autre décrivant la corrélation dynamique c'est-à-dire les interactions à longue portée. Pour des informations pratiques concernant la méthode DMBE, le lecteur est invité à lire l'Annexe 1.

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre II, les processus non-adiabatiques sont probablement très fréquents lors de la réaction $C + CH$ à cause des nombreux croisements entre les différentes SEP. Néanmoins, nous allons négliger en première approximation l'existence de ces processus et nous consacrer dans ce chapitre à la représentation analytique des SEP des états adiabatiques. Nous nous sommes restreints à la description des trois plus basses et à leur utilisation pour des calculs de trajectoires quasi-classiques. Cependant, comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, il est probable que d'autres SEP interviennent dans la collision. Les résultats de cette étude sont présentés sous la forme d'un article soumis à « Physical Chemistry Chemical Physics ».

Global Analytical Representations of the Three Lowest Potential Energy Surfaces of the C₂H Molecule, and Rate Constants Calculations for the C(³P) + CH(²Π) Reaction

M. Boggio-Pasqua, A. I. Voronin, Ph. Halvick^{*} and J.-C. Rayez

*Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire - UMR 5803/CNRS
Université Bordeaux 1 - 33405 Talence Cedex (France)*

Abstract – Single-valued potential energy surfaces for the reaction $C(^3P) + CH(X^2\Pi) \rightarrow C_2 + H$ have been constructed from a new set of accurate *ab initio* data describing the first three electronic states of the C₂H system. The $X^2\Sigma^+$ and the $A^2\Pi$ states lead to the formation of $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ and $C_2(a^3\Pi_u)$ considering an adiabatic dissociation process. The *ab initio* calculations are of the multireference configuration interaction variety and were carried out using a polarised triple-zeta basis set. Each adiabatic potential is expressed within the double many-body expansion (DMBE) scheme which is based, in this case, on the extended Hartree-Fock approximate correlation energy model (EHFACE). To our knowledge, it is the first time that global analytical representations of the C₂H system are reported. A quasiclassical trajectory study of the title reaction has also been carried out, yielding results for the corresponding rate coefficients as a function of temperature.

^{*} To whom correspondence should be addressed. E-mail : halvick@lpct.u-bordeaux.fr. Fax : +33 556 84 66 45.

1.Introduction

The ethynyl radical C_2H is one of the most abundant polyatomic species in carbon-rich stars and interstellar clouds [1]. It is also an important intermediate in hydrocarbon combustion. C_2H also plays an important role in the formation and the destruction of carbon chain molecules C_nH (with $n = 2-6$) [2] which have been detected in interstellar medium. The C_2H radical is also the product of some reactions like $C_2 + CH_4$ [3], $H + C_2H_2$ [4] and photodissociation of acetylene [5]. The reaction $C + CH + M$ may be also a way to produce C_2H , in presence of grains. C_2H was first detected in argon matrices in 1964 [6] and later in gas phase in 1981 [7]. Experimental works concerning the kinetics of the title reaction are very sparse. To our knowledge, only three estimated values of the rate constant can be found in the literature and databases [8-10]. Many spectroscopic studies, referred in [11], have been performed but most of them are devoted to IR spectra involving the two lowest-lying states $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$. The existence of a conical intersection between these two states leads to a strong vibronic coupling which makes the spectra very complicated to resolve [12,13]. Numerous theoretical calculations have been carried out on the ethynyl radical, mainly oriented towards the determination of the two states $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$. In reference [11], we have already presented a review of these calculations. By unimolecular dissociation, C_2H is a precursor for the formation of C_2 [14], a very reactive chemical species. The study of the photodissociation of C_2H at 193 nm [15] allows Sorkhabi et al to estimate the branching ratios between the channels leading to the formation of C_2 in the states $X^1\Sigma_g^+$, $A^1\Pi_u$ and $B'^1\Sigma_g^+$ by laser induced fluorescence.

Recently, we presented the results of a good quality *ab initio* study of some parts of the 18 lowest adiabatic potential energy surfaces (PES) involved in the reaction $C + CH \rightarrow C_2H \rightarrow C_2 + H$ [11]. In order to undertake the kinetics and the dynamics of this reaction, we decided to build an analytical representation of the three lowest ones which deal with the states $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ of C_2H . These three surfaces belong to the $^2A'$ and $^2A''$ symmetry species. According to the correlation diagram displayed in ref. [11], these PES connect the reactants $CH(X^2\Pi) + C(^3P)$ to the products $C_2(X^1\Sigma_g^+, a^3\Pi_u) + H(^2S)$ via the $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ states of C_2H . A powerful tool to get an analytical description is the double many body expansion (DMBE) method proposed by A. J. C. Varandas [16-18]. This method has been successfully applied to triatomic [19-22] and tetraatomic molecules [23,24].

In the DMBE method, the molecular potential energy for a N -atom system is written as a sum of terms, each dealing with a cluster of n atoms in turn (n running from 1 to N) partitioned into extended Hartree-Fock (EHF) and dynamical correlation (dc) parts, as :

$$V(R_N) = \sum_{n=1}^N \sum_{R_n \subset R_N} [V_{EHF}^{(n)}(R_n) + V_{dc}^{(n)}(R_n)] \quad (1)$$

where R_n denotes any set of $n(n-1)/2$ coordinates referring to n atoms. R_n is a subset of R_N which is the set of the $N(N-1)/2$ coordinates of the N -atom system. The last sum in Eq. (1) is carried out over all such subsets. $V^{(n)}$ vanishes if any of the n atoms in the cluster is removed from the rest of the n -atom subsystem.

The plan of the paper is as follows. Section 2 describes succinctly the method used. Computational details are gathered in section 3. Section 4 deals with our results concerning the PES $^2A'$ and $^2A''$. A discussion of these results is also included in this section. Section 5 deals with the dynamical study of the reaction and section 6 concludes.

2. Method

2.1 Diatomic fragments

2.1.1 Dynamical correlation part

The dynamical correlation may be described by

$$V_{dc}^{(2)}(R) = - \sum_{n=6,8,10} C_n \chi_n(R) R^{-n} \quad (2)$$

where the damping functions χ_n assume the form [25]

$$\chi_n(R) = \left[1 - \exp\left(-A_n R / \rho - B_n R^2 / \rho^2\right) \right]^n \quad (3a)$$

Their role is to guarantee the correct behaviour of the long-range interaction potential represented by the sum $-\sum_n C_n R^{-n}$ in the short-range interaction region. In turn, A_n and B_n are auxiliary functions given by

$$A_n = \alpha_0 n^{-\alpha_1} \quad (3b)$$

$$B_n = \beta_0 \exp(-\beta_1 n) \quad (3c)$$

where $\alpha_0 = 16.36606$, $\alpha_1 = 0.70172$, $\beta_0 = 17.19338$, $\beta_1 = 0.09574$ are dimensionless constants, and $\rho = (11.0 + 2.5R_0)/2$ is a scaling distance defined in atomic units where $R_0 = 2(\langle r_I^2 \rangle^{1/2} + \langle r_J^2 \rangle^{1/2})$ is the Le Roy [26] parameter. I and J label the two interacting atoms, $\langle r_I^2 \rangle$ and $\langle r_J^2 \rangle$ are the corresponding expectation values of the squared radii of the outer orbitals of I and J [27]. The quadrupole-quadrupole interaction has been neglected for the $C_2(a^3\Pi_u)$ molecule. The C_6 coefficient is taken from the literature for the C_2 molecule whereas it is calculated for the CH molecule using the combination rule [28]:

$$C_6(I-J) = [C_6(I-I)C_6(J-J)]^{1/2} \quad (3d)$$

The values of the C_8 and C_{10} dispersion coefficients have been estimated using the universal correlation [18]

$$C_n/C_6 = \kappa_n R_0^{a(n-6)/2} \quad (3e)$$

with $\kappa_8 = 1$, $\kappa_{10} = 1.13$ and $a = 1.57$. We emphasise that no parameter is fitted in the V_{dc} potential.

2.1.2 Extended Hartree-Fock (EHF) part

By subtracting $V_{dc}^{(2)}$ from MRCI *ab initio* data points, we have obtained a set of new data that we have fitted by an effective potential called the EHF potential. This potential energy curve is represented by the form

$$V_{EHF}^{(2)}(R) = -DR^{-1} \left(1 + \sum_i a_i r^i \right) \exp(-\gamma r) \quad (4)$$

where $r = R - R_m$ is the displacement coordinate from the minimum of the EHF potential. R_m and D are calculated by interpolating the minimum of the EHF data points through a cubic spline whereas γ and a_i are parameters to be determined from a least-squares fit to these data.

2.2 Triatomic fragment

2.2.1 Dynamical correlation term

The three-body dynamical correlation energy can be estimated from the dispersion coefficients for the different atom-diatomic molecule interacting subsystems of the triatomic molecule. The analytical expression for this energy assumes the form [29]

$$V_{dc}^{(3)}(\mathbf{R}) = - \sum_{i=1}^3 f_i(\mathbf{R}) \sum_{n=6,8,10} C_n^{(i)}(R_i, \theta_i) \chi_n^{(i)}(r_i) r_i^{-n} \quad (5)$$

where i labels the I - JK channel associated with the separation r_i between the centre of mass of the diatomic JK and the I atom; R_i stands for the J - K bond distance. The $\chi_n^{(i)}(r_i)$ is the corresponding damping function :

$$\chi_n^{(i)}(r_i) = \left[1 - \exp\left(-A_n r_i / \rho - B_n r_i^2 / \rho^2\right) \right]^n \quad (5a)$$

with A_n , B_n and ρ defined as in section 2.1.1. The Le Roy parameter is calculated as previously but considering now the diatomic molecule as a united-atom system. In turn, $f_i(\mathbf{R})$ is a switching function chosen from the requirement that it must be +1 for R_i small and $r_i \rightarrow \infty$, and 0 when $R_i \rightarrow \infty$. The form employed in this work is

$$f_i(\mathbf{R}) = 1/2 \left\{ 1 - \tanh\left[\gamma_i^{dc} (3\rho_i - \rho_j - \rho_k)\right] \right\} \quad (5b)$$

with $\rho_i = R_i - R_{m,i}$ where $R_{m,i}$ is the R_m equilibrium distance for the diatomic molecule of the i -th channel. For simplicity, γ_i^{dc} have been chosen equal to the corresponding exponent γ_i^{EHF} for

the ρ_i coordinate in the $V_{EHF}^{(3)}$ expression (see below Eq. (6)). Of course, corresponding expressions apply for ρ_j , ρ_k , f_j and f_k . The role of this function is to select the atom-diatom dissociation channel for which the asymptotic behaviour is properly described in term of the dispersion energy. Nonetheless, there will be an overestimation of the dynamical correlation due to the contributions arising from the two-body energy terms in the atom-diatom dissociation channels [29]. Note that r_i has been approximated by [18] $r_i = (R_j + R_k)/2$ (correspondingly for r_j and r_k). In the case where the atoms J and K are identical, we have to constrain the parameter γ_j^{dc} to be equal to γ_k^{dc} to respect the symmetry of the system due to invariance of the potential energy with the exchange of carbon atoms. The C_6 coefficients have been assumed as constants and estimated with Eq. (3d). The dipole-quadrupole and quadrupole-quadrupole interactions have been neglected in the entrance channel for the $2^2A'$ and $1^2A''$ PES, these interactions being zero for the lowest PES that correlates with the lowest fine-structure level $C(^3P_0) + CH(X^2\Pi_{1/2})$ for which the quadrupole moment for atomic carbon is zero. In turn, the C_8 and C_{10} have been estimated following Eq. (3e).

2.2.2 Extended Hartree-Fock part

The three-body EHF energy assumes the form

$$\begin{aligned}
 V_{EHF}^{(3)}(\mathbf{R}) = & V_0 \left(c_0 + c_1 Q_1 + c_2 Q_3 + c_3 Q_1^2 + c_4 S_{2a}^2 + c_5 Q_1 Q_3 + c_6 S_{2b}^2 + c_7 Q_1^3 + c_8 Q_1 S_{2a}^2 + c_9 S_3^3 + c_{10} Q_1^2 Q_3 + c_{11} Q_1 S_{2b}^2 + \right. \\
 & c_{12} Q_3 S_{2a}^2 + c_{13} Q_1^4 + c_{14} Q_1^2 S_{2a}^2 + c_{15} S_{2a}^4 + c_{16} Q_1 S_3^3 + c_{17} Q_1^3 Q_3 + c_{18} Q_1^2 S_{2b}^2 + c_{19} Q_1 Q_3 S_{2a}^2 + c_{20} Q_3 S_3^3 + c_{21} S_{2a}^2 S_{2b}^2 + \\
 & c_{22} Q_1^5 + c_{23} Q_1^3 S_{2a}^2 + c_{24} Q_1 S_{2a}^4 + c_{25} Q_1^2 S_3^3 + c_{26} S_{2a}^2 S_3^3 + c_{27} Q_1^4 Q_3 + c_{28} Q_1^3 S_{2b}^2 + c_{29} Q_1^2 Q_3 S_{2a}^2 + c_{30} Q_1 Q_3 S_3^3 + \\
 & c_{31} Q_1 S_{2a}^2 S_{2b}^2 + c_{32} Q_3 S_{2a}^4 + c_{33} S_{2b}^2 S_3^3 + c_{34} Q_1^6 + c_{35} Q_1^4 S_{2a}^2 + c_{36} Q_1^2 S_{2a}^4 + c_{37} Q_1^3 S_3^3 + c_{38} Q_1 S_{2a}^2 S_3^3 + c_{39} S_{2a}^6 + \\
 & c_{40} S_3^6 + c_{41} Q_1^5 Q_3 + c_{42} Q_1^4 S_{2b}^2 + c_{43} Q_1^3 Q_3 S_{2a}^2 + c_{44} Q_1^2 Q_3 S_3^3 + c_{45} Q_1^2 S_{2a}^2 S_{2b}^2 + c_{46} Q_1 Q_3 S_{2a}^4 + c_{47} Q_1 S_{2b}^2 S_3^3 + \\
 & \left. c_{48} Q_3 S_{2a}^2 S_3^3 + c_{49} S_{2a}^4 S_{2b}^2 \right) \prod_{i=1}^3 \left[1 - \tanh(\gamma_i^{EHF} \rho_i / 2) \right]
 \end{aligned} \tag{6}$$

where Q_i ($i = 1-3$) are the D_{3h} symmetry coordinates defined by

$$\begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ \sqrt{2/3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_1 - R_1^0 \\ R_2 - R_2^0 \\ R_3 - R_3^0 \end{bmatrix} \tag{7}$$

where R_1 is the interatomic distance between the two identical atoms and

$$S_{2a}^2 = Q_2^2 + Q_3^2 \quad (8a)$$

$$S_{2b}^2 = Q_2^2 - Q_3^2 \quad (8b)$$

$$S_3^3 = Q_3^3 - 3Q_2^2 Q_3 \quad (8c)$$

The parameters R_i^0 correspond to a reference C_{2v} structure.

2.3 Strategy of fitting

The procedure to obtain the DMBE PES for a triatomic system is as follows. We have first performed MRCI calculations of the electronic energy of each diatomic fragment. Then, we have fitted the potential energy curves (PEC) by optimising the parameters of the EHF part to minimise the root mean squares of the differences between the fit and the *ab initio* energies. When two PEC reveal an avoided crossing like for the $^1\Sigma_g^+$ states, we have fitted the elements of a 2×2 matrix:

$$V = \begin{pmatrix} V_{11}(R) & V_{12}(R) \\ V_{12}(R) & V_{22}(R) \end{pmatrix} \quad (9)$$

In Eq. (9), V_{11} and V_{22} are the diabatic representations of the two electronic states for which we have used the functional form described by the sum $V_{EHF}^{(2)} + V_{dc}^{(2)}$. In turn, V_{12} is the diabatic coupling term represented by

$$V_{12}(R) = A \exp\left(-k(R - R_i)^2\right) \quad (10)$$

with R_i being the value of R corresponding to the intersection between V_{11} and V_{22} . Finally, the eigenvalues of this 2×2 matrix represent the two adiabatic curves as functions of R :

$$V_{\mp}(R) = \frac{1}{2}(V_{11} + V_{22}) \mp \frac{1}{2}\sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4V_{12}^2} \quad (11)$$

A satisfactory fitting to the data can be achieved according to the following strategy. In a first step, using the set of data related to the diabatic states in the region where these states are not close together (in other words, V_{12} is almost zero), we have fitted V_{11} and V_{22} as explained previously. Using the parameters determined by this procedure, we can calculate R_i and optimise the parameters A and k in order to minimise the root mean squares between the adiabatic potentials given by Eq. (11) and the *ab initio* points.

Since we want the adiabatic surfaces of the C_2H system and due to the fact that the $X^1\Sigma_g^+$ and the $a^3\Pi_u$ states of C_2 intersect each other giving rise to an avoided crossing between the two A' PES, we used also Eq. (11) to obtain the two-body terms associated with the C_2 fragment that can be used for the fit of these two PES (*vide infra*).

Once the diatomic fragments have been fitted, we have performed MRCI calculations of the electronic energy of the triatomic molecule over a grid of internuclear distances. For each point of the grid, we can now calculate the diatomic contributions to the energy using Eqs. (2,4). We can also calculate the three-body dynamical correlation energy term using Eq. (5). We have then subtracted these energies (full two-body and three-body dynamical correlation) from the calculated MRCI energies and finally, we have fitted the parameters of the three-body EHF energy described by Eq. (6).

3. Computational details

In order to get a reliable description of the PES, it requires a computational method that accounts for the important electronic rearrangements which occur from the reactants to the products especially in the cases where the electronic states become close in energy. We have chosen the CMRCI level using FVCAS wavefunctions as reference. Due to numerous avoided crossings among the excited states, the molecular orbitals have been averaged at the CASSCF level over several states. Both the 2s and 2p orbitals have been included in the active space, the 1s orbitals being kept doubly occupied. The reference space was restricted to the configurations having a weight greater than 0.01 in the CASSCF wave function. All single and double excitations from this reference wave function have been considered at the CMRCI level. We have used the cc-pVTZ [10s5p2d1f]/[4s3p2d1f] basis set of Dunning [30] which is a triple- ζ basis set containing d and f polarization functions centred on carbon atom. The calculations cover about 35 internuclear distances as far as the diatomic fragments are

concerned and about 450 internuclear geometries for each of the three C_2H electronic states considered. To carry out these *ab initio* calculations, we have employed the MOLPRO96 package [31].

These energy values have been used to adjust the parameters of Eqs. (4,6) with the help of the least squares method. This involves a mixed non-linear/linear procedure. The non-linear parameters have been determined using the Levenberg-Marquardt [32] method. The linear parameters are calculated at each iteration of the previous method. The optimisation of the parameters of V_{12} has been realised using MATHCAD [33]. The parameters R_i^0 defining a reference C_{2v} structure have been chosen by a trial-and-error search to get acceptable (positive) values for the parameters γ_i^{EHF} appearing in Eq. (6).

4. Results and discussion

The parameters of the curve fittings for each diatomic fragment are listed in Table 1. For the $^1\Sigma_g^+$ states, it concerns the diabatic states. To obtain the ground $X^1\Sigma_g^+$ adiabatic state, one only needs to use Eq. (11) with $A = 0.0092$ Hartree, $k = 4.6103$ bohr⁻² and $R_i = 3.082972$ bohr for V_{12} . Due to the adiabatic model for the representation of the PES, an artefact arises in the $C_2 + H$ channel. Because of the crossing between the $X^1\Sigma_g^+$ state and the $a^3\Pi_u$ state, the lowest PEC in the two body term of the DMBE expression of the $1^2A'$ electronic state is the $X^1\Sigma_g^+$ PEC for C-C distances lower than the value corresponding to the crossing and the $a^3\Pi_u$ PEC for longer distances. Conversely, the second PEC represented by the $a^3\Pi_u$ and the $X^1\Sigma_g^+$ PEC, respectively for R_{CC} shorter and longer than the intersecting value, will describe the C_2 fragment in the DMBE PES of the $2^2A'$ electronic state. To avoid any numerical difficulties due to this cusp, we have introduced a small coupling term V_{12} between the two adiabatic states so that these PEC show a smooth behaviour. We have chosen $A = 0.0004$ Hartree, $k = 5.0$ bohr⁻² and $R_i = 2.470203$ bohr.

In the dynamical correlation part of the two body term, a value of 40.0 Hartree bohr⁶ has been proposed by Cummings [34] for the value of the C_6 coefficient of the ground state of C_2 and we have also used this value for the excited state. For the CH diatomic molecule, we have found $C_6 = 16.1$ Hartree bohr⁶ using Eq. (3d) with $C_6(H-H) = 6.5$ Hartree bohr⁶ [35]. The C_8

TABLE 1. Values in atomic units of the parameters in Eq. (4) for the diatomic fragments.

coeff	CH ($X^2\Pi$)	C ₂ ($X^1\Sigma_g^+$) diab	C ₂ ($B'^1\Sigma_g^+$) diab	C ₂ ($a^3\Pi_u$)
D	0.250 033	0.479 078	0.355 359	0.503 879
R_m	2.150 686	2.385 729	2.654 340	2.521 751
a_1	3.254 556	2.778 098	3.693 710	5.106 981
a_2	4.076 329	1.938 075	5.400 277	11.563 923
a_3	3.014 847	0.037 348	4.856 261	16.006 688
a_4	1.498 611	-0.655 597	3.050 712	15.380 406
a_5	0.415362	-	0.994 498	12.088 709
a_6	-	-	-	8.981 020
a_7	-	-	-	4.041 178
γ	2.793 306	2.329 331	3.294 285	4.701 707

and C_{10} coefficients are calculated with Eq. (3e). The three body terms are numerically defined in Table 2. We have also found approximate values for the C_6 describing the dispersion forces between atom and diatomic molecule, i.e. respectively 66.5 and 31.05 Hartree bohr⁶ for the H-CC and C-CH channels using the same formulae but considering the united-atoms N for CH and Mg for C₂. We have taken $C_6(\text{N-N}) = 24.1$ Hartree bohr⁶ [28] and $C_6(\text{Mg-Mg}) = 680$ Hartree bohr⁶ [34].

The root mean squares deviations after optimisation of the parameters were 0.08, 0.07 and 0.04 eV for the $1^2A'$, $2^2A'$ and $1^2A''$ PES respectively. These three PES display linear equilibrium geometries. The one corresponding to the ground state is determined to be 1.221 (1.217) and 1.062 (1.042) Å for the CC and CH distances respectively, the experimental values [36] being written in parenthesis. In the same way, we obtained 1.291 (1.289) and 1.077 (1.060) Å for the $2^2A'$ PES [37] whereas 1.297 and 1.067 Å are found for the $1^2A''$ one. The slight difference for the equilibrium geometry with regard to the two Π state components is a result of the fit, these ones being adjusted on different sets of *ab initio* data. We found 7.51 and 4.93 eV for the values of $D_e(\text{C-CH})$ and $D_e(\text{CC-H})$ concerning the ground state PES, the corresponding experimental values being 7.88 [38] and 5.10 eV [39]. With respect to the $2^2A'$ PES, we obtained 7.11 and 4.63 eV for these quantities whereas 7.12 and 4.62 eV are found for the $1^2A''$ PES. The values calculated from experimental data are $D_e(\text{C-CH}) = 7.42$ eV and $D_e(\text{CC-H}) = 4.74$ eV. The excitation energy between X and A states is 0.40 eV which is in good agreement with the experimental value of 0.45 eV [37].

TABLE 2. Values in atomic units of the parameters in Eq. (6) for the first three PES of C₂H.

coeff	C ₂ H (1 ² A')	C ₂ H (2 ² A')	C ₂ H (1 ² A'')
V_0	-0.018 236	-0.009 292	-0.009 682
c_0	-0.989 943	-7.614 039	-16.582 487
c_1	-0.936 009	-0.966 642	-2.898 481
c_2	-2.372 032	-1.930 980	-5.754 175
c_3	-1.877 248	-2.044 477	1.074 647
c_4	-1.857 284	-2.345 207	2.906 131
c_5	-4.955 750	-7.289 692	0.239 738
c_6	2.207 535	3.088 089	5.038 162
c_7	-0.795 507	-5.907 466	0.622 137
c_8	-1.401 551	-11.326 400	-1.773 740
c_9	-0.464 701	-1.493 678	0.486 967
c_{10}	-2.609 033	-20.285 161	2.012 673
c_{11}	1.447 845	7.896 476	0.056 555
c_{12}	-0.791 378	-3.322 089	-3.007 662
c_{13}	-0.134 663	-3.792 171	-0.201 213
c_{14}	-0.025 015	-8.235 627	-0.517 564
c_{15}	0.142 682	0.738 560	0.125 276
c_{16}	-0.282 182	-0.472 377	-0.963 977
c_{17}	-0.482 835	-13.899 879	-0.715 149
c_{18}	0.355 396	5.201 539	0.402 643
c_{19}	0.344 306	-0.848 409	-0.450 027
c_{20}	-0.231 097	-0.291 083	-0.922 836
c_{21}	-0.162 215	-0.959 910	-0.087 827
c_{22}	-	-0.857 774	-
c_{23}	-	-0.323 757	-
c_{24}	-	2.108 263	-
c_{25}	-	1.650 930	-
c_{26}	-	-0.192 476	-
c_{27}	-	-2.924 283	-
c_{28}	-	-0.559 204	-
c_{29}	-	5.702 174	-
c_{30}	-	0.365 783	-
c_{31}	-	-2.150 577	-
c_{32}	-	-0.248 289	-
c_{33}	-	0.437 637	-
c_{34}	-	-0.048 116	-
c_{35}	-	0.731 436	-
c_{36}	-	1.560 960	-
c_{37}	-	1.033 721	-
c_{38}	-	-0.010 824	-
c_{39}	-	-0.317 619	-
c_{40}	-	-0.088 427	-
c_{41}	-	0.000 137	-
c_{42}	-	-0.803 257	-
c_{43}	-	3.368 696	-
c_{44}	-	0.758 926	-
c_{45}	-	-1.516 057	-
c_{46}	-	-0.066 370	-
c_{47}	-	0.112 017	-
c_{48}	-	-0.406 634	-
c_{49}	-	0.385 676	-
γ_1^{EHF}	2.339 715	2.074 834	1.144 052
γ_2^{EHF}	0.645 042	0.974 081	0.631 696
γ_1^{dc}	2.32	2.0	1.1
γ_2^{dc}	0.64	1.0	0.6
R_1^0	3.0	3.0	2.0
R_2^0	3.8	3.8	2.5

Figures 1-3 display equipotential energy contours of the three final C₂H DMBE potential surfaces for a C atom moving around a CH diatomic, the CH distance being fixed to the equilibrium one in the corresponding electronic state of the C₂H molecule. We pointed out that we have only included *ab initio* points in the region C + HC for the A'' PES. On Fig. 3, one can see that the well is very extended and consequently the PES is slightly attractive even when the carbon atom approaches the CH molecule toward the hydrogen side. For the first A' PES, this channel is only qualitatively described, the well being too deep (see Fig. 1). For the second A', this approach is repulsive as shown in Fig. 2. In these three plots, one can see the minima corresponding to the linear equilibrium geometries of the X²Σ⁺ and A²Π states of C₂H. Similar equipotential energy contours but for H moving around C₂ are shown in Figures 4-6, the C₂ distance being fixed as in the previous case. Note the absence of an energy barrier in these plots. In Figures 7-9, we show equipotential energy contours for the CC and CH stretching in linear C₂H. One can note the existence of a barrier along the C + CH approach in the diabatic X²Σ⁺ state, namely our second A' electronic state (see Fig. 8). This is due to an avoided crossing with an upper electronic state. Details about the being of this barrier are given in Ref. [11]. Figures 7 and 8 exhibit a small shoulder that reflects the change of nature of the states around the intersection between the diabatic X²Σ⁺ and A²Π states. Fig. 10 shows more clearly the existence of this barrier and this shoulder. Even in the region of the cusp-like data points, the fits are quite acceptable.

5. Classical trajectory calculations for the C + CH reaction

The existence of an artefact in the exit channel (see Section 4) leads to an unrealistic description of the two ²A' PES in this channel. Nonetheless, these PES are acceptable to determine the reactive cross section σ^r because of the satisfactory description in the entrance channel and in the well region. Indeed, we can assume that the trajectories that have entered the dissociation channel C₂ + H will never come back and so can be confidently counted as reactive trajectories. In other words, it is the accurate part of the PES that is involved in the collision process.

Fig. 1 : Contour plot of the $1^2A'$ PES for a C atom moving around a CH molecule that lies along the x axis with the C end on the negative part of this axis and the centre of the bond fixed at the origin. The CH distance has been fixed to 2.0305 bohr. In this figure and the following ones, energies are given in hartree, distances in bohr and contours are equally spaced by 0.05 hartree.

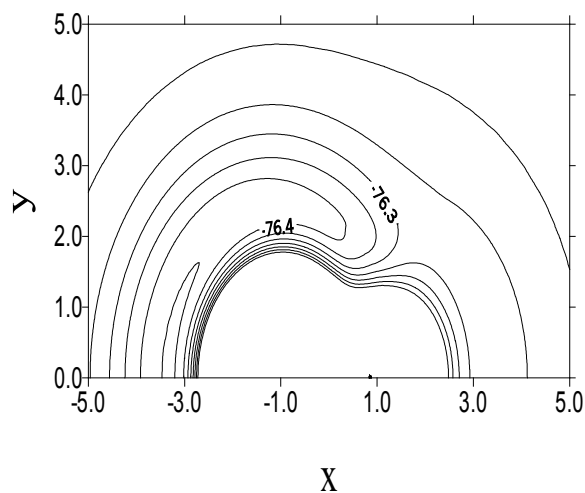


Fig. 2 : Similar contour plot as in Fig. 1 but for the $2^2A'$ PES and with the CH distance fixed to 2.046 bohr.

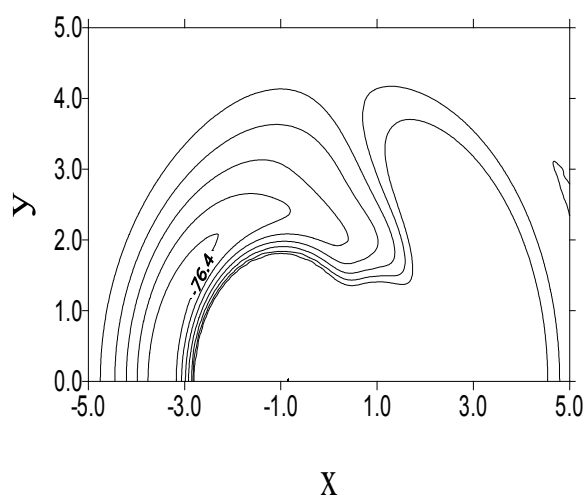


Fig. 3 : Similar contour plot as in Fig. 2 but for the $1^2A''$ PES.

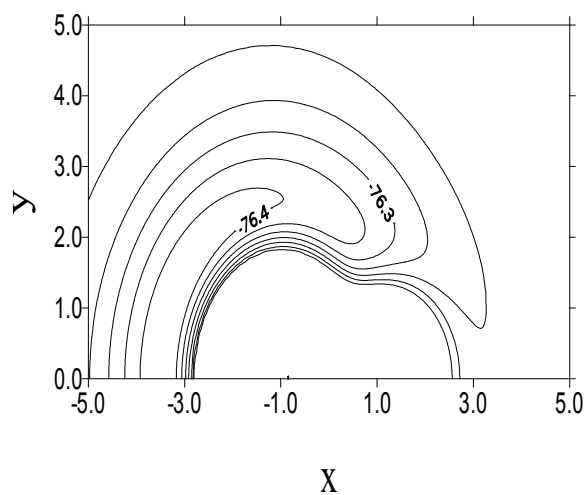


Fig. 4 : Contour plot of the $1^2A'$ PES for a H atom moving around a C_2 molecule that lies along the x axis with the centre of the bond fixed at the origin. The CC distance has been fixed to 2.3089 bohr.

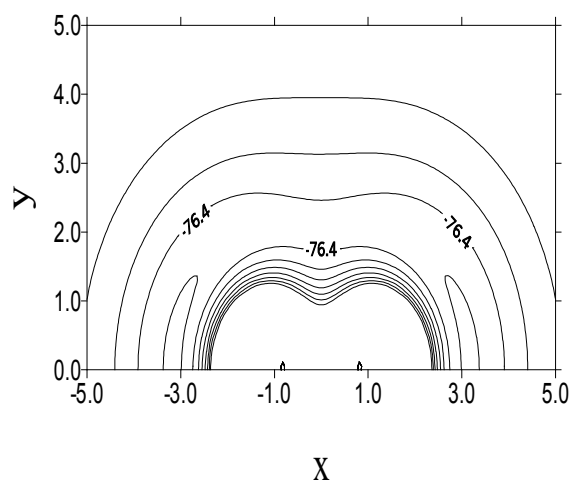


Fig. 5 : Similar contour plot as in Fig. 4 but for the $2^2A'$ PES and with the CC distance fixed to 2.4639 bohr.

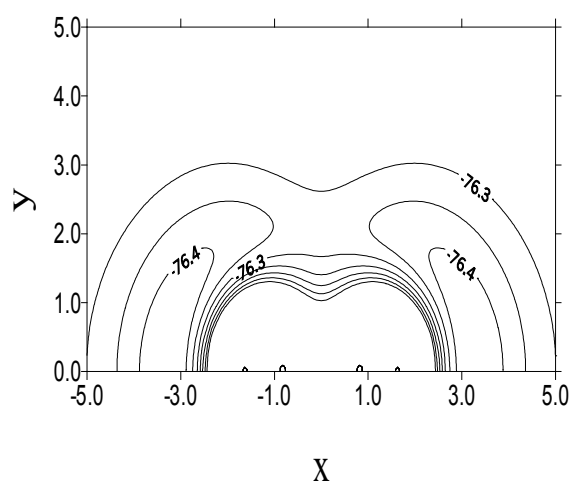


Fig. 6 : Similar contour plot as in Fig. 5 but for the $1^2A''$ PES.

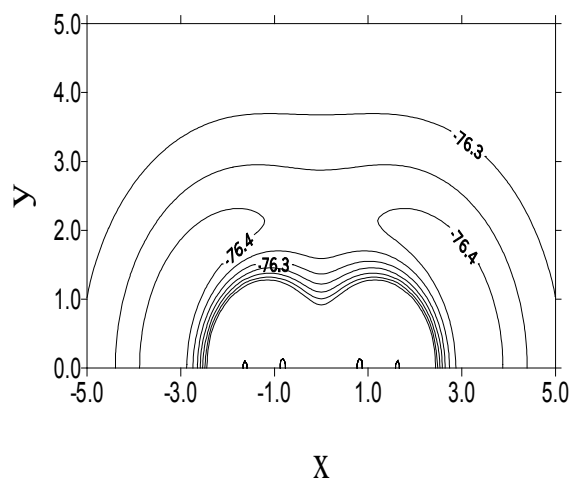


Fig. 7 : Contour plot of the $1^2A'$ PES for the stretching of the CC and CH bonds in linear C_2H .

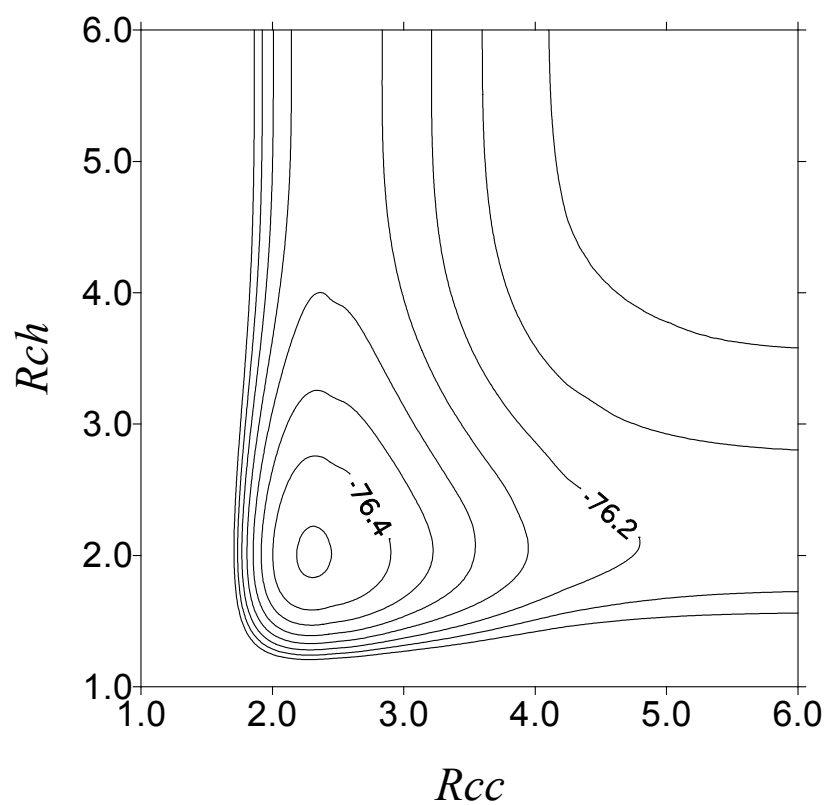


Fig. 8 : Similar contour plot as in Fig. 7 but for the $2^2A'$ PES.

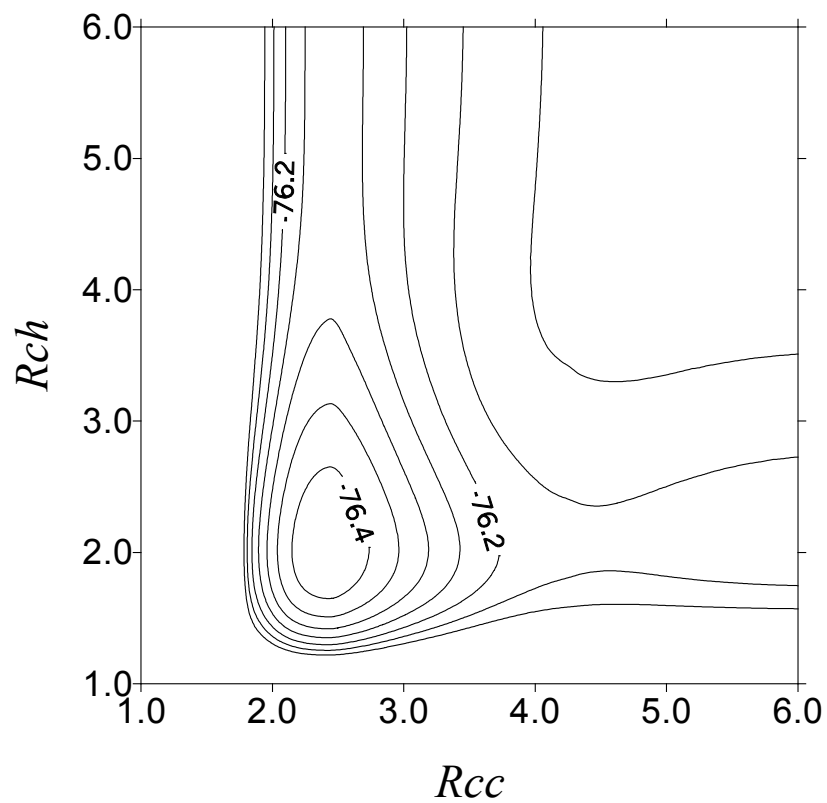


Fig. 9 : Similar contour plot as in Fig. 7 but for the $1^2A''$ PES.

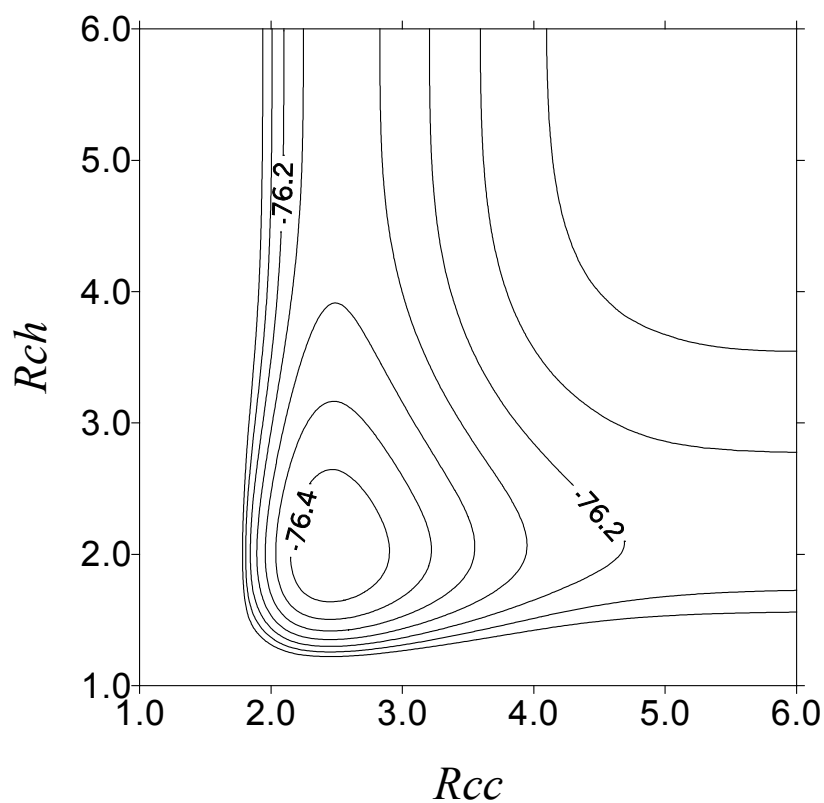
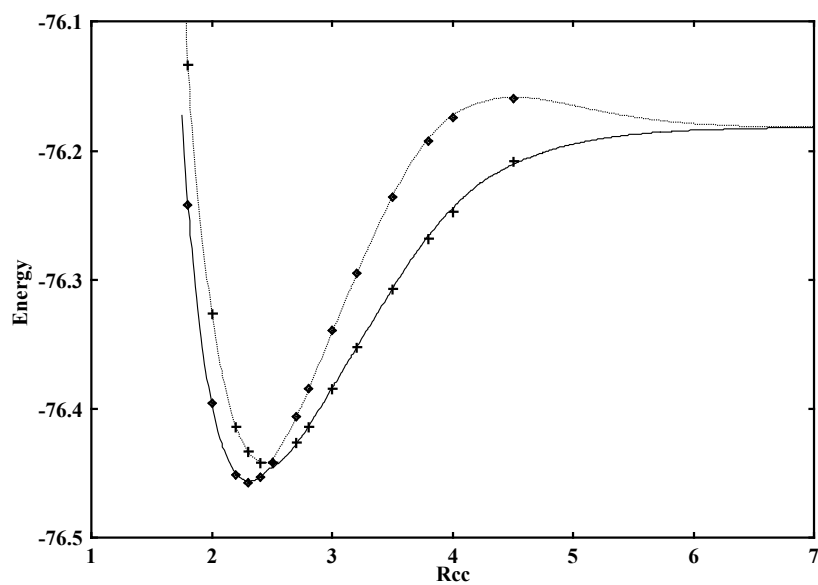


Fig. 10 : Energies of first and second doublet states vs the R_{CC} distance shown for $R_{CH} = 2.1$ bohr and a collinear approach. $\blacklozenge$, MRCI data points of the $X^2\Sigma^+$ state; solid line, DMBE PES of $1^2A'$ state; $+$, MRCI data points of $A^2\Pi$ state; dashed line, DMBE PES of $2^2A'$ state.



For all these calculations, the CH molecule was kept in its ground ro-vibrational state ($v = 0, j = 0$) for each collisional energy. All other initial conditions have been chosen using the standard procedures [40]. Batches of 100 trajectories per collisional energy were run to determine the maximum value of the impact parameter (b_{max}) that leads to reaction. Batches of 1000 trajectories were then run for each translational energy. Tables 3-5 summarise the results obtained for each PES. Figures 11-12 display the calculated excitation functions $\sigma^r(E)$. One can see that the reactive cross section decreases with the collisional energy for the $1^2A'$ and the $1^2A''$ PES which is typical of a reaction occurring without a potential energy barrier whereas $\sigma^r(E)$ shows a maximum for the $2^2A'$ state in agreement with the existence of a barrier in this PES along the entrance channel. The calculated excitation functions were then used to calculate the thermalised rate coefficients $k(v,j;T)$, after being adjusted to the form:

$$\begin{aligned}\sigma^r(E) &= C(E - E_0)^n \exp[-m(E - E_0)] & E \geq E_0 \\ \sigma^r(E) &= 0 & E < E_0\end{aligned}\quad (12)$$

where C , n , m and E_0 are least-squares parameters. The values found for each PES are gathered in Table 6.

TABLE 3. Results obtained for the $1^2A'$ PES: collision energy, E , maximum value of impact parameter that leads to the reaction, b_{max} , number of reactive collisions, N_r , number of trajectories whose impact parameter is less than b_{max} , N_t , and reactive cross section, σ^r .

E (eV)	b_{max} (Å)	N_r	N_t	σ^r (Å ²)
0.005	7.011	842	951	136.7
0.01	6.524	838	951	117.8
0.025	5.781	785	934	88.2
0.05	5.356	759	951	71.9
0.1	4.942	695	909	58.7
0.15	4.803	635	893	51.5
0.2	4.653	613	874	47.7
0.3	4.514	584	889	42.1
0.4	4.374	542	874	37.3
0.5	4.276	495	908	31.3

TABLE 4. Results obtained for the $2^2A'$ PES: collision energy, E , maximum value of impact parameter that leads to the reaction, b_{max} , number of reactive collisions, N_r , number of trajectories whose impact parameter is less than b_{max} , N_t , and reactive cross section, σ^r .

E (eV)	b_{max} (Å)	N_r	N_t	σ^r (Å ²)
0.6	0.723	48	739	0.107
0.65	0.988	116	890	0.399
0.7	1.169	137	765	0.768
0.75	1.407	166	885	1.166
0.8	1.500	190	885	1.518
0.9	1.630	218	921	1.975
1.0	1.761	202	864	2.277
1.25	1.946	221	864	3.043
1.5	2.056	209	881	3.151
1.75	2.103	182	881	2.870
2.0	2.212	183	967	2.909
2.25	2.196	158	881	2.718
2.5	2.243	135	881	2.422
2.75	2.229	130	840	2.415
3.0	2.281	118	843	2.287
4.0	2.157	102	763	1.953

TABLE 5. Results obtained for the $1^2A''$ PES: collision energy, E , maximum value of impact parameter that leads to the reaction, b_{max} , number of reactive collisions, N_r , number of trajectories whose impact parameter is less than b_{max} , N_t , and reactive cross section, σ^r .

E (eV)	b_{max} (Å)	N_r	N_t	σ^r (Å ²)
0.005	5.935	253	643	43.5
0.01	5.360	262	606	39.0
0.02	4.795	282	565	36.0
0.04	4.365	438	779	33.7
0.08	4.028	342	671	26.0
0.1	3.905	235	434	25.9
0.16	3.707	348	697	21.6
0.2	3.625	351	671	21.6
0.3	3.477	354	773	17.4
0.4	3.375	291	727	14.3
0.5	3.273	201	551	12.3

TABLE 6. Values of the parameters in the equation (12).

parameters	$1^2A'$	$2^2A'$	$1^2A''$
C (Å ² eV ⁻ⁿ)	33.15	5.82	22.3
E_0 (eV)	0	0.597	0
n	-0.270	0.765	-0.127
m (eV ⁻¹)	0.398	0.665	1.395

Fig. 11 : Excitation functions $\sigma'(E)$ in $\text{\AA}^2$ calculated from the $1^2A'$ and $1^2A''$ PES. Solid line corresponds to Eq. (12) for the $1^2A'$ PES, dashed line corresponds to Eq. (12) for the $1^2A''$ PES, and the error bars correspond to the statistical error. For this figure and the two following ones, energy is in eV.

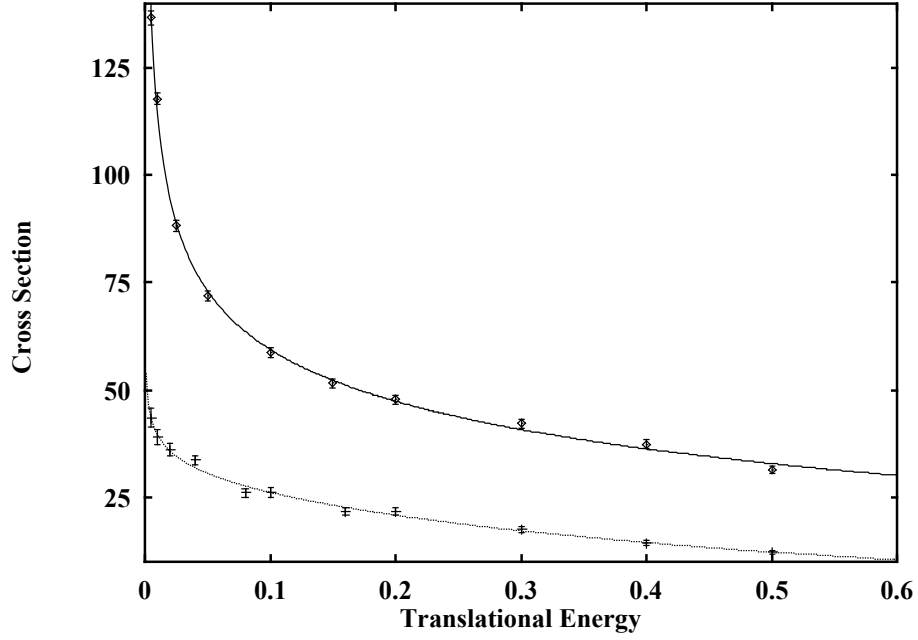
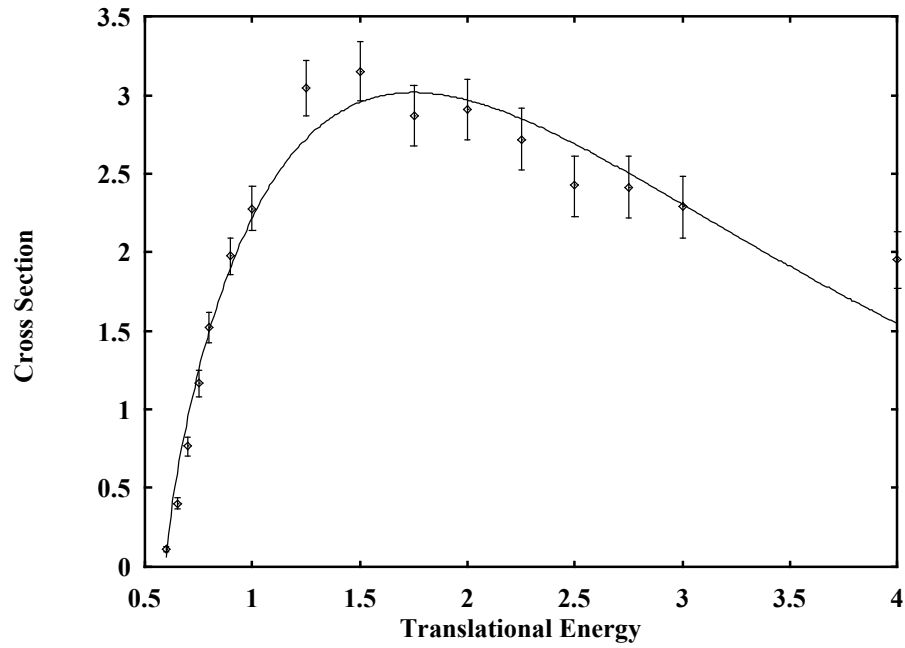


Fig. 12 : Excitation function $\sigma'(E)$ in $\text{\AA}^2$ calculated from the $2^2A'$ PES. Solid line and error bars have the same meaning as in Fig. 11.



From the total reactive cross section and by assuming a Maxwell-Boltzmann distribution over the translational energy, one obtains

$$k(v, j; T) = f_e(T) \left(\frac{8}{\pi\mu} \right)^{1/2} (kT)^{-3/2} \int_0^\infty E \exp(-E/kT) \sigma^r(E) dE \quad (13)$$

where the factor that accounts for the electronic degeneracies in the title reaction has been assumed to be

$$f_e(T) = \frac{2}{[1 + 3 \exp(-23.6/T) + 5 \exp(-62.6/T)][2 + 2 \exp(-40.2/T)]} \quad (14)$$

which goes asymptotically to 1/18 at high temperatures and to 1 at low temperatures. Note that C(³P) consists of one state in the lowest ³P₀ state, three in the ³P₁ level which is 16.4 cm⁻¹ higher in energy, and five in the ³P₂ level which is 43.5 cm⁻¹ above the ³P₀ level [41]. CH(²Π) consists of two states in the lowest ²Π_{1/2} level and two ones in the ²Π_{3/2} level which is 27.95 cm⁻¹ higher in energy [42]. Using Eqs. (12-14), the thermal rate coefficient $k(v, j; T)$ can be obtained in closed analytical form:

$$k(v, j; T) = f_e(T) C \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{(RT)^n \exp(-E_0/RT)}{(1 + mRT)^{n+2}} [\Gamma(n+2) + \Gamma(n+1)(1 + mRT)E_0/RT] \quad (15)$$

Figures 13-14 show the results of $k(v, j; T)$ corresponding to each of the three PES. An estimate extracted from a database [8] for astrochemistry is also presented in Fig. 13. This result only provides the kinetic behaviour of the C + CH reaction used in the models for understanding the evolution of the chemical composition of the interstellar matter. It does not come from direct experimental measurements of this reaction. One can see that this value of $k(T)$ is lower than our results for the 1²A' and 1²A'' PES. Considering that this value concerns the rate of consumption of a reactant, we expected to find a greater value from this estimate since our calculations have taken into account only a few PES involved in the kinetics of this reaction (see Ref. [11]). Nonetheless, the behaviour of this rate constant seems qualitatively correct for

Fig. 13 : Thermal rate coefficient $k(v,j;T) \times 10^{10}$ in $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ calculated from the $1^2A'$ and $1^2A''$ PES in comparison with an experimental result [8]. Solid line corresponds to $1^2A'$ PES, long-dashed line corresponds to $1^2A''$ PES, and dotted line corresponds to the experimental result.

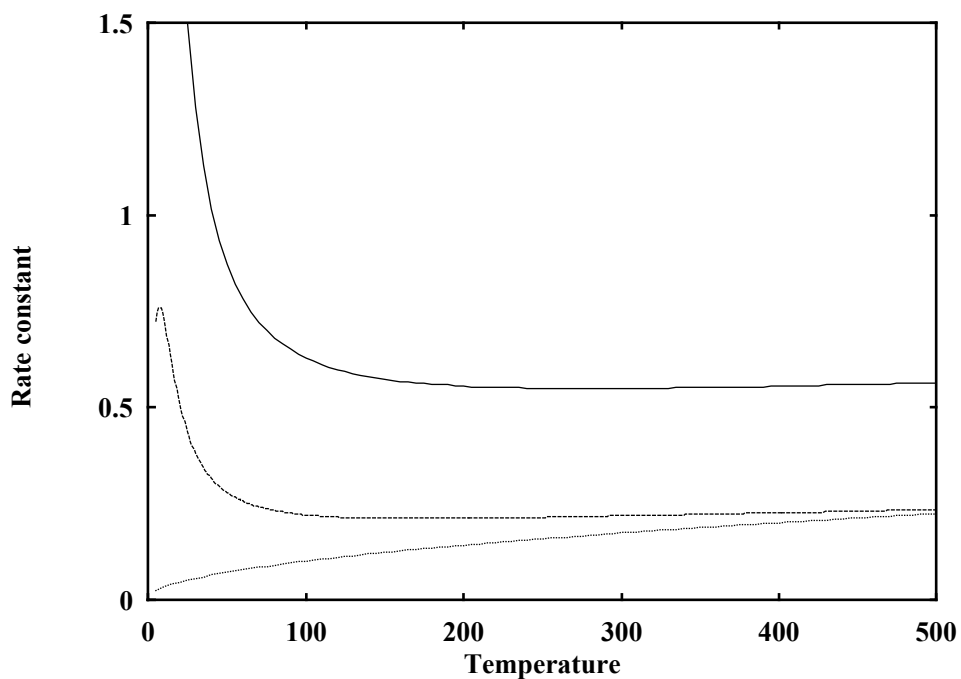
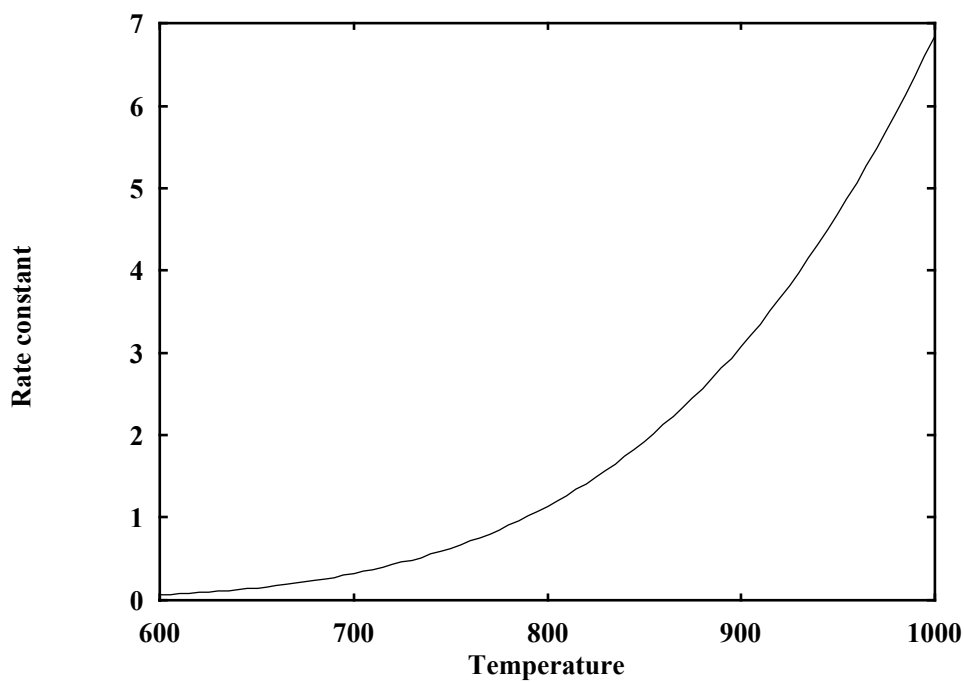


Fig. 14 : Thermal rate coefficient $k(v,j;T) \times 10^{15}$ in $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ calculated from the $2^2A'$ PES.



high temperatures. But this estimated result and our predictions are in strong disagreement for low temperatures (10-200 K). It seems that the law $k(T) = \alpha(T/300)^{1/2}$ used to describe the experimental rate constant is not reliable for this range of temperature. A second experimental estimation of $k(T)$ assuming the same temperature dependence has also been given by Westley [9] but this value is even lower by a factor 10. Markus and Roth propose a third experimental value for the rate constant [10]. They give a value of $4.15 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 300 K. This value is higher than our results and consequently seems in better agreement with our predictions.

6. Conclusion

We have obtained realistic three dimensional potential energy surfaces for the first three electronic states of the C_2H system from a new set of high level triple-zeta *ab initio* data points. The DMBE approach used in this study warrants the appropriate dissociation limits. These PES are quite smooth except maybe for the two which belong to the A' symmetry where a sudden change of behaviour occurs in the region of the avoided crossing.

These PES have been used to carry out a detailed kinetics study of the $\text{C}(^3\text{P}) + \text{CH}(X^2\Pi) \rightarrow \text{C}_2 + \text{H}$ reaction in order to calculate the rate coefficients as a function of temperature.

REFERENCES

- [1] L. M. Ziurys, R. J. Saykally, R. Plambeck and N. Erickson, *Astrophys. J.*, 1974, **193**, L115.
- [2] H. Suzuki, *Astrophys. J.*, 1983, **272**, 579.
- [3] S. L. Richardson and J. S. Francisco, *Mol. Phys.*, 1994, **83**, 1041.
- [4] D. C. Fang and X. Y. Fu, *Int. J. Quantum Chem.*, 1994, **49**, 3.
- [5] J. Zhang, C. W. Riehn, M. Dillugan and C. Wittig, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 6815.
- [6] E. L. Cochran, F. J. Adrian and V. A. Bowers, *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 213.
- [7] K. V. Sastry, P. Helminger, A. Charo, E. Herbst and F. C. De Lucia, *Astrophys. J.*, 1981, **251**, L119.
- [8] T. J. Millar, P. R. A. Farquhar and K. Willacy, *Astronomy and Astrophysics* (supplement series), 1997, **121**, 139.
- [9] F. Westley, *NSRDS-NBS*, 1980, **67**.
- [10] M. W. Markus and P. Roth, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1992, **24**, 433.
- [11] M. Boggio-Pasqua, Ph. Halvick, M.-T. Rayez, J.-C. Rayez and J.-M. Robbe, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 2009.
- [12] Y. C. Hsu, J. Min Lin, D. Papousek and J. Tsai, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 5919.
- [13] D. Forney, M. E. Jacox and W. E. Thompson, *J. Mol. Spectrosc.*, 1995, **170**, 178.
- [14] E. F. van Dishoeck and J. H. Black, *Astrophys. J.*, 1982, **258**, 533.
- [15] O. Sorkhabi, V. M. Blunt, H. Lin, D. Xu, J. Wrobel, R. Price and W. M. Jackson, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 9842.
- [16] A. J. C. Varandas, *Mol. Phys.*, 1984, **53**, 1303.
- [17] A. J. C. Varandas, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 1985, **120**, 401.
- [18] A. J. C. Varandas, *Adv. Chem. Phys.*, 1988, **74**, 255.
- [19] A. J. C. Varandas, J. Brandão and L. A. M. Quintales, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 3732.
- [20] M. R. Pastrana, L. A. M. Quintales, J. Brandão and A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 8073.
- [21] A. J. C. Varandas and A. I. Voronin, *Mol. Phys.*, 1995, **95**, 497.
- [22] A. J. C. Varandas and A. A. C. C. Pais, *Mol. Phys.*, 1988, **65**, 843.
- [23] A. J. C. Varandas, *Int. J. Quantum Chem.*, 1987, **32**, 563.

- [24] A. J. C. Varandas and A. A. C. C. Pais, in *Theoretical and Computational Models for Organic Chemistry*, ed. S. J. Formosinho, I. G. Czimadia and L. G. Arnaut, Kluwer, Dordrecht, 1991, p. 55.
- [25] A. J. C. Varandas, *Mol. Phys.*, 1987, **60**, 527.
- [26] R. J. Le Roy, *Spec. Period. Rep. Chem. Soc. Mol. Spectrosc.*, 1973, **1**, 113.
- [27] J. P. Desclaux, *At. Data Nucl. Data Tables*, 1973, **12**, 311.
- [28] D. J. Margoliash and W. J. Meath, *J. Chem. Phys.*, 1978, **68**, 1426.
- [29] A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 3524.
- [30] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007.
- [31] H.-J. Werner and P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 5803. P. J. Knowles and H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **145**, 514. H.-J. Werner and P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 5053. P. J. Knowles and H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **115**, 259.
- [32] D. W. Marquardt, *J. Soc. for Ind. Appl. Math.*, 1963, **11**, 431.
- [33] MATHCAD 4.0, *Mathsoft. Inc.*, 1993.
- [34] F. E. Cummings, *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**, 4960.
- [35] F. Maeder and W. Kutzelnigg, *Chem. Phys.*, 1979, **42**, 95.
- [36] M. Bogey, C. Demuynck and J. L. Destombes, *Mol. Phys.*, 1989, **66**, 955.
- [37] W. B. Yan, C. D. Dane, D. Zeitz, J. L. Hall and R. F. Curl, *J. Mol. Spectrosc.*, 1987, **123**, 486.
- [38] K. M. Ervin, S. Gronert, S. E. Barlow, M. K. Gilles, A. G. Harrison, V. M. Bierbaum, C. H. DePuy, W. C. Lineberger and G. B. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 5750.
- [39] R. S. Urdahl, Y. Bao and W. M. Jackson, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **178**, 425.
- [40] D. G. Truhlar and J. T. Muckerman, in *Atom-Molecule Collision Theory*, ed. R. B. Bernstein, Plenum Press, New York, 1979, p. 505.
- [41] C. E. Moore, Atomic Energy Levels (Vol. 1), *Circular of the National Bureau of Standards 467*, 1949.
- [42] K. P. Huber and G. Herzberg, in *Molecular Spectra and Molecular Structure, IV. Constants of Diatomic Molecules*, ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.

~ CHAPITRE IV ~

*Surfaces d'énergie potentielle couplées
pour les deux premiers états électroniques*

${}^2\mathcal{A}'$

de la molécule $\text{C}_2\mathcal{H}$

Sommaire

1. Introduction
 2. Transformation diabatique
 - 2.1. Méthodes de diabatisation
 - 2.2. Transformation en base diabatique via l'opérateur de moment dipolaire
 3. Représentation analytique des énergies *ab initio*
 - 3.1. Fragments diatomiques
 - 3.1.1. Partie « corrélation dynamique »
 - 3.1.2. Partie « Extended Hartree-Fock »
 - 3.2. Fragment triatomique
 - 3.2.1. Partie « corrélation dynamique »
 - 3.2.2. Partie « Extended Hartree-Fock »
 - 3.2.3. Forme analytique du terme de couplage
 - 3.3. Stratégie
 4. Méthodes de calcul
 5. Résultats et discussion
 6. Conclusion
-

-o0o-

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent, il n'est pas possible de représenter correctement les SEP des deux états $^2A'$ pour toutes les configurations moléculaires avec des fonctions mono-valuées. En effet, les surfaces $X^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi$ de C_2H se croisent pour des configurations linéaires et corrélient respectivement aux états $X^1\Sigma_g^+$ et $a^3\Pi_u$ de C_2 . Par contre, dès que l'on coude la molécule, les surfaces $1^2A'$ et $2^2A'$ ne se croisent plus pour des raisons de symétrie et ne corrélient plus à un seul état de C_2 à cause du croisement

entre les états $X^1\Sigma_g^+$ et $a^3\Pi_u$. Le processus de dissociation des deux états de C_2H peut être résumé par le schéma suivant :



Il en résulte que la représentation des SEP par des fonctions mono-valuées ne permet pas de décrire correctement l'intersection conique Σ/Π pour des configurations linéaires et, par conséquent, le croisement entre les états de C_2 dans le canal des produits.

Les caractéristiques topographiques qui sont associées à une description bi-valuée permettent à deux surfaces de se croiser pour certaines configurations et d'exhiber un croisement évité dans d'autres. Une telle représentation est donc parfaitement adaptée à la situation rencontrée pour le système C_2H et permet de résoudre le problème de description des intersections coniques.

Nous nous proposons donc, dans ce chapitre, de construire les SEP $1^2A'$ et $2^2A'$ pour la réaction $C + CH \rightarrow C_2 + H$ avec les couplages non-adiabatiques entre ces deux états. Les résultats de ces travaux sont présentés sous la forme d'un article soumis à « Physical Chemistry Chemical Physics ».

Coupled *Ab Initio* Potential Energy Surfaces for the two Lowest $^2A'$ Electronic States of the C_2H Molecule

M. Boggio-Pasqua, A. I. Voronin, Ph. Halvick* and J.-C. Rayez

Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire - UMR 5803/CNRS

Université Bordeaux 1 - 33405 Talence Cedex (France)

A. J. C. Varandas

Departamento de Química

Universidade de Coimbra – 3049 Coimbra Codex (Portugal)

Abstract – Realistic two-valued potential energy surfaces for the reaction $C(^3P) + CH(X^2\Pi) \rightarrow C_2 + H$ have been constructed from a set of accurate *ab initio* data describing the first two $^2A'$ electronic states of the C_2H system. The $X^2\Sigma^+$ and the $A^2\Pi$ states lead to the formation of $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ and $C_2(a^3\Pi_u)$ considering an adiabatic dissociation process. The *ab initio* calculations are of the multireference configuration interaction variety and were carried out using a polarised triple-zeta basis set. The adiabatic energies are given in our analytical function as the eigenvalues of a 2×2 matrix, whose diagonal elements define two diabatic surfaces. Each diabatic potential is expressed within the double many-body expansion (DMBE) scheme which is based, in this case, on the extended Hartree-Fock approximate correlation energy model (EHFACE). The non-adiabatic coupling is evaluated from matrix elements of the dipole moment operator. This off-diagonal element goes to zero for those configurations corresponding to surface intersections, so that our adiabatic surfaces display the correct Σ/Π conical intersections for linear configurations, and singlet/triplet intersections of the $H + C_2$ dissociation fragments.

* To whom correspondence should be addressed. E-mail : halvick@lpct.u-bordeaux.fr. Fax : +33 556 84 66 45.

1.Introduction

The ethynyl radical C_2H is one of the most abundant polyatomic species in carbon-rich stars and interstellar clouds [1]. It is also an important intermediate in hydrocarbon combustion. C_2H plays also an important role in the formation and destruction of carbon chain molecules C_nH (with $n = 2-6$) [2] which have been detected in interstellar medium. C_2H radical is also the product of some reactions like $C_2 + CH_4$ [3], $H + C_2H_2$ [4] and photodissociation of acetylene [5]. The reaction $C + CH + M$ may be also a way to produce C_2H , in presence of grains. C_2H was first detected in argon matrices in 1964 [6] and later in gas phase in 1981 [7]. Many spectroscopic studies, referred in [8], have been performed but most of them are devoted to IR spectra involving the two lowest-lying states $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$. The existence of a conical intersection between these two states leads to a strong vibronic coupling which makes the spectra very complicated to resolve [9,10]. Numerous theoretical calculations have been carried out on the ethynyl radical, mainly oriented towards the determination of the two states $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$. In reference [8], we have already presented a review of these calculations. By unimolecular dissociation, C_2H is a precursor for the formation of C_2 [11], a very reactive chemical species. The study of the photodissociation of C_2H at 193 nm [12] allows Sorkhabi et al to estimate the branching ratios between the channels leading to the formation of C_2 in the states $X^1\Sigma_g^+$, $A^1\Pi_u$ and $B'^1\Sigma_g^+$ by laser induced fluorescence.

Recently, we have presented the results of a good quality ab initio study of some parts of the 18 lowest adiabatic potential energy surfaces (PES) involved in the reaction $C + CH \longrightarrow C_2H \longrightarrow C_2 + H$ [8]. In order to undertake the kinetics and the dynamics of this reaction, we have built an analytical representation of the three lowest ones which deal with the states $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ of C_2H [13] but without any coupling between the two $^2A'$ PES. We have also performed quasi-classical trajectories on these three adiabatic PES in order to calculate the thermal rate coefficients as a function of temperature [13]. The further step in this work is the study of the effect of non-adiabatic transitions on the dynamics of this reaction.

A powerful tool to get analytical description is the double many body expansion (DMBE) method proposed by one of us (A. J. C. V.) [14-16]. This method has been successfully applied to triatomic [17-20] and tetraatomic molecules [21,22]. In the DMBE method, the molecular potential energy for a N -atom system is written as a sum of terms, each dealing with

a cluster of n atoms in turn (n running from 1 to N) partitioned into extended Hartree-Fock (EHF) and dynamical correlation (dc) parts, as :

$$V(R_N) = \sum_{n=1}^N \sum_{R_n \subset R_N} [V_{EHF}^{(n)}(R_n) + V_{dc}^{(n)}(R_n)] \quad (1)$$

where R_n denotes any set of $n(n-1)/2$ coordinates referring to n atoms. R_n is a subset of R_N which is the set of the $N(N-1)/2$ coordinates of the N -atom system. The last sum in Eq. (1) is carried out over all such subsets. $V^{(n)}$ vanishes if any of the n atoms in the cluster is removed from the rest of the n -atom subsystem.

The plan of the paper is as follows. Section 2 describes the diabatisation method used and section 3 the DMBE fitting procedure. Computational details are gathered in section 4. Section 5 deals with our results concerning the $^2A'$ PES. A discussion of these results is also included in this section. Section 6 concludes.

2. Diabatic transformation

2.1 Methods of diabatisation

In this section, we present the transformations of the PES from the adiabatic representation to a diabatic one. The electronic states in a diabatic basis, $\{\chi_{11}^d, \chi_{22}^d\}$, are obtained by a unitary transformation from those in the adiabatic basis:

$$\begin{pmatrix} \chi_{11}^d \\ \chi_{22}^d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1^a \\ \psi_2^a \end{pmatrix} \quad (2)$$

where α is the ‘mixing angle’, which is a function of the three nuclear coordinates. Obviously, the resulting diabatic states are no longer eigenvectors of the electronic Hamiltonian, which is therefore not diagonal. Its elements become:

$$\begin{aligned} H_{11} &= E_1 \cos^2 \alpha + E_2 \sin^2 \alpha \\ H_{22} &= E_1 \sin^2 \alpha + E_2 \cos^2 \alpha \\ H_{12} &= H_{21} = (E_2 - E_1) \cos \alpha \sin \alpha \end{aligned} \quad (3)$$

There are several ways to achieve this transformation namely to determine α . The most rigorous, and computationally expensive, is by integration of the non-adiabatic coupling matrix elements (NACMEs) [23-25]. We have used an approximate, but computationally less demanding, method which exploits molecular properties to characterise the diabatic transformation. In previous applications, this approach has performed well [26-32]. The justification of such an approach is that as the adiabatic wavefunctions in the vicinity of the state-crossing mix and eventually interchange their characters, the molecular properties will reflect this character transition through the crossing. The particular molecular property used in this work to construct the transformation to the diabatic representation are the dipole moments, μ_{11} and μ_{22} , associated with these two states, and the transition dipole moment, μ_{12} , connecting them.

2.2 Transformation to a diabatic basis using dipole moment operator

The method we employ to extract α from molecular properties uses matrix elements of the form $\langle \psi_1^a | \hat{P} | \psi_1^a \rangle$, $\langle \psi_2^a | \hat{P} | \psi_2^a \rangle$ and $\langle \psi_2^a | \hat{P} | \psi_1^a \rangle$ where the Dirac brackets denote integration over electronic coordinates and $\hat{P} = \hat{\mu}_z$ (the z axis being parallel to the molecular axis for collinear CCH). Thus, the mixing angle is obtained by the diagonalisation of the matrix of the P values [27] and

$$\alpha = \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{2P_{21}}{P_{22} - P_{11}} \right) \quad (4)$$

with $P_{11} = \mu_{11}^z$, $P_{22} = \mu_{22}^z$ and $P_{21} = \mu_{21}^z$ in our case. In Eq. (4) the modulus of $\langle \psi_2^a | z | \psi_1^a \rangle$ is used to avoid problems with the arbitrary phase of the wavefunctions relative to each other at different geometries. As pointed out by Dobbyn and Knowles [31], the mixing angle derived from these values of the dipole moments often does not display a correct behaviour at the asymptotes. It is essential that this angle has either a value of 0 or 90° in these regions in order to ensure that the coupling H_{12} between the two states is zero, which is a common assumption in dynamics calculations. It exists several methods of modifying the mixing angle but none of them can be used with a set of mixing angles which behave incorrectly in any region of

coordinate space. Thus, the use of these methods still relies on obtaining a mixing angle which shows the correct general behaviour for all molecular geometries. In our case, the dipole moments also displayed crossings unrelated to the state crossing under examination. So, we have extrapolated smoothly the value of the mixing angle to impose the proper asymptotic limits.

3. Fitting of the *ab initio* energies to smooth functions

3.1 Diatomic fragments

3.1.1 Dynamical correlation part

The dynamical correlation may be described by

$$V_{dc}^{(2)}(R) = - \sum_{n=6,8,10} C_n \chi_n(R) R^{-n} \quad (5)$$

where the damping functions χ_n assume the form [33]

$$\chi_n(R) = \left[1 - \exp\left(-A_n R / \rho - B_n R^2 / \rho^2\right) \right]^n \quad (6a)$$

Their role is to guarantee the correct behaviour of the long-range interaction potential represented by the sum $-\sum_n C_n R^{-n}$ in the short-range interaction region. In turn, A_n and B_n are auxiliary functions given by

$$A_n = \alpha_0 n^{-\alpha_1} \quad (6b)$$

$$B_n = \beta_0 \exp(-\beta_1 n) \quad (6c)$$

where $\alpha_0 = 16.36606$, $\alpha_1 = 0.70172$, $\beta_0 = 17.19338$, $\beta_1 = 0.09574$ are dimensionless constants, and $\rho = (11.0 + 2.5R_0)/2$ is a scaling distance defined in atomic units where $R_0 =$

$2(\langle r_I^2 \rangle^{1/2} + \langle r_J^2 \rangle^{1/2})$ is the Le Roy [34] parameter. I and J label the two interacting atoms, $\langle r_I^2 \rangle$ and $\langle r_J^2 \rangle$ are the corresponding expectation values of the squared radii of the outer orbitals of I and J [35]. The quadrupole-quadrupole interaction has been neglected for the $C_2(a^3\Pi_u)$ molecule. The C_6 coefficient is taken from the literature for the C_2 molecule whereas it is calculated for the CH molecule using the combination rule [36]:

$$C_6(I-J) = [C_6(I-I)C_6(J-J)]^{1/2} \quad (6d)$$

The values of the C_8 and C_{10} dispersion coefficients have been estimated using the universal correlation [16]

$$C_n/C_6 = \kappa_n R_0^{a(n-6)/2} \quad (6e)$$

with $\kappa_8 = 1$, $\kappa_{10} = 1.13$ and $a = 1.57$. We remind that no parameter is fitted in the V_{dc} potential.

3.1.2 Extended Hartree-Fock (EHF) part

By subtracting $V_{dc}^{(2)}$ from MRCI *ab initio* data points, we have obtained a set of new data that we have fitted by an effective potential called the EHF potential. This potential energy curve is represented by the form

$$V_{EHF}^{(2)}(R) = -DR^{-1} \left(1 + \sum_i a_i r^i \right) \exp(-\gamma r) \quad (7)$$

where $r = R - R_m$ is the displacement coordinate from the minimum of the EHF potential. R_m and D are calculated by interpolating the minimum of the EHF data points through a cubic spline whereas γ and a_i are parameters to be determined from a least-squares fit to these data.

3.2 Triatomic fragment

3.2.1 Dynamical correlation term

The three-body dynamical correlation energy can be estimated from the dispersion coefficients for the different atom-diatomic molecule interacting subsystems of the triatomic molecule. The analytical expression for this energy assumes the form [37]

$$V_{dc}^{(3)}(\mathbf{R}) = -\sum_{i=1}^3 f_i(\mathbf{R}) \sum_{n=6,8,10} C_n^{(i)}(R_i, \theta_i) \chi_n^{(i)}(r_i) r_i^{-n} \quad (8)$$

where i labels the IJK channel associated with the separation r_i between the centre of mass of the diatomic JK and the I atom; R_i stands for the J - K bond distance. The $\chi_n^{(i)}(r_i)$ is the corresponding damping function :

$$\chi_n^{(i)}(r_i) = \left[1 - \exp\left(-A_n r_i / \rho - B_n r_i^2 / \rho^2\right) \right]^n \quad (8a)$$

with A_n , B_n and ρ defined as in section 2.1.1. The Le Roy parameter is calculated as previously but considering now the diatomic molecule as a united-atom system. In turn, $f_i(\mathbf{R})$ is a switching function chosen from the requirement that it must be +1 for R_i small and $r_i \rightarrow \infty$, and 0 when $R_i \rightarrow \infty$. The form employed in this work is

$$f_i(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \tanh \left[\gamma_i^{dc} (3\rho_i - \rho_j - \rho_k) \right] \right\} \quad (8b)$$

with $\rho_i = R_i - R_{m,i}$ where $R_{m,i}$ is the R_m equilibrium distance for the diatomic molecule of the i -th channel. For simplicity, γ_i^{dc} have been chosen equal to the corresponding exponent γ_i^{EHF} for the ρ_i coordinate in the $V_{EHF}^{(3)}$ expression (see below Eq. (9)). Of course, corresponding expressions apply for ρ_j , ρ_k , f_j and f_k . The role of this function is to select the atom-diatom dissociation channel for which the asymptotic behaviour is properly described in term of the dispersion energy. Note that r_i has been approximated by [16] $r_i = (R_j + R_k)/2$ (similar relations for r_j and r_k). In the case where the atoms J and K are identical, we have to constrain

the parameter γ_2 to be equal to γ_3 to respect the symmetry of the system due to invariance of the potential energy with the exchange of carbon atoms. The C_6 coefficients have been assumed as constant and estimated with Eq. (6d). The dipole-quadrupole and quadrupole-quadrupole interactions have been neglected in the entrance channel for the $2^2A'$ and $1^2A''$ PES. This can be justified if we consider the reaction at low energy. In this case, the carbon is mainly in the 3P_0 state, for which the quadrupole moment is zero. In turn, the C_8 and C_{10} coefficients have been estimated following Eq. (6e).

3.2.2 Extended Hartree-Fock part

The three-body EHF energy assumes the form

$$\begin{aligned}
 V_{EHF}^{(3)}(\mathbf{R}) = & V_0 \left(c_0 + c_1 Q_1 + c_2 Q_3 + c_3 Q_1^2 + c_4 S_{2a}^2 + c_5 Q_1 Q_3 + c_6 S_{2b}^2 + c_7 Q_1^3 + c_8 Q_1 S_{2a}^2 + c_9 S_3^3 + c_{10} Q_1^2 Q_3 + c_{11} Q_1 S_{2b}^2 + \right. \\
 & c_{12} Q_3 S_{2a}^2 + c_{13} Q_1^4 + c_{14} Q_1^2 S_{2a}^2 + c_{15} S_{2a}^4 + c_{16} Q_1 S_3^3 + c_{17} Q_1^3 Q_3 + c_{18} Q_1^2 S_{2b}^2 + c_{19} Q_1 Q_3 S_{2a}^2 + c_{20} Q_3 S_3^3 + c_{21} S_{2a}^2 S_{2b}^2 + \\
 & c_{22} Q_1^5 + c_{23} Q_1^3 S_{2a}^2 + c_{24} Q_1 S_{2a}^4 + c_{25} Q_1^2 S_3^3 + c_{26} S_{2a}^2 S_3^3 + c_{27} Q_1^4 Q_3 + c_{28} Q_1^3 S_{2b}^2 + c_{29} Q_1^2 Q_3 S_{2a}^2 + c_{30} Q_1 Q_3 S_3^3 + \\
 & c_{31} Q_1 S_{2a}^2 S_{2b}^2 + c_{32} Q_3 S_{2a}^4 + c_{33} S_{2b}^2 S_3^3 + c_{34} Q_1^6 + c_{35} Q_1^4 S_{2a}^2 + c_{36} Q_1^2 S_{2a}^4 + c_{37} Q_1^3 S_3^3 + c_{38} Q_1 S_{2a}^2 S_3^3 + c_{39} S_{2a}^6 + \\
 & c_{40} S_3^6 + c_{41} Q_1^5 Q_3 + c_{42} Q_1^4 S_{2b}^2 + c_{43} Q_1^3 Q_3 S_{2a}^2 + c_{44} Q_1^2 Q_3 S_3^3 + c_{45} Q_1^2 S_{2a}^2 S_{2b}^2 + c_{46} Q_1 Q_3 S_{2a}^4 + c_{47} Q_1 S_{2b}^2 S_3^3 + \\
 & \left. c_{48} Q_3 S_{2a}^2 S_3^3 + c_{49} S_{2a}^2 S_{2b}^2 \right) \prod_{i=1}^3 \left[1 - \tanh(\gamma_i^{EHF} \rho_i / 2) \right]
 \end{aligned} \tag{9}$$

where Q_i ($i = 1-3$) are the $\mathbf{D}_{3h}$ symmetry coordinates defined by

$$\begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ \sqrt{2/3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_1 - R_1^0 \\ R_2 - R_2^0 \\ R_3 - R_3^0 \end{bmatrix} \tag{10}$$

where R_1 is the inter-atomic distance between the two identical atoms and

$$S_{2a}^2 = Q_2^2 + Q_3^2 \tag{11a}$$

$$S_{2b}^2 = Q_2^2 - Q_3^2 \tag{11b}$$

$$S_3^3 = Q_3^3 - 3Q_2^2 Q_3 \tag{11c}$$

The parameters R_i^0 correspond to a reference $\mathbf{C}_{2v}$ structure.

3.2.3 Functional form of the off-diagonal Hamiltonian matrix element

We have chosen the following expression for the description of the non-adiabatic coupling term:

$$\begin{aligned}
 V_{12}^{(3)}(\mathbf{R}) = & V_0 \left(c_0 + c_1 Q_1 + c_2 Q_3 + c_3 Q_1^2 + c_4 S_{2a}^2 + c_5 Q_1 Q_3 + c_6 S_{2b}^2 + c_7 Q_1^3 + c_8 Q_1 S_{2a}^2 + c_9 S_3^3 + c_{10} Q_1^2 Q_3 + c_{11} Q_1 S_{2b}^2 + \right. \\
 & c_{12} Q_3 S_{2a}^2 + c_{13} Q_1^4 + c_{14} Q_1^2 S_{2a}^2 + c_{15} S_{2a}^4 + c_{16} Q_1 S_3^3 + c_{17} Q_1^3 Q_3 + c_{18} Q_1^2 S_{2b}^2 + c_{19} Q_1 Q_3 S_{2a}^2 + c_{20} Q_3 S_3^3 + c_{21} S_{2a}^2 S_{2b}^2 + \\
 & c_{22} Q_1^5 + c_{23} Q_1^3 S_{2a}^2 + c_{24} Q_1 S_{2a}^4 + c_{25} Q_1^2 S_3^3 + c_{26} S_{2a}^2 S_3^3 + c_{27} Q_1^4 Q_3 + c_{28} Q_1^3 S_{2b}^2 + c_{29} Q_1^2 Q_3 S_{2a}^2 + c_{30} Q_1 Q_3 S_3^3 + \\
 & \left. c_{31} Q_1 S_{2a}^2 S_{2b}^2 + c_{32} Q_3 S_{2a}^4 + c_{33} S_{2b}^2 S_3^3 \right) \prod_{i=1}^3 \exp[-\gamma_i^{EHF} \rho_i^2] \sin \theta
 \end{aligned} \tag{12}$$

where θ is the (CHC) angle. This functional form ensures that the non-adiabatic coupling term becomes zero when the C₂H system is linear and at the asymptotic regions.

3.3 Strategy of fitting

The procedure to obtain the DMBE PES for the triatomic system is as follows. We have first performed MRCI calculations of the electronic energy of each diatomic fragment. Then, we have fitted the potential energy curves (PEC) by optimising the parameters of the EHF part to minimise the root mean squares of the differences between the fit and the *ab initio* energies. When two PEC reveal an avoided crossing like for $^1\Sigma_g^+$ states, we have fitted the elements of a 2×2 matrix:

$$V = \begin{pmatrix} V_{11}(R) & V_{12}(R) \\ V_{12}(R) & V_{22}(R) \end{pmatrix} \tag{13}$$

In Eq. (13), V_{11} and V_{22} are the diabatic representations of the two electronic states for which we have used the functional form described by the sum $V_{EHF}^{(2)} + V_{dc}^{(2)}$. In turn, V_{12} is the diabatic coupling term represented by:

$$V_{12}(R) = A \exp\left(-k(R - R_i)^2\right) \tag{14}$$

with R_i being the value of R corresponding to the intersection between V_{11} and V_{22} .

Finally, the eigenvalues of this 2×2 matrix represent the two adiabatic curves as function of R :

$$V_{\mp}(R) = \frac{1}{2}(V_{11} + V_{22}) \mp \frac{1}{2}\sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4V_{12}^2} \quad (15)$$

In the case of diatomic fragment, we have not used the molecular properties to determine this diabatic representation. A satisfactory fitting to the data can be achieved according to the following strategy. In a first step, using the set of data related to the diabatic states in the region where these states are not close together (in other words, V_{12} is almost zero), we have fitted V_{11} and V_{22} as explained previously. Using the parameters determined by this procedure, we can calculate R_i and optimise the parameters A and k in order to minimise the root mean squares of the differences between adiabatic potentials given by Eq. (15) and *ab initio* points.

Once the diatomic fragments have been fitted, we have performed MRCI calculations of the electronic energy of the triatomic molecule over a grid of internuclear distances. For all non collinear geometries, we can calculate the mixing angle α using Eq. (4) and the three sets of data corresponding to the three matrix Hamiltonian elements noted H_{11}^{MRCI} , H_{22}^{MRCI} and H_{12}^{MRCI} using Eq. (3). Of course, for linear nuclear configurations where H_{12} is zero, we have included directly the adiabatic *ab initio* energies corresponding to the $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ states in the sets of data H_{11}^{MRCI} and H_{22}^{MRCI} respectively. For each point of the grid, we can now calculate the diatomic contributions to the energy using Eqs. (5,7). We can also calculate the three-body dynamical correlation energy term using Eq. (8). We have then subtracted these energies (full two-body and three-body dynamical correlation) from the calculated H_{11}^{MRCI} and H_{22}^{MRCI} energies and finally, we have fitted the parameters of the EHF three-body energy described by Eq. (9). The H_{12}^{MRCI} energies have been fitted using the function described by Eq. (12).

4. Computational details

In order to get a reliable description of the PES, it requires a computational method that accounts for the important electronic rearrangements which occur from the reactants to the products, especially in the cases where the electronic states become close in energy. We have

chosen the CMRCI level using FVCAS wavefunctions as reference. Due to numerous avoided crossings, the molecular orbitals have been averaged at the CASSCF level over several states. Both 2s and 2p orbitals have been included in the active space, 1s orbitals being kept doubly occupied. The reference space was restricted to the configurations having a weight greater than 0.01 in the CASSCF wave function. All single and double excitations from this reference wave function have been considered at the CMRCI level. We have used the cc-pVTZ [10s5p2d1f]/[4s3p2d1f] basis set of Dunning [38] which is a triple- ζ basis set containing d and f polarization functions centred on carbon atom. The calculations cover about 35 internuclear distances as far as the diatomic fragments are concerned and 400 internuclear geometries for each of the two C_2H electronic states considered. To carry out these *ab initio* calculations, we have employed the MOLPRO96 package [39].

These energy values have been used to adjust the parameters of Eqs. (7,9) with the help of the least-squares method. This involves a mixed non-linear/linear procedure. The non-linear parameters have been determined using the Levenberg-Marquardt [40] method. The linear parameters are calculated at each iteration of the previous method. The optimisation of the parameters of V_{12} has been realised using MATHCAD [41]. The parameters R_i^0 defining a reference C_{2v} structure have been chosen by a trial-and-error search to get acceptable (positive) values for the parameters γ_i appearing in Eq. (9).

5. Results and discussion

The parameters of the curve fittings for each diatomic fragment are listed in Table 1. For $^1\Sigma_g^+$ states, it concerns the diabatic states. To obtain the ground $X^1\Sigma_g^+$ adiabatic states, one only needs to use Eq. (14) with $A = 0.0092$ Hartree, $k = 4.6103$ bohr⁻² and $R_i = 3.082972$ bohr for V_{12} . In the dynamical correlation part of the two body term, a value of 40.0 Hartree bohr⁶ has been proposed by Cummings [42] for the value of the C_6 coefficient for the ground state of C_2 and we have also used this value for the excited state. For the CH diatomic molecule, we have found $C_6 = 16.1$ Hartree bohr⁶ using Eq. (6d) with $C_6(H-H) = 6.5$ Hartree bohr⁶ [43]. The C_8 and C_{10} coefficients are calculated with Eq. (6e). The three body terms are numerically defined in Table 2. We have also found approximate values for the C_6 describing the dispersion forces between atom and diatomic molecule i.e. respectively 66.5 and 31.05 Hartree bohr⁶ for the H-CC and C-CH channels using the same formulae but considering the

TABLE 1. Values in atomic units of the parameters in Eq. (7) for the diatomic fragments.

coeff	CH ($X^2\Pi$)	C ₂ ($X^1\Sigma_g^+$) diab	C ₂ ($B'^1\Sigma_g^+$) diab	C ₂ ($a^3\Pi_u$)
D	0.250 033	0.479 078	0.355 359	0.503 879
R_m	2.150 686	2.385 729	2.654 340	2.521 751
a_1	3.254 556	2.778 098	3.693 710	5.106 981
a_2	4.076 329	1.938 075	5.400 277	11.563 923
a_3	3.014 847	0.037 348	4.856 261	16.006 688
a_4	1.498 611	-0.655 597	3.050 712	15.380 406
a_5	0.415362	-	0.994 498	12.088 709
a_6	-	-	-	8.981 020
a_7	-	-	-	4.041 178
γ	2.793 306	2.329 331	3.294 285	4.701 707

united-atoms N for CH and Mg for C₂. We have taken $C_6(N-N) = 24.1$ Hartree bohr⁶ [36] and $C_6(Mg-Mg) = 680$ Hartree bohr⁶ [42].

The root mean squares deviations after optimisation of the parameters were 0.07 eV for the two PES. Both of them display linear equilibrium geometries. The one corresponding to the ground state is determined to be 1.219 (1.217) and 1.069 (1.042) Å for the CC and CH distances respectively, the experimental values [44] being written in parenthesis. In the same way, we obtained 1.298 (1.289) and 1.064 (1.060) Å for the A²Π PES [45]. We found 7.49 and 4.91 eV for the values of D_e(C-CH) and D_e(CC-H) concerning the ground state PES, the corresponding experimental values being 7.88 [46] and 5.10 eV [47]. With respect to the 2²A' PES, we obtained 7.09 and 4.59 eV for these quantities. The values calculated from experimental data are D_e(C-CH) = 7.42 eV and D_e(CC-H) = 4.74 eV. The excitation energy between X and A states is 0.40 eV which is in good agreement with the experimental value of 0.45 eV [45].

Figures 1-2 display equipotential energy contours of the two final adiabatic PES for a C atom moving around a CH diatomic, the CH distance being fixed to the equilibrium one in the corresponding electronic state of the C₂H molecule. Because we have only included a few data points for the approach of C towards CH in the H side, the description of these surfaces is only qualitative in this region. For the first A' PES, this channel display an attractive behaviour (see Fig. 1) whereas for the second A', this approach is repulsive as shown in Fig. 2. In these two plots, one can see the minima corresponding to the linear equilibrium geometry of the X²Σ⁺ and A²Π states of C₂H. Similar equipotential energy contours but for H moving around C₂ are shown in Figures 3-4, the C₂ distance being fixed as in the previous case. Note the absence of an energy barrier in these plots. In Figures 5-8, we show equipotential energy

TABLE 2. Values in atomic units of the parameters in Eqs. (9,12) for the first three PES of C₂H.

coeff	H ₁₁	H ₂₂	H ₁₂
V_0	-0.017 833	-0.009 490	-0.008 082
c_0	-1.769 871	-6.225 944	7.911 732
c_1	0.446 293	-1.718 226	1.690 802
c_2	0.057 169	-2.963 266	-1.164 298
c_3	-0.692 999	-0.194 757	3.933 685
c_4	-2.170 961	0.735 524	0.084 365
c_5	-3.977 183	0.598 110	5.476 819
c_6	2.316 282	0.501 365	-2.670 746
c_7	-1.555 497	-0.119 586	-3.681 834
c_8	-3.652 288	-0.099 498	1.188 524
c_9	-0.257 310	-0.144 695	0.086 618
c_{10}	-5.558 740	-0.139 638	-3.204 462
c_{11}	2.403 624	-0.346 999	-1.123 113
c_{12}	-1.409 283	-0.201 200	0.679 423
c_{13}	-0.974 900	-0.051 247	-0.504 149
c_{14}	-0.611 511	-0.188 285	3.297 795
c_{15}	0.588 727	-0.116 057	4.973 329
c_{16}	0.597 152	-0.153 929	4.111 647
c_{17}	-1.989 404	-0.260 001	-1.118 470
c_{18}	-0.705 993	0.118 663	-2.456 355
c_{19}	1.735 647	-0.259 596	14.449 435
c_{20}	-0.029 597	-0.141 810	3.406 386
c_{21}	-0.535 960	0.164 769	-3.961 236
c_{22}	-0.270 651	-	2.577 609
c_{23}	0.396 091	-	2.273 844
c_{24}	0.454 226	-	4.603 328
c_{25}	0.632 007	-	1.030 579
c_{26}	-0.014 723	-	3.433 328
c_{27}	-0.182 855	-	6.594 682
c_{28}	-1.092 653	-	-1.256 908
c_{29}	1.834 123	-	2.364 008
c_{30}	0.014 235	-	3.864 751
c_{31}	-0.556 952	-	-4.948 041
c_{32}	0.025 590	-	4.815 399
c_{33}	0.043 934	-	-1.690 067
c_{34}	-0.031 612	-	-
c_{35}	-0.026 650	-	-
c_{36}	-0.192 995	-	-
c_{37}	-0.046 679	-	-
c_{38}	-0.127 489	-	-
c_{39}	-0.048 090	-	-
c_{40}	0.007 695	-	-
c_{41}	-0.035 992	-	-
c_{42}	-0.089 949	-	-
c_{43}	-0.113 198	-	-
c_{44}	-0.226 055	-	-
c_{45}	0.169 150	-	-
c_{46}	-0.244 474	-	-
c_{47}	0.042 349	-	-
c_{48}	-0.006 076	-	-
c_{49}	0.027 987	-	-
γ_1^{EHF}	1.594 653	1.431 176	1.666 830
γ_2^{EHF}	1.183 916	0.719 220	0.180 032
γ_1^{dc}	1.6	1.4	-
γ_2^{dc}	1.2	0.7	-
R_1^0	3.0	3.0	2.6
R_2^0	3.8	3.8	2.7

Fig. 1: Contour plot of the $1^2A'$ PES for a C atom moving around a CH molecule that lies along the x axis with the C end on the negative part of this axis and the centre of the bond fixed at the origin. The CH distance has been fixed to 2.0305 bohr. In this figure and the following ones, energies are given in hartree, distances in bohr and contours are equally spaced by 0.05 hartree.

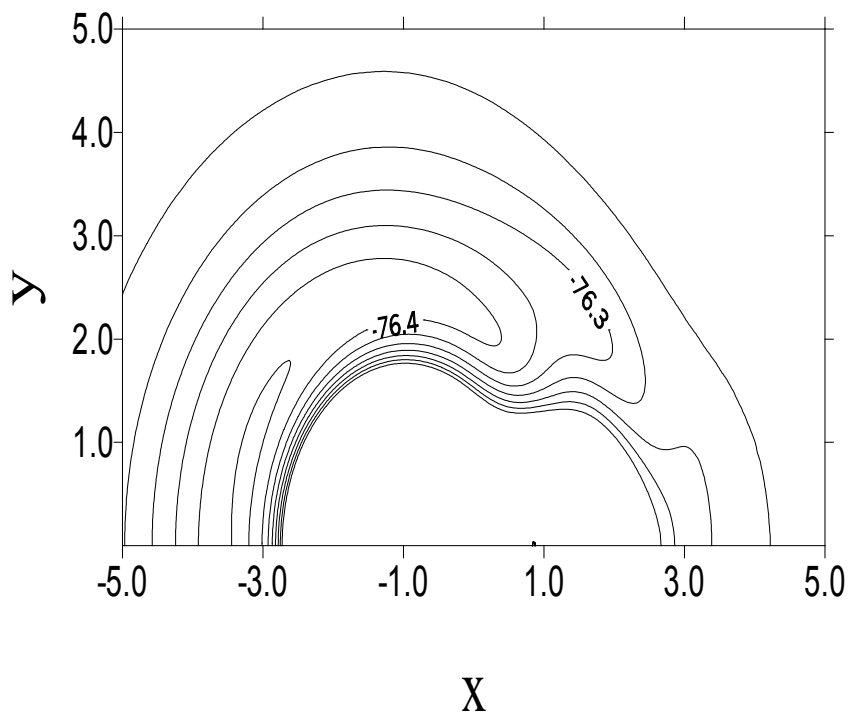


Fig. 2: Similar contour plot as in Fig. 1 but for the $2^2A'$ PES and with the CH distance fixed to 2.046 bohr.

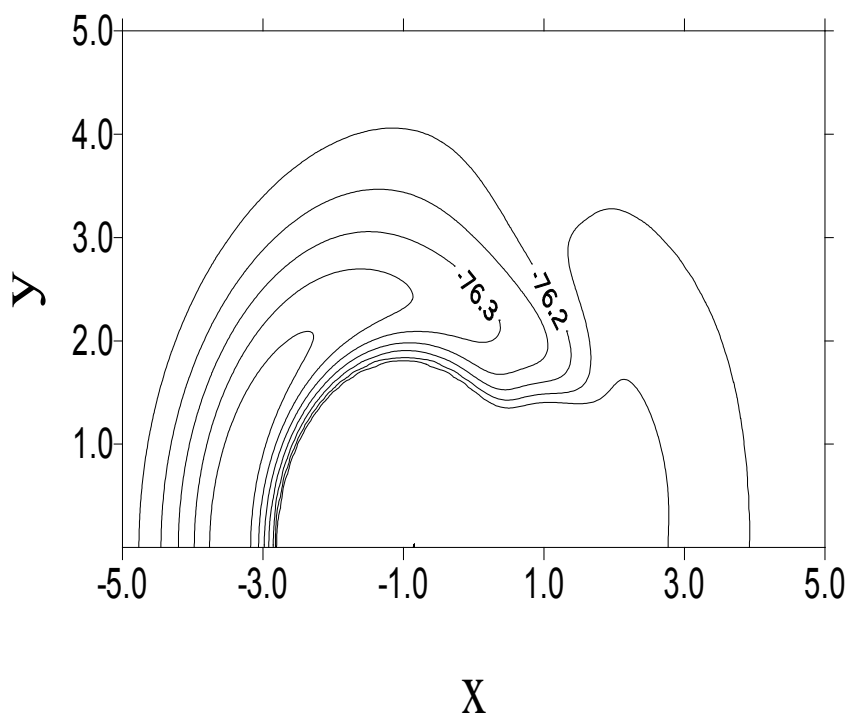


Fig. 3: Contour plot of the $1^2A'$ PES for a H atom moving around a C_2 molecule that lies along the x axis with the centre of the bond fixed at the origin. The CC distance has been fixed to 2.3089 bohr.

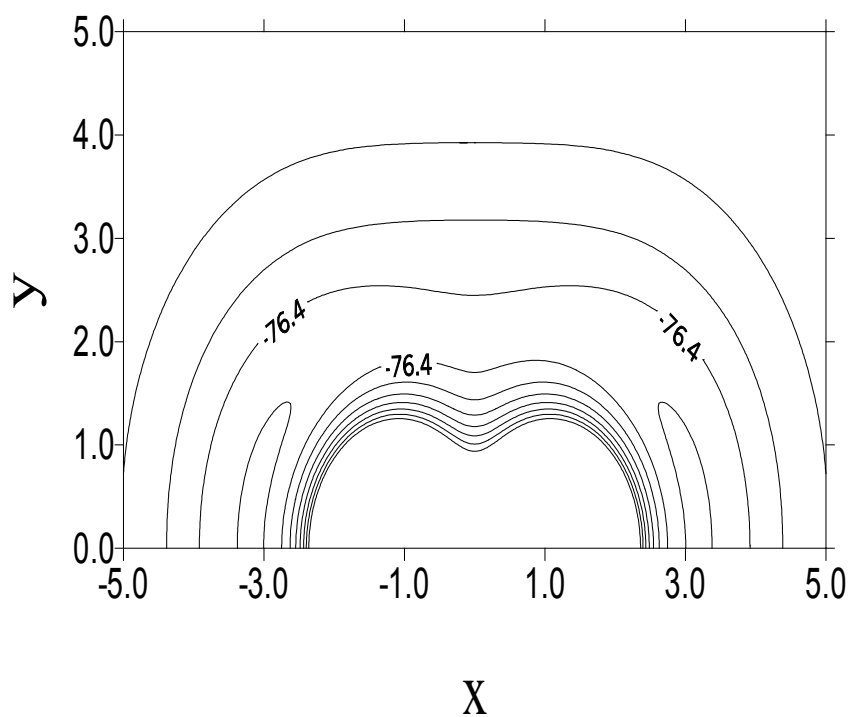


Fig. 4: Similar contour plot as in Fig. 3 but for the $2^2A'$ PES and with the CC distance fixed to 2.4639 bohr.

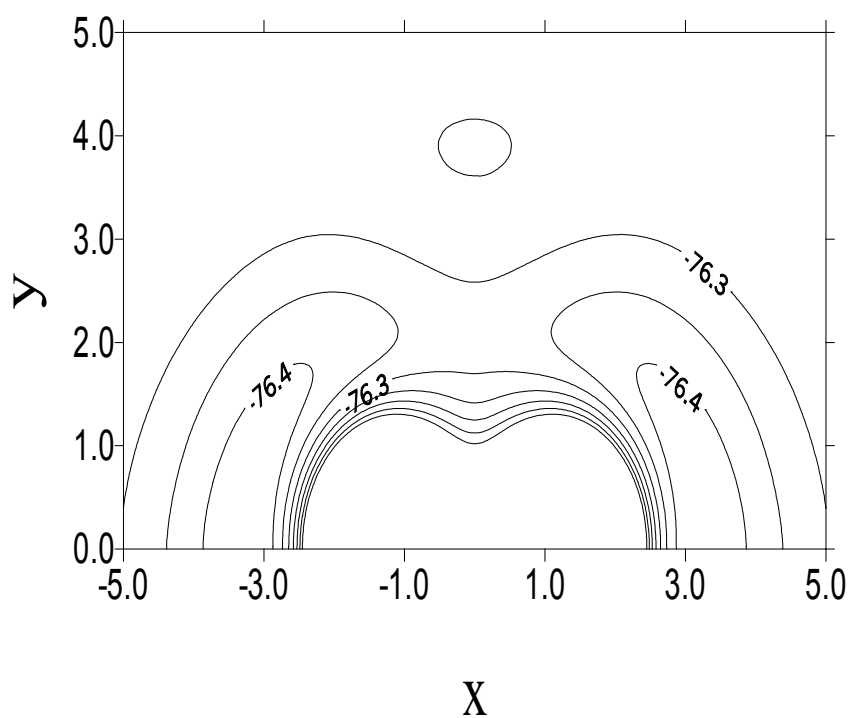


Fig. 5: Contour plot of the Σ diabatic potential H_{11} for the stretching of the CC and CH bonds in linear C_2H .

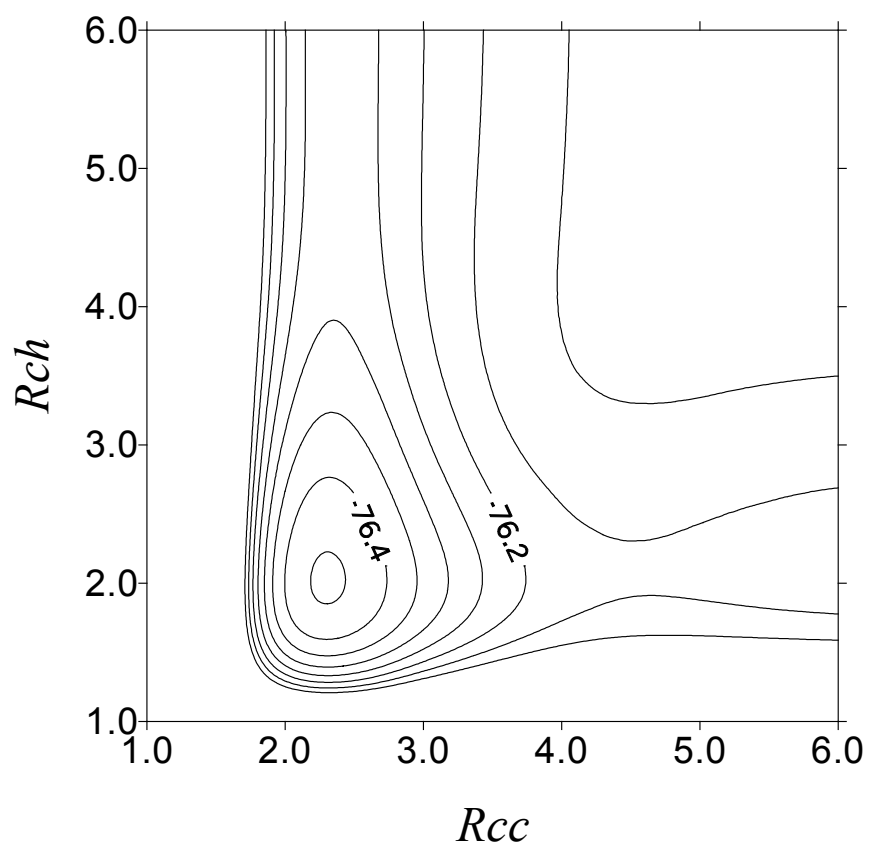


Fig. 6: Similar contour plot as in Fig. 5 but for the Π diabatic potential H_{22} .

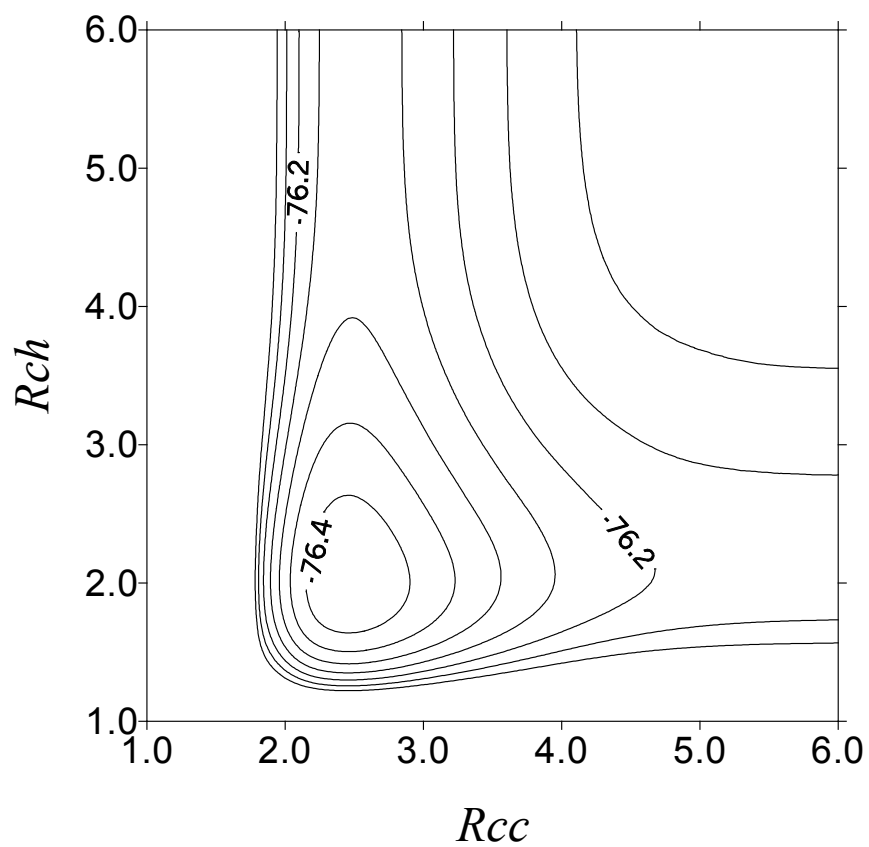


Fig. 7: Similar contour plot as in Fig. 5 but for the adiabatic $1^2A'$ PES. The intersection seam, which is not an energy contour, is shown as a dashed line.

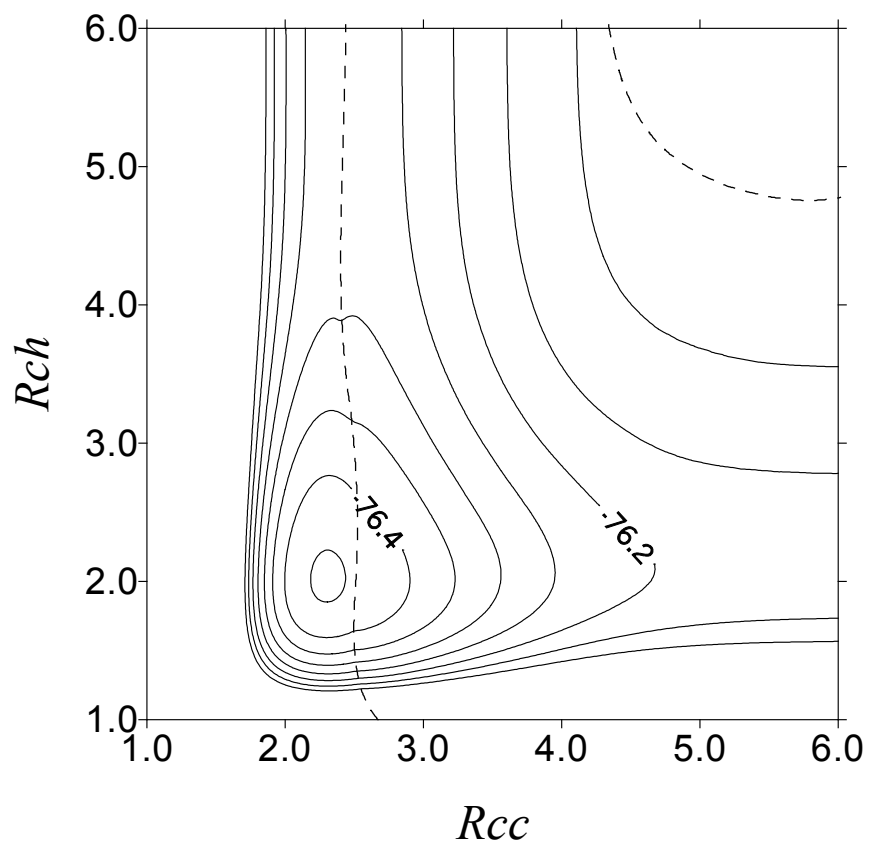
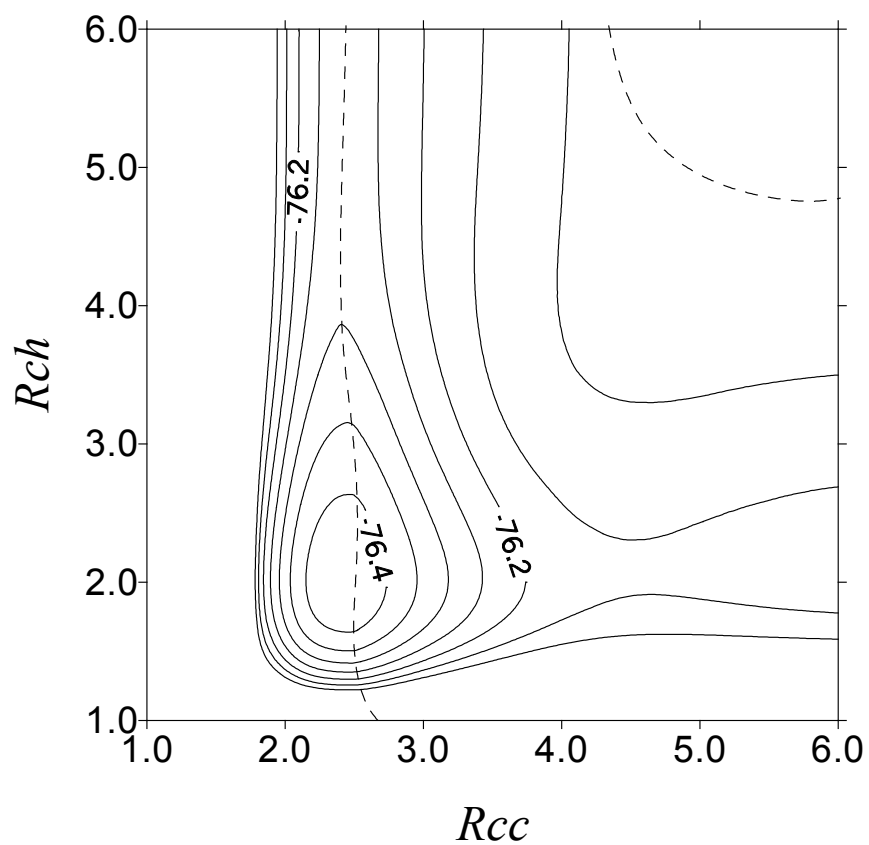


Fig. 8: Similar contour plot as in Fig. 7 but for the adiabatic $2^2A'$ PES.



contours for the CC and CH stretching in linear C_2H . The conical intersection seam between the $^2\Sigma^+$ and $^2\Pi$ states is also presented in Figures 7-8. One can note the existence of a barrier along the C + CH approach in the $X^2\Sigma^+$ state. This is due to an avoided crossing with an upper electronic state. Details about the being of this barrier are given in Ref. [8]. Figures 7 and 8 exhibit a small shoulder that reflects the change of nature of the states around the intersection.

6. Conclusion

Over the last few years, rapid progress have been made in the way of solving the quantum mechanical equations of motion for the nuclei. Therefore the calculation of potential energy surfaces remains the major barrier to the successful achievement of theoretical studies of molecular collision processes. Even in the case of coupled PES, dynamical calculations are becoming routine while the *ab initio* determination of such PES is still a difficult task, rarely undertaken.

We have obtained realistic three dimensional potential energy surfaces for the first two $^2A'$ electronic states of the C_2H system from a set of high level triple-zeta *ab initio* data points. The DMBE approach used in this study warrants the appropriate dissociation limits. The PES presented in this work are better than previous ones because of the inclusion of the non-adiabatic interaction between the two states.

These PES will be used to carry out a dynamics study of the $C(^3P) + CH(X^2\Pi) \rightarrow C_2 + H$ reaction.

REFERENCES

- [1] L. M. Ziurys, R. J. Saykally, R. Plambeck and N. Erickson, *Astrophys. J.*, 1974, **193**, L115.
- [2] H. Suzuki, *Astrophys. J.*, 1983, **272**, 579.
- [3] S. L. Richardson and J. S. Francisco, *Mol. Phys.*, 1994, **83**, 1041.
- [4] D. C. Fang and X. Y. Fu, *Int. J. Quantum Chem.*, 1994, **49**, 3.
- [5] J. Zhang, C. W. Riehn, M. Dillugan and C. Wittig, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 6815.
- [6] E. L. Cochran, F. J. Adrian and V. A. Bowers, *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 213.
- [7] K. V. Sastry, P. Helminger, A. Charo, E. Herbst and F. C. De Lucia, *Astrophys. J.*, 1981, **251**, L119.
- [8] M. Boggio-Pasqua, Ph. Halvick, M.-T. Rayez, J.-C. Rayez and J.-M. Robbe, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 2009.
- [9] Y. C. Hsu, J. Min Lin, D. Papousek and J. Tsai, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 5919.
- [10] D. Forney, M. E. Jacox and W. E. Thompson, *J. Mol. Spectrosc.*, 1995, **170**, 178.
- [11] E. F. van Dishoeck and J. H. Black, *Astrophys. J.*, 1982, **258**, 533.
- [12] O. Sorkhabi, V. M. Blunt, H. Lin, D. Xu, J. Wrobel, R. Price and W. M. Jackson, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 9842.
- [13] M. Boggio-Pasqua, A. I. Voronin, Ph. Halvick and J.-C. Rayez, in preparation.
- [14] A. J. C. Varandas, *Mol. Phys.*, 1984, **53**, 1303.
- [15] A. J. C. Varandas, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 1985, **120**, 401.
- [16] A. J. C. Varandas, *Adv. Chem. Phys.*, 1988, **74**, 255.
- [17] A. J. C. Varandas, J. Brandão and L. A. M. Quintales, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 3732.
- [18] M. R. Pastrana, L. A. M. Quintales, J. Brandão and A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 8073.
- [19] A. J. C. Varandas and A. I. Voronin, *Mol. Phys.*, 1995, **95**, 497.
- [20] A. J. C. Varandas and A. A. C. C. Pais, *Mol. Phys.*, 1988, **65**, 843.
- [21] A. J. C. Varandas, *Int. J. Quantum Chem.*, 1987, **32**, 563.
- [22] A. J. C. Varandas and A. A. C. C. Pais, in *Theoretical and Computational Models for Organic Chemistry*, ed. S. J. Formosinho, I. G. Czimadia and L. G. Arnaut, Kluwer, Dordrecht, 1991, p. 55.

- [23] M. Baer, *Chem. Phys. Lett.*, 1975, **35**, 112.
- [24] M. Baer, *Chem. Phys.*, 1976, **15**, 49.
- [25] M. Baer, *Mol. Phys.*, 1980, **40**, 1011.
- [26] A. Marcías and A. Riera, *J. Phys. B*, 1978, **11**, L489.
- [27] H.-J. Werner and W. Meyer, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 5802.
- [28] C. Petrongolo, G. Hirsch and R. J. Buenker, *Mol. Phys.*, 1990, **70**, 825.
- [29] G. Hirsch, R. J. Buenker and C. Petrongolo, *Mol. Phys.*, 1990, **70**, 835.
- [30] M. Peric, R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff, *Mol. Phys.*, 1990, **71**, 673.
- [31] A. J. Dobbyn and P. J. Knowles, *Mol. Phys.*, 1997, **91**, 1107.
- [32] A. J. Dobbyn, J. N. L. Connor, N. A. Beslay, P. J. Knowles and G. C. Schatz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**, 957.
- [33] A. J. C. Varandas, *Mol. Phys.*, 1987, **60**, 527.
- [34] R. J. Le Roy, *Spec. Period. Rep. Chem. Soc. Mol. Spectrosc.*, 1973, **1**, 113.
- [35] J. P. Desclaux, *At. Data Nucl. Data Tables*, 1973, **12**, 311.
- [36] D. J. Margoliash and W. J. Meath, *J. Chem. Phys.*, 1978, **68**, 1426.
- [37] A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 3524.
- [38] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007.
- [39] H.-J. Werner and P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 5803. P. J. Knowles and H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **145**, 514. H.-J. Werner and P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 5053. P. J. Knowles and H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **115**, 259.
- [40] D. W. Marquardt, *J. Soc. for Ind. Appl. Math.*, 1963, **11**, 431.
- [41] MATHCAD 4.0, *Mathsoft. Inc.*, 1993.
- [42] F. E. Cummings, *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**, 4960.
- [43] F. Maeder and W. Kutzelnigg, *Chem. Phys.*, 1979, **42**, 95.
- [44] M. Bogey, C. Demuynck and J. L. Destombes, *Mol. Phys.*, 1989, **66**, 955.
- [45] W. B. Yan, C. D. Dane, D. Zeitz, J. L. Hall and R. F. Curl, *J. Mol. Spectrosc.*, 1987, **123**, 486.
- [46] K. M. Ervin, S. Gronert, S. E. Barlow, M. K. Gilles, A. G. Harrison, V. M. Bierbaum, C. H. DePuy, W. C. Lineberger and G. B. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 5750.
- [47] R. S. Urdahl, Y. Bao and W. M. Jackson, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **178**, 425.

~ CHAPITRE V ~

*Surfaces d'énergie potentielle DIM
pour le système C₂H*

Sommaire

1. Introduction
 2. Formulation de la méthode DIM
 3. La matrice Hamiltonienne DIM pour le système C_2H
 - 3.1. Choix de la base
 - 3.2. Matrices des fragments atomiques
 - 3.3. Matrices des fragments diatomiques
 - 3.4. Matrice Hamiltonienne totale
 4. Potentiels analytiques pour les fragments diatomiques
 5. Résultats et discussion
 6. Conclusion
-

-o0o-

Nous disposons, à ce stade de notre étude, d'un modèle analytique décrivant les trois premières surfaces d'énergie potentielle $1^2A'$, $2^2A'$ et $1^2A''$ pour la réaction $C + CH$, incluant les couplages non-adiabatiques entre les deux états $^2A'$. Pour aller au-delà de ce modèle à trois surfaces, nous nous proposons, dans ce chapitre, d'appliquer la méthode DIM (« Diatomics In Molecules ») au système C_2H .

1. Introduction

La méthode DIM est une méthode d'inspiration « valence bond » permettant de calculer les énergies potentielles de petites molécules polyatomiques. Elle a été introduite par Ellison [1] en 1963 et présente des similarités avec d'autres théories sur les interactions interatomiques ou intermoléculaires faibles. Toutes ces méthodes ont en commun de relier les états électroniques d'une molécule à ceux de ses composants atomiques ou des fragments moléculaires qui la composent. Elle a connu très peu d'applications jusqu'aux travaux de Tully [2] en 1972 et de Kuntz [3] en 1973, qui ont testé et amélioré cette méthode. Depuis, un grand nombre de systèmes moléculaires ont été étudiés.

Les avantages d'une telle approche sont qu'il n'y a aucune intégrale à calculer. La complexité de la méthode ne s'accroît pas de manière significative quand le nombre d'électrons augmente. La précision est la même pour des traitements sur des systèmes à couches ouvertes ou fermées, sur des ions ou des molécules neutres. Le comportement lors de la séparation en une quelconque combinaison de fragments atomiques et diatomiques est nécessairement correct. Cette méthode peut être considérée soit comme semi-empirique soit comme une approximation purement théorique suivant que des informations expérimentales sont incorporées ou non. Les désagréments associés à cette approche sont les suivants. Sa complexité peut s'accroître rapidement quand le nombre de noyaux augmente. Elle n'est basée sur aucun principe variationnel et les propriétés dépendantes des valeurs moyennes des opérateurs autres que le Hamiltonien ne peuvent pas être calculées. Mais la réelle limitation de cette méthode est qu'elle peut échouer gravement dans la description de certains systèmes. En particulier, on suspecte que dans les cas mettant en jeu des structures « valence bond » avec des électrons liants dans des orbitales autres que de type s , elle devient soit imprécise soit excessivement compliquée.

2. Formulation de la méthode DIM

Nous ne donnons, dans ce paragraphe, qu'un bref résumé de la formulation de la méthode DIM. Pour de plus amples détails, le lecteur pourra se référer à des articles spécialisés [4,5]. La méthode repose sur le fait qu'un opérateur Hamiltonien polyatomique constitué uniquement d'opérateurs à un et deux corps peut s'exprimer exactement en termes

d'opérateurs Hamiltonien de sous-systèmes atomiques et diatomiques. Selon cette approche, la partition du Hamiltonien total $\hat{H}$ en opérateurs atomiques et diatomiques s'écrit :

$$\hat{H} = \sum_k \sum_{l>k} \hat{H}_{kl} - (N-2) \sum_k \hat{H}_k \quad (1)$$

où N est le nombre total d'atomes constituant le système polyatomique. Chaque partie atomique $\hat{H}_k$ contient tous les opérateurs d'énergie cinétique et les termes d'énergie potentielle intra-atomique de $\hat{H}$ qui dépendent uniquement des coordonnées des électrons assignés à l'atome k , et des coordonnées du noyau k . Chaque partie diatomique $\hat{H}_{kl}$ contient tous les opérateurs d'énergie cinétique et les termes d'énergie potentielle de $\hat{H}$ qui dépendent uniquement des coordonnées des électrons assignés aux atomes k et l , et des coordonnées des noyaux k et l . Comme l'a montré Ellison [1], l'équation (1) est une identité exacte. Cette formule peut se vérifier aisément dans le cas d'un système triatomique ABC . En effet, l'opérateur Hamiltonien total s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{V}_{AB} + \hat{V}_{BC} + \hat{V}_{AC} + \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{H}_C \quad (2)$$

où $\hat{V}_{kl}$ ne contient que des opérateurs interatomiques relatifs au fragment diatomique kl . En prenant en compte que

$$\hat{H}_{kl} = \hat{V}_{kl} + \hat{H}_k + \hat{H}_l \quad (3)$$

et en substituant (3) dans (2), on arrive à :

$$\hat{H} = \hat{H}_{AB} + \hat{H}_{BC} + \hat{H}_{AC} - \hat{H}_A - \hat{H}_B - \hat{H}_C \quad (4)$$

ce qui est conforme à la relation (1).

La première étape de la méthode consiste à choisir une base polyatomique $\{\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n\}$, où n définit la taille de la base, dans laquelle nous allons calculer les éléments de la matrice Hamiltonienne totale $\mathbf{H}$. Le fait que n soit un nombre fini constitue l'approximation majeure de cette méthode. Ces fonctions de base n'ont pas besoin d'être

connues explicitement mais sont généralement construites comme un produit antisymétrisé de fonctions d'onde atomiques. Evidemment, le choix de ces n configurations dépend intimement de la nature du problème. Par exemple, il peut s'avérer nécessaire d'inclure des configurations ioniques dans le cas d'un système polaire.

De plus, nous devons supposer que cette base $\{\Psi_i\}$ correspond à un couplage de spins pour un arrangement donné entre un fragment diatomique et un atome. Choisissons le cas de l'arrangement $AB-C$. On construit alors d'abord les fonctions pour le fragment diatomique AB comme un produit antisymétrisé des fonctions atomiques A et B en respectant les règles de couplage des moments angulaires, puis on construit les fonctions totales pour le système ABC . Cela signifie que les fonctions de base, qui seront notées dorénavant Ψ_i^{AB} , sont fonctions propres des opérateurs de moments angulaires de spin $\hat{S}^2$ et $\hat{S}_z$ associés au fragment diatomique AB . Par ailleurs, supposons que la direction AB coïncide avec l'axe z . Alors, les fonctions Ψ_i^{AB} sont fonctions propres de l'opérateur de projection du moment angulaire orbital $\hat{L}_z$ suivant l'axe internucléaire AB . Mais ces fonctions sont ni fonctions propres de spin, ni fonctions propres de $\hat{L}_z$ pour les fragments diatomiques BC et AC . Définissons deux nouveaux jeux de fonctions de base $\{\Psi_i^{BC}\}$ et $\{\Psi_i^{AC}\}$ tels qu'ils soient fonctions propres de $\hat{S}^2$, $\hat{S}_z$ et $\hat{L}_z$ pour les fragments BC et AC respectivement. Ces fonctions sont construites comme des combinaisons linéaires des fonctions de base Ψ_i^{AB} :

$$\Psi_i^{BC} = \sum_j R_{i,j}^{BC} T_{i,j}^{BC} \Psi_i^{AB} \quad \Psi_i^{AC} = \sum_j R_{i,j}^{AC} T_{i,j}^{AC} \Psi_i^{AB} \quad (5)$$

où les matrices $\mathbf{R}_{BC}$ et $\mathbf{R}_{AC}$ sont des matrices de rotation d'espace qui font tourner respectivement les états atomiques de B et A de manière à ce que Ψ_i^{BC} et Ψ_i^{AC} soient fonctions propres de $\hat{L}_{BC}$ et $\hat{L}_{AC}$. Quant aux matrices $\mathbf{T}_{BC}$ et $\mathbf{T}_{AC}$, ce sont des matrices de recouplage de spins qui rendent Ψ_i^{BC} et Ψ_i^{AC} fonctions propres de spin pour les fragments BC et AC respectivement. Toutes ces matrices sont construites suivant les méthodes habituelles de couplage des moments angulaires.

En prenant en compte les relations (5), la matrice Hamiltonienne totale pour le système triatomique prend la forme suivante :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{AB} + \mathbf{R}_{BC} \mathbf{T}_{BC} \mathbf{H}_{BC} \mathbf{T}_{BC}^{-1} \mathbf{R}_{BC}^{-1} + \mathbf{R}_{AC} \mathbf{T}_{AC} \mathbf{H}_{AC} \mathbf{T}_{AC}^{-1} \mathbf{R}_{AC}^{-1} - \mathbf{H}_A - \mathbf{H}_B - \mathbf{H}_C \quad (6)$$

Une fois que les matrices Hamiltoniennes relatives aux divers fragments atomiques et diatomiques sont déterminées, la matrice Hamiltonienne totale dans le formalisme DIM est obtenue suivant la relation (6) et les énergies potentielles du système triatomique correspondant aux différents états électroniques sont obtenues par diagonalisation de la matrice **H** si on néglige les recouvrements entre les fonctions de base.

3. La matrice Hamiltonienne DIM pour le système C₂H

Dans ce paragraphe, nous appliquons la méthode DIM aux calculs des 10 états ²A' et des 8 états ²A'' de C₂H qui corréleront à l'état fondamental des réactifs C(³P_g) + CH(X²Π). Les atomes sont étiquetés A, B, C, où A et B sont les atomes de carbone et C celui d'hydrogène. La molécule est supposée contenue dans le plan xz, les deux atomes de carbone suivant la direction z.

3.1. Choix de la base

Pour des raisons de simplicité, nous nous sommes réduits à une base de fonctions atomiques minimale. Nous avons donc construit la base de fonctions polyatomiques en combinant les atomes de carbone dans l'état fondamental ³P avec l'atome d'hydrogène ²S. Il y a ainsi 18 combinaisons possibles, 10 donnant des états de symétrie A' et 8 autres donnant des états de symétrie A''. Ainsi, le calcul réalisé ici ne prend en compte que les 18 configurations suivantes :

$$\begin{aligned}
 \Psi'_1 &= \hat{A}^3 P_z(A)^3 P_x(B)^2 S(C) \chi_1 & \Psi'_2 &= \hat{A}^3 P_z(A)^3 P_x(B)^2 S(C) \chi_2 \\
 \Psi'_3 &= \hat{A}^3 P_x(A)^3 P_z(B)^2 S(C) \chi_1 & \Psi'_4 &= \hat{A}^3 P_x(A)^3 P_z(B)^2 S(C) \chi_2 \\
 \Psi'_5 &= \hat{A}^3 P_z(A)^3 P_z(B)^2 S(C) \chi_1 & \Psi'_6 &= \hat{A}^3 P_z(A)^3 P_z(B)^2 S(C) \chi_2 \\
 \Psi'_7 &= \hat{A}^3 P_x(A)^3 P_x(B)^2 S(C) \chi_1 & \Psi'_8 &= \hat{A}^3 P_x(A)^3 P_x(B)^2 S(C) \chi_2 \\
 \Psi'_9 &= \hat{A}^3 P_y(A)^3 P_y(B)^2 S(C) \chi_1 & \Psi'_{10} &= \hat{A}^3 P_y(A)^3 P_y(B)^2 S(C) \chi_2 \\
 & & & (7) \\
 \Psi''_1 &= \hat{A}^3 P_z(A)^3 P_y(B)^2 S(C) \chi_1 & \Psi''_2 &= \hat{A}^3 P_z(A)^3 P_y(B)^2 S(C) \chi_2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Psi_3'' &= \hat{A}^3 P_y(A)^3 P_z(B)^2 S(C) \chi_1 & \Psi_4'' &= \hat{A}^3 P_y(A)^3 P_z(B)^2 S(C) \chi_2 \\
\Psi_5'' &= \hat{A}^3 P_x(A)^3 P_y(B)^2 S(C) \chi_1 & \Psi_6'' &= \hat{A}^3 P_x(A)^3 P_y(B)^2 S(C) \chi_2 \\
\Psi_7'' &= \hat{A}^3 P_y(A)^3 P_x(B)^2 S(C) \chi_1 & \Psi_8'' &= \hat{A}^3 P_y(A)^3 P_x(B)^2 S(C) \chi_2
\end{aligned}$$

où χ_1 et χ_2 sont les fonctions de spin doublet appropriées obtenues en couplant l'atome d'hydrogène 2S aux atomes de carbone 3P . $\hat{A}$ est un opérateur qui rend les fonctions de base antisymétriques par rapport à l'échange des électrons. Les fonctions notées Ψ' correspondent à la symétrie $^2A'$ et celles notées Ψ'' correspondent à la symétrie $^2A''$; les différentes matrices Hamiltonienne seront ainsi composées de deux blocs. Supposons que la base définie par les équations (7) corresponde à un couplage de spins du fragment diatomique AB avec l'atome C alors la matrice $\mathbf{H}$ est donnée par la relation (6). Nous utiliserons par la suite les notations suivantes : $R_1 = R_{AC}$, $R_2 = R_{BC}$ et $R_3 = R_{AB}$ pour ce qui est des séparations internucléaires ainsi que $\theta_1 = (CAB)$ et $\theta_2 = (CBA)$ pour les angles.

3.2. Matrices des fragments atomiques

Puisque nous avons négligé les recouvrements entre fonctions de base, les matrices atomiques $\mathbf{H}_A$, $\mathbf{H}_B$ et $\mathbf{H}_C$ peuvent s'écrire immédiatement. En choisissant le zéro d'énergie comme la somme des énergies atomiques dans l'état fondamental, les trois matrices sont nulles puisque toutes les fonctions de base polyatomiques sont construites à partir des états atomiques fondamentaux.

3.3. Matrices des fragments diatomiques

Les matrices de rotation $\mathbf{R}_{BC}$ et $\mathbf{R}_{AC}$ possèdent les éléments suivants :

$$\begin{aligned}
R_{i,i}^{BC} &= -\cos \theta_2 & (i = 1,2,3,4,5,6,7,8) & & R_{i,i}^{AC} &= \cos \theta_1 & (i = 1,2,3,4,5,6,7,8) \\
R_{i,i}^{BC} &= 1 & (i = 9,10) & & R_{i,i}^{AC} &= 1 & (i = 9,10) \\
R_{1,5}^{BC} &= R_{2,6}^{BC} = -R_{3,7}^{BC} = -R_{4,8}^{BC} &= -\sin \theta_2 & & R_{1,7}^{AC} &= R_{2,8}^{AC} = -R_{3,5}^{AC} = -R_{4,6}^{AC} &= \sin \theta_1 \\
R_{i,j}^{BC} &= -R_{j,i}^{BC} & (i \neq j) & & R_{i,j}^{AC} &= -R_{j,i}^{AC} & (i \neq j) \\
R_{i,i}^{BC} &= -\cos \theta_2 & (i = 3,4,7,8) & & R_{i,i}^{AC} &= \cos \theta_1 & (i = 1,2,5,6)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
R_{i,i}^{''BC} &= 1 & (i = 1,2,5,6) & & R_{i,i}^{''AC} &= 1 & (i = 3,4,7,8) \\
R_{3,7}^{''BC} &= R_{4,8}^{''BC} = \sin \theta_2 & & & R_{1,5}^{''AC} &= R_{2,6}^{''AC} = \sin \theta_1 \\
R_{i,j}^{''BC} &= -R_{j,i}^{''BC} & (i \neq j) & & R_{i,j}^{''AC} &= -R_{j,i}^{''AC} & (i \neq j)
\end{aligned}
\tag{8}$$

Les matrices de recouplage de spin $\mathbf{T}_{BC}$ et $\mathbf{T}_{AC}$ sont bloc diagonales et ont la forme suivante :

$$\begin{aligned}
\mathbf{T}_{BC}' &= (\mathbf{t}_{S_{BC}S_{AB}}^{SM}, \mathbf{t}_{S_{BC}S_{AB}}^{SM}, \mathbf{t}_{S_{BC}S_{AB}}^{SM}, \mathbf{t}_{S_{BC}S_{AB}}^{SM}, \mathbf{t}_{S_{BC}S_{AB}}^{SM}) & \mathbf{T}_{AC}' &= (\mathbf{t}_{S_{AC}S_{AB}}^{SM}, \mathbf{t}_{S_{AC}S_{AB}}^{SM}, \mathbf{t}_{S_{AC}S_{AB}}^{SM}, \mathbf{t}_{S_{AC}S_{AB}}^{SM}, \mathbf{t}_{S_{AC}S_{AB}}^{SM}) \\
\mathbf{T}_{BC}'' &= (\mathbf{t}_{S_{BC}S_{AB}}^{SM}, \mathbf{t}_{S_{BC}S_{AB}}^{SM}, \mathbf{t}_{S_{BC}S_{AB}}^{SM}, \mathbf{t}_{S_{BC}S_{AB}}^{SM}) & \mathbf{T}_{AC}'' &= (\mathbf{t}_{S_{AC}S_{AB}}^{SM}, \mathbf{t}_{S_{AC}S_{AB}}^{SM}, \mathbf{t}_{S_{AC}S_{AB}}^{SM}, \mathbf{t}_{S_{AC}S_{AB}}^{SM})
\end{aligned}
\tag{9}$$

$$\text{où :} \quad \mathbf{t}_{S_{BC}S_{AB}}^{SM} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -1 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & 1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \mathbf{t}_{S_{AC}S_{AB}}^{SM} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & -1 \end{pmatrix} \tag{10}$$

La matrice diatomique $\mathbf{H}_{AB}$ s'exprime en fonction des énergies des états électroniques de la molécule diatomique C_2 de la manière suivante :

$$\mathbf{H}_{AB}' = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} H'_{1,1} & 0 & H'_{1,3} & 0 & & & & & & & \\ 0 & H'_{2,2} & 0 & H'_{2,4} & & & & & & & \\ H'_{3,1} & 0 & H'_{3,3} & 0 & & & & & & & \\ 0 & H'_{4,2} & 0 & H'_{4,4} & & & & & & & \\ & & & & H'_{5,5} & 0 & H'_{5,7} & 0 & H'_{5,9} & 0 & \\ & & & & 0 & H'_{6,6} & 0 & H'_{6,8} & 0 & H'_{6,10} & \\ H'_{7,5} & & & & 0 & H'_{7,6} & 0 & H'_{7,7} & 0 & H'_{7,9} & 0 \\ & & & & 0 & H'_{8,6} & 0 & H'_{8,8} & 0 & H'_{8,10} & \\ H'_{9,5} & & & & 0 & H'_{9,6} & 0 & H'_{9,7} & 0 & H'_{9,9} & 0 \\ & & & & 0 & H'_{10,6} & 0 & H'_{10,8} & 0 & H'_{10,10} & \end{pmatrix}$$

avec :

$$\begin{aligned}
H'_{1,1} &= H'_{3,3} = {}^1\Pi_g + {}^1\Pi_u & H'_{1,3} &= {}^1\Pi_g - {}^1\Pi_u \\
H'_{2,2} &= H'_{4,4} = {}^3\Pi_u + {}^3\Pi_g & H'_{2,4} &= {}^3\Pi_u - {}^3\Pi_g
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H'_{5,5} &= \frac{2}{3} \left({}^1\Sigma_{g(1)}^+ + 2 {}^1\Sigma_{g(2)}^+ \right) & H'_{5,7} = H'_{5,9} &= \frac{2}{3} \left({}^1\Sigma_{g(1)}^+ - {}^1\Sigma_{g(2)}^+ \right) \\
H'_{6,6} &= \frac{2}{3} \left({}^3\Sigma_{u(1)}^+ + 2 {}^3\Sigma_{u(2)}^+ \right) & H'_{6,8} = H'_{6,10} &= \frac{2}{3} \left({}^3\Sigma_{u(1)}^+ - {}^3\Sigma_{u(2)}^+ \right) \\
H'_{7,7} &= H'_{9,9} = {}^1\Delta_g + \frac{1}{3} \left(2 {}^1\Sigma_{g(1)}^+ + {}^1\Sigma_{g(2)}^+ \right) & H'_{7,9} &= \frac{1}{3} \left(2 {}^1\Sigma_{g(1)}^+ + {}^1\Sigma_{g(2)}^+ \right) - {}^1\Delta_g \\
H'_{8,8} &= H'_{10,10} = {}^3\Delta_u + \frac{1}{3} \left(2 {}^3\Sigma_{u(1)}^+ + {}^3\Sigma_{u(2)}^+ \right) & H'_{8,10} &= \frac{1}{3} \left(2 {}^3\Sigma_{u(1)}^+ + {}^3\Sigma_{u(2)}^+ \right) - {}^3\Delta_u
\end{aligned}$$

où les indices (1) et (2) dénotent deux états électroniques différents de même symétrie.

$$\mathbf{H}_{AB}'' = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} H''_{1,1} & 0 & H''_{1,3} & 0 & H''_{5,5} & 0 & H''_{5,7} & 0 \\ 0 & H''_{2,2} & 0 & H''_{2,4} & 0 & H''_{6,6} & 0 & H''_{6,8} \\ H''_{3,1} & 0 & H''_{3,3} & 0 & H''_{7,5} & 0 & H''_{7,7} & 0 \\ 0 & H''_{4,2} & 0 & H''_{4,4} & 0 & H''_{8,6} & 0 & H''_{8,8} \end{pmatrix}$$

avec :

$$\begin{aligned}
H''_{1,1} &= H''_{3,3} = {}^1\Pi_g + {}^1\Pi_u & H''_{1,3} &= {}^1\Pi_g - {}^1\Pi_u \\
H''_{2,2} &= H''_{4,4} = {}^3\Pi_u + {}^3\Pi_g & H''_{2,4} &= {}^3\Pi_u - {}^3\Pi_g \\
H''_{5,5} &= H''_{7,7} = {}^1\Delta_g + {}^1\Sigma_u^- & H''_{5,7} &= {}^1\Delta_g - {}^1\Sigma_u^- \\
H''_{6,6} &= H''_{8,8} = {}^3\Delta_u + {}^3\Sigma_g^- & H''_{6,8} &= {}^3\Delta_u - {}^3\Sigma_g^-
\end{aligned} \tag{11}$$

et $H_{i,j} = H_{j,i}$ pour $i \neq j$ puisque la matrice Hamiltonienne est hermitique. Par souci d'alléger l'écriture, nous avons écrit les éléments de matrice en termes d'états électroniques. Il faut bien sûr interpréter cette notation comme l'énergie associée à ces états. Chacun des éléments de la matrice $\mathbf{H}_{AB}$ dépend uniquement de la coordonnée R_3 .

Les matrices $\mathbf{H}_{BC}$ et $\mathbf{H}_{AC}$ sont diagonales et s'expriment en termes d'énergies des états électroniques de CH:

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}'_{BC} &= ({}^2\Pi, {}^4\Pi, {}^2\Sigma^-, {}^4\Sigma^-, {}^2\Sigma^-, {}^4\Sigma^-, {}^2\Pi, {}^4\Pi, {}^2\Pi, {}^4\Pi) \\
\mathbf{H}''_{BC} &= ({}^2\Pi, {}^4\Pi, {}^2\Sigma^-, {}^4\Sigma^-, {}^2\Pi, {}^4\Pi, {}^2\Pi, {}^4\Pi) \\
\mathbf{H}'_{AC} &= ({}^2\Sigma^-, {}^4\Sigma^-, {}^2\Pi, {}^4\Pi, {}^2\Sigma^-, {}^4\Sigma^-, {}^2\Pi, {}^4\Pi, {}^2\Pi, {}^4\Pi) \\
\mathbf{H}''_{AC} &= ({}^2\Sigma^-, {}^4\Sigma^-, {}^2\Pi, {}^4\Pi, {}^2\Pi, {}^4\Pi, {}^2\Pi, {}^4\Pi)
\end{aligned} \tag{12}$$

Les éléments de la matrice $\mathbf{H}_{BC}$ sont fonctions de la coordonnée R_2 et ceux de la matrice $\mathbf{H}_{AC}$ sont fonctions de la coordonnée R_1 .

3.4. Matrice Hamiltonienne totale

Nous disposons maintenant des différentes matrices nécessaires à la construction de la matrice $\mathbf{H}$ selon l'équation (6). Cette matrice prend une forme bloc diagonale à cause de la séparation des fonctions de base en deux groupes associés aux symétries A' et A'' :

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}' & 0 \\ 0 & \mathbf{H}'' \end{pmatrix} \tag{13}$$

Puisque les recouvrements entre les fonctions de base ont été négligés, les surfaces d'énergie potentielle sont obtenues par simple diagonalisation de la matrice $\mathbf{H}$. Plus précisément, les SEP associées aux 10 états électroniques ${}^2A'$ peuvent être obtenues par diagonalisation de la sous-matrice $\mathbf{H}'$ et celles associées aux 8 états ${}^2A''$ par diagonalisation de la sous-matrice $\mathbf{H}''$.

4. Potentiels analytiques pour les fragments diatomiques

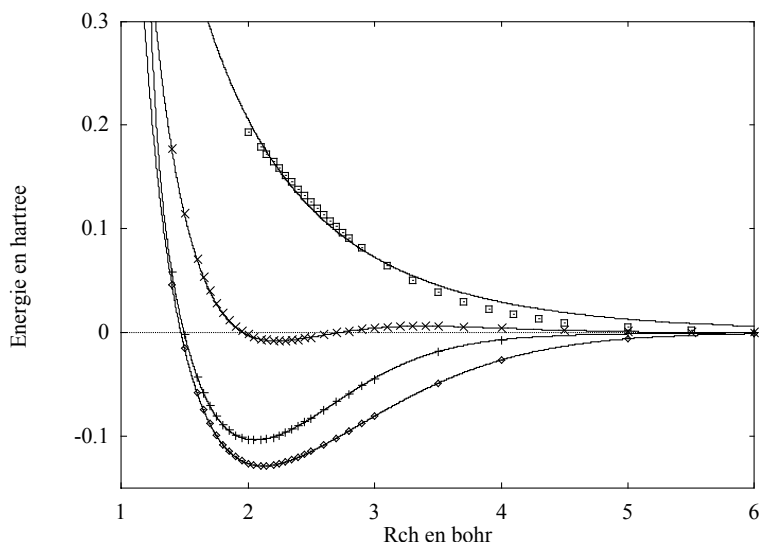
Le traitement DIM du système C_2H nécessite de connaître les courbes d'énergie potentielle pour les différents états électroniques de C_2 et CH mis en jeu. Dans le cas de C_2 , ces courbes sont présentées dans l'Annexe 2 sous la forme d'un article soumis à « Journal of Molecular Structure : Theochem ». Pour la molécule CH , nous avons pris pour l'état fondamental l'expression analytique donnée dans les chapitres III et IV. Le tableau 1 collecte les valeurs des coefficients pour la représentation des trois états suivants. La figure 1 présente l'allure de ces courbes en comparaison avec les données *ab initio*.

Tableau 1 : Valeurs en unités atomiques des paramètres de l'éq. (4) du chap. III pour 3 états de CH.

coefficients	CH($a^4\Sigma^-$)	CH($1^4\Pi$) [*]	CH($1^2\Sigma^-$)
D	0.188 839	1.488 941	-0.007 730
R_m	2.082 842	-	2.286 251
a_1	4.701 051	-	3.147 377
a_2	9.242 612	-	22.074 69
a_3	10.681 116	-	24.897 23
a_4	7.634 629	-	9.010 396
a_5	2.631 224	-	-
γ	4.220 360	0.615 194	2.524 141

* Cet état étant répulsif, l'expression analytique utilisée est de la forme: $D/R \exp(-\gamma R)$ pour la partie EHF. La partie longue portée décrivant ces trois états est la même que celle utilisée pour l'état CH($X^2\Pi$) à l'exception de l'état répulsif CH($1^4\Pi$) pour lequel on a pris $C_6 = 13.387\,467$ u.a.

Fig. 1 : Courbes d'énergie potentielle pour la molécule diatomique CH. Les traits continus correspondent aux représentations analytiques DMBE. $\diamond$, données MRCI pour l'état $X^2\Pi$; +, données MRCI pour l'état $a^4\Sigma^-$; $\times$, données MRCI pour l'état $1^2\Sigma^-$; $\square$, données MRCI pour l'état $1^4\Pi$.



5. Résultats et discussion

Les figures 2 et 3 présentent les résultats issus de la diagonalisation de la matrice DIM pour une géométrie colinéaire de la molécule C_2H . Les dix-huit états ne sont pas tous représentés par souci de clarté. On peut s'apercevoir à quel point cette méthode échoue dans la représentation des SEP pour ce système en comparant ces figures avec les figures 3a et 4a du chapitre II. En effet, cette approche donne pour état fondamental un état $^2\Pi$ au lieu de l'état $^2\Sigma^+$ attendu. On n'observe pas le croisement entre ces deux états dans la bonne région, le fond du puits de l'état $^2\Sigma^+$ étant beaucoup trop haut en énergie par rapport à celui de l'état $^2\Pi$. La barrière observée lors de l'approche du carbone atomique vers la diatomique CH est

Fig. 2 : Energies DIM pour une géométrie linéaire du système C_2H et une distance R_{CH} fixée à 1.133 Å.

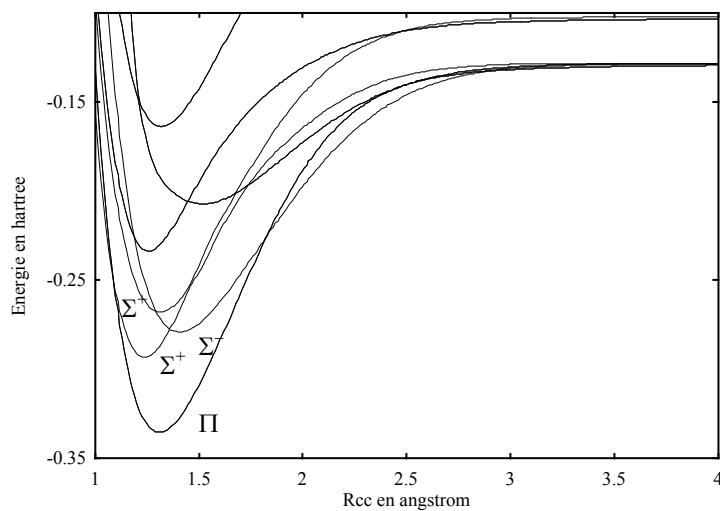


Fig. 3 : Energies DIM pour une géométrie linéaire du système C_2H et une distance R_{CC} fixée à 1.25 Å.

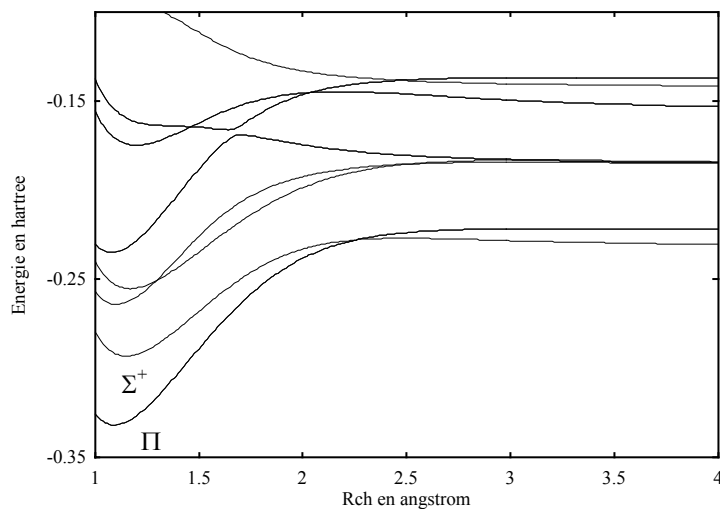
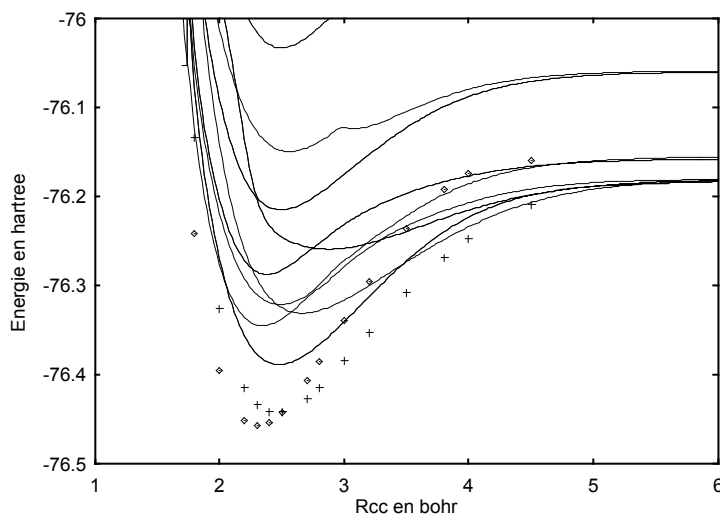
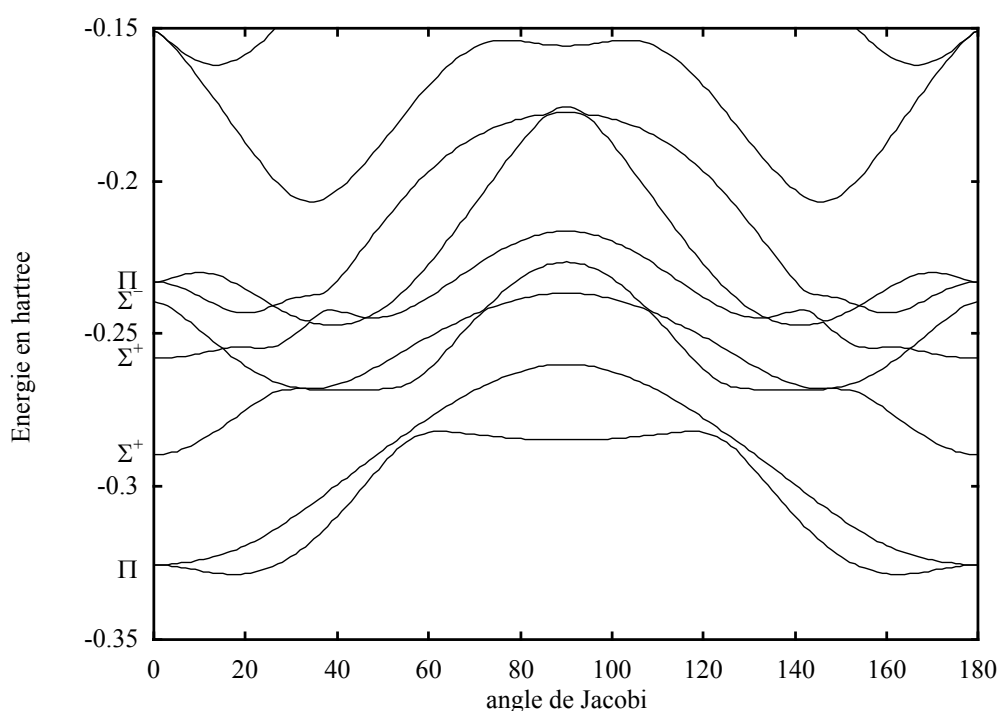


Fig. 4 : Energies DIM et données *ab initio* pour une géométrie linéaire du système C_2H et une distance R_{CH} fixée à 2.1 bohr. $\diamond$, données MRCI pour l'état $X^2\Sigma^+$; +, données MRCI pour l'état $A^2\Pi$.



absente pour l'état $^2\Sigma^+$. En effet, le croisement évité entre les deux états $^2\Sigma^+$ a lieu vers $R_{CC} = 1.4 \text{ \AA}$ du fait du comportement attractif de ces deux états alors que les calculs *ab initio* donnaient un croisement vers $2.8 \text{ \AA}$ à cause du caractère répulsif de l'état $^2\Sigma^+$ issu de l'état fondamental des réactifs (cf. chapitre II). En ce qui concerne les états excités, ils ont tous un comportement attractif contrairement à ce qui est obtenu par les calculs *ab initio*. La figure 4 confronte ces résultats DIM avec des données *ab initio* obtenues au niveau MRCI. Les énergies DIM ont été décalées de manière à pouvoir être comparées directement avec les valeurs MRCI. On peut remarquer que les puits de potentiel ne sont pas assez profonds pour les états $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$. La figure 5 représente enfin les énergies DIM lorsque l'on coude la molécule. L'état $^2\Sigma^+$ est bien linéaire mais les calculs *ab initio* ne donnent pas un comportement aussi complexe de cette SEP quand on plie la molécule. Il en est de même pour l'état $^2\Pi$.

Fig. 5 : Energies DIM en fonction de l'angle de Jacobi. La distance R_{CC} est fixée à $1.222 \text{ \AA}$ et la distance reliant le milieu de C_2 à l'atome d'hydrogène est fixée à $1.685 \text{ \AA}$ (géométrie d'équilibre de l'état fondamental $X^2\Sigma^+$).



6. Conclusion

En conclusion, la méthode DIM ne permet pas de décrire correctement les surfaces d'énergie potentielle du système C_2H , même sur un plan qualitatif. Il existe un certain nombre

de procédés pour améliorer les résultats DIM bruts. L'un d'eux, employé avec succès par Kendrick et Pack sur la molécule HO₂ [6], consiste à utiliser des courbes d'énergie potentielle appartenant à des états excités de fragments diatomiques comme des fonctions ajustables afin de reproduire les données *ab initio* existantes. Ce type d'approche nécessite de disposer d'une base polyatomique suffisamment grande et nécessite l'optimisation d'un grand nombre de paramètres non linéaires. Nous avons entrepris une telle approche en augmentant la taille de la base décrite par les équations (7) en incluant l'état ¹D_g du carbone. Malheureusement, nous avons dû abandonner une telle approche à cause de la complexité du problème posée par l'optimisation des paramètres. De plus, la méthode DIM brute fournit un très mauvais point de départ contrairement au cas de HO₂ ce qui rend la tâche encore plus ardue. Une autre méthode, appelée « dressed » DIM, consiste à « habiller » les états diatomiques avec des termes d'énergie à *n* corps. Cette approche a été proposée par Varandas et a été également appliquée sur HO₂ [7]. Pour les raisons évoquées précédemment, cette méthode semble également vouée à l'échec pour un système aussi complexe que C₂H.

REFERENCES

- [1] F. O. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3540.
- [2] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**, 1396 ; J. C. Tully, *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 5122 ; J. C. Tully et C. M. Truesdale, *J. Chem. Phys.*, 1976, **65**, 1002.
- [3] E. Steiner, P. R. Certain et P. J. Kuntz, *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 47 ; J. Kendrick, P. J. Kuntz et I. H. Hillier, *J. Chem. Phys.*, 1978, **68**, 2373 ; J. Kendrick et P. J. Kuntz, *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, 736.
- [4] P. J. Kuntz, « Semi-Empirical Atom-Molecule Potentials for Collision Theory », dans *Atom-Molecule Collision Theory*, ed. R. B. Bernstein, Plenum Press, New York, 1979.
- [5] J. C. Tully, « Diatomics in Molecules, Semi-Empirical Methods of Electronic Structure Calculation », Vol. 7, dans *Modern Theoretical Chemistry*, ed. G. A. Segal, Plenum Press, New York, 1977.
- [6] B. K. Kendrick et R. T. Pack, *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**, 1994.
- [7] A. J. C. Varandas et A. I. Voronin, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 15846.

~ CHAPITRE VI ~

*Etude de la dynamique
non-adiabatique*

Sommaire

1. Considérations générales
 2. Propriétés souhaitées pour la méthode
 3. Description de la méthode
 4. Résultats préliminaires et discussion
 5. Conclusions et perspectives
-

-o0o-

1. Considérations générales

De nos jours, des efforts importants sont accomplis pour étudier les réactions chimiques en utilisant des techniques de dynamique moléculaire. Ces études se divisent en deux étapes. La première consiste à construire un modèle de surface d'énergie potentielle adiabatique qui décrit les interactions moléculaires. La seconde est le traitement du mouvement des noyaux dans ce potentiel. Dans l'approche de la dynamique moléculaire, les mouvements atomiques sont supposés être gouvernés par la mécanique classique, et les équations du mouvement sont résolues numériquement. Cette approche est plus communément appelée méthode des trajectoires classiques. Les limites de validité de l'approximation classique pour la description des mouvements nucléaires ne sont pas encore bien connues. Il a été montré que les effets quantiques associés à l'énergie de point zéro et l'effet tunnel peuvent être significatifs [1]. Néanmoins, on sait que l'approche des trajectoires

classiques est utile pour calculer des informations globales comme des constantes de vitesse et aussi des informations détaillées comme des distributions énergétiques et angulaires sur les produits. Il ne fait aucun doute que c'est la méthode qui connaît le plus de succès pour sonder théoriquement le mécanisme d'une réaction chimique simple, même si les méthodes quantiques ont connu un important développement au cours de ces dernières années.

La méthode des trajectoires classiques est applicable seulement aux systèmes dont les mouvements nucléaires sont régis par les forces décrites par une surface d'énergie potentielle unique. Cependant, il existe un nombre énorme de processus de collisions moléculaires qui impliquent des transitions électroniques (non-adiabatiques), même à très basses énergies.

Le traitement des effets non-adiabatiques en dynamique moléculaire est un sujet d'actualité depuis de longues années, à travers le développement de multiples approches classiques, semi-classiques et quantiques [2-4]. La méthode la plus largement appliquée est celle appelée « Trajectory Surface Hopping » (TSH) [5-12]. Cette approche connaît de nombreuses variantes dont celle de John C. Tully [12] que nous avons retenue pour l'étude de la réaction $C + CH$.

2. Propriétés souhaitées pour la méthode

Nous évoquons dans ce paragraphe quelques propriétés désirables pour toute extension de la dynamique moléculaire à des processus impliquant des transitions électroniques. Les critères cités ci-dessous ne sont pas forcément primordiaux selon les situations mais ils peuvent s'avérer essentiels néanmoins.

- La méthode doit être pratique. Notamment, le calcul des probabilités de transition électronique ne doit pas accroître de manière importante le coût de calcul. Par ailleurs, le choix d'une description classique des mouvements atomiques est uniquement d'ordre pratique. Des progrès considérables ont été réalisés dans le développement de théories quantiques des processus dynamiques mettant en jeu des transitions électroniques mais ces techniques restent beaucoup plus lourdes à mettre en œuvre.

- La méthode doit respecter la conservation de l'énergie et du moment angulaire, ainsi que le principe de microréversibilité.

- La méthode devrait être applicable à un nombre quelconque d'états couplés.

- La méthode devrait être applicable à n'importe quel type de couplage électronique, pas uniquement aux croisements évités localisés. Ainsi, les transitions peuvent se produire à n'importe quel endroit où le couplage électronique est significatif.

- Toute représentation électronique devrait être acceptable. Il peut s'avérer avantageux dans certaines situations de travailler en représentation électronique diabatique au lieu de travailler dans la base des fonctions électroniques adiabatiques (Born-Oppenheimer).

- La méthode devrait être une approche de dynamique moléculaire. Cela signifie qu'elle doit se réduire à la dynamique moléculaire conventionnelle dans les zones de couplage électronique faible.

- Finalement, la méthode se doit d'être précise. C'est le critère le plus difficile à respecter. Aucune théorie classique des mouvements moléculaires ne peut être précise dans toutes les situations. Le champ de précision utile de la méthode doit coïncider avec le plus grand nombre de situations expérimentales rencontrées.

D'autres critères désirables pourraient être ajoutés à cette liste. Il est improbable qu'une méthode puisse satisfaire parfaitement tous ces critères ; néanmoins, une méthode qui prend en compte toutes ces considérations pour un grand nombre d'applications serait précieuse. Dans le paragraphe suivant, nous présentons brièvement la méthode de John C. Tully [12] qui répond de manière satisfaisante aux critères énoncés précédemment.

3. Description de la méthode

Comme précédemment, désignons par $\mathbf{x}$ les coordonnées électroniques et par $\mathbf{X}$ les positions atomiques. L'opérateur Hamiltonien total décrivant les mouvements électroniques et nucléaires peut s'écrire

$$\hat{H}_T = \hat{T}_N + \hat{H}^{el}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) , \quad (1)$$

où $\hat{H}^{\text{el}}(\mathbf{x}, \mathbf{X})$ est l'opérateur Hamiltonien électronique pour des positions fixes des atomes et $\hat{T}_N$ est l'opérateur associé à l'énergie cinétique des atomes. Choisissons maintenant une base orthonormée de fonctions électroniques $\psi_i(\mathbf{x}; \mathbf{X})$ qui dépendent de façon paramétrique des positions atomiques. Définissons les éléments de la matrice Hamiltonienne électronique dans cette base :

$$H_{ij}(\mathbf{X}) = \left\langle \psi_i(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \left| \hat{H}^{\text{el}}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \right| \psi_j(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \right\rangle \quad (2)$$

Définissons également le vecteur de couplage non-adiabatique :

$$\mathbf{d}_{ij}(\mathbf{X}) = \left\langle \psi_i(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \left| \hat{\nabla}_{\mathbf{x}} \right| \psi_j(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \right\rangle , \quad (3)$$

où le gradient est défini par rapport aux coordonnées atomiques $\mathbf{X}$.

Supposons maintenant que les mouvements atomiques soient décrits par une trajectoire $\mathbf{X}(t)$,

$$\mathbf{X} = \mathbf{X}(t) , \quad (4)$$

où t est le temps. Le Hamiltonien électronique $\hat{H}^{\text{el}}(\mathbf{x}, \mathbf{X})$ est maintenant un opérateur dépendant du temps à travers $\mathbf{X}(t)$. Nous définissons une fonction d'onde $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}, t)$ qui décrit l'état électronique au temps t et nous la développons sur une base de fonctions électroniques. Plaçons-nous dans le cas de deux états électroniques, on a :

$$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}, t) = c_1(t) \psi_1(\mathbf{x}; \mathbf{X}) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t H_{11}(\mathbf{X}) dt} + c_2(t) \psi_2(\mathbf{x}; \mathbf{X}) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t H_{22}(\mathbf{X}) dt} \quad (5)$$

Les $c_j(t)$ sont des coefficients complexes. En substituant l'équation (5) dans l'équation de Schrödinger électronique dépendante du temps,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}, t) = \hat{H}^{\text{el}}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}, t) , \quad (6)$$

en multipliant à gauche par $\psi_k^*(\mathbf{x}; \mathbf{X})$ et en intégrant sur $\mathbf{x}$, on obtient :

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{c}_1(t) &= c_2(t)e^{-i(\theta_2-\theta_1)}[H_{12} - i\hbar\mathbf{d}_{12}\dot{\mathbf{X}}] \\ i\hbar\dot{c}_2(t) &= c_1(t)e^{-i(\theta_1-\theta_2)}[H_{12} + i\hbar\mathbf{d}_{12}\dot{\mathbf{X}}] \end{aligned} \quad (7)$$

où $\theta_j = \frac{1}{\hbar} \int_0^t H_{jj} dt$. Le jeu d'équations (7) est obtenu en utilisant la relation

$$\left\langle \psi_k \left| \frac{\partial \psi_j}{\partial t} \right. \right\rangle = \mathbf{d}_{kj} \cdot \dot{\mathbf{X}} \quad (8)$$

Pour toute trajectoire $\mathbf{X}(t)$, le jeu d'équations différentielles couplées (7) peut être intégré numériquement pour obtenir les amplitudes c_1 et c_2 de chaque état électronique. Il est important de noter qu'il y a deux termes qui peuvent provoquer des transitions entre les deux états électroniques, le couplage électronique H_{12} (couplage potentiel) et le couplage non-adiabatique $\mathbf{d}_{12}\dot{\mathbf{X}}$ (couplage dynamique). Le couplage potentiel s'annule si les fonctions de base électroniques sont définies dans une représentation adiabatique alors que le couplage dynamique s'annule dans une représentation strictement diabatique.

Les trajectoires $\mathbf{X}(t)$ sont obtenues par intégration des équations de Hamilton-Jacobi [13]. Pour écrire ces équations, il faut d'abord déterminer un Hamiltonien, et donc préciser sur quel potentiel vont évoluer les trajectoires. En fonction du choix de ce potentiel, deux classes de méthodes peuvent être définies. Dans la première, on trouve des méthodes qui propagent les trajectoires en utilisant l'ensemble des termes H_{ij} . Ce sont des méthodes de champ moyen, puisque le champ de force auquel est soumise chaque trajectoire résulte d'une sommation des forces issues de l'ensemble des termes de potentiel H_{ii} . Dans cette catégorie, citons la méthode « Semi-classical coupled states » de Billing [14], ou bien la méthode hémiquantique de Diestler [15,16]. Ces méthodes sont surtout adaptées aux cas où les valeurs propres de $\hat{H}^{\text{el}}$ (énergies adiabatiques) varient de manière similaire en fonction des positions des noyaux. En effet, si ces valeurs propres ont des variations très dissemblables, alors le potentiel effectif qui résulte de l'ensemble des termes H_{ij} n'a pas vraiment de sens physique. Dans la deuxième classe de méthodes, on propage la trajectoire en utilisant les forces qui dérivent d'un seul

terme H_{ij} (ou bien d'une seule valeur propre de $\hat{H}^{el}$), mais avec la possibilité de changer ce terme autant de fois que nécessaire au cours de la trajectoire. C'est la méthode TSH de Tully [12]. Celle-ci est bien adaptée dans le cas où les énergies adiabatiques varient de manière très différente. Mais, contrairement aux méthodes à champ moyen, il est préférable que les termes de couplage électronique H_{ij} soient non-négligeables seulement dans une région restreinte de l'espace des positions nucléaires.

Dans le cas d'une collision réactive, si l'on veut analyser précisément l'état final des produits de réaction, c'est-à-dire connaître les distributions d'énergie vibrationnelle, rotationnelle et translationnelle, alors il est nécessaire d'utiliser une méthode du type TSH. En effet, dans ce cas, la trajectoire est associée à un seul état électronique, et l'état final correspond bien à un état physiquement identifiable.

Le moyen le plus simple d'associer la trajectoire à un seul état électronique est d'imposer à celle-ci d'évoluer sur une seule surface en même temps, interrompue par la possibilité de saut d'un état à l'autre dans un temps infinitésimal. La probabilité de sauter est reliée au taux de variation de la population de l'état électronique considéré pendant ce laps de temps. Soit, par exemple, le taux de variation de la population de l'état 1 pendant le temps Δt :

$$T_1 = \frac{\Delta a_1}{a_1} \approx \frac{\Delta t \dot{a}_1}{a_1} \quad (9)$$

où $a_1 = c_1^* c_1$ définit la population de l'état 1. Si T_1 est positif, alors a_1 augmente et la probabilité de sauter de l'état 1 vers l'état 2 est prise égale à zéro. Si T_1 est négatif, alors on tire un nombre aléatoire ζ , compris entre 0 et 1, et on décide si un saut vers l'état 2 sera invoqué selon que $|T_1|$ est plus grand ou plus petit que ζ . Dans le premier cas, le saut vers l'état 2 est réalisé alors que dans le deuxième, la trajectoire continue d'évoluer sur l'état 1 jusqu'au pas d'intégration suivant. John C. Tully a montré que dans cette approche, appelée « fewest switches algorithm », un ensemble de trajectoires permet de décrire la distribution statistique des populations des états électroniques [12].

En résumé, voici la stratégie adoptée lors d'une étude d'une réaction chimique en dynamique moléculaire avec des transitions électroniques. Nous supposons que nous disposons de toutes les interactions nécessaires, de l'élément de matrice du Hamiltonien électronique $H_{12}(\mathbf{X})$ et du couplage non-adiabatique $\mathbf{d}_{12}(\mathbf{X})$ pour les positions atomiques $\mathbf{X}$.

Etape 1 : Choix de conditions initiales adéquates.

Etape 2 : Intégration, sur un temps Δt petit, des équations de la mécanique classique pour le mouvement des atomes sur une surface d'énergie potentielle donnée ainsi que des équations électroniques (7).

Etape 3 : Calcul de la probabilité de saut en utilisant l'équation (9) et prise de décision concernant le saut.

Etape 4 : S'il n'y a pas de saut (cas le plus fréquent), on retourne à l'étape 2. Sinon, la trajectoire évolue maintenant sur une autre surface. Dans le cas où la valeur de ce nouveau potentiel serait différente de la valeur du potentiel avant la transition, un réajustement des vitesses est nécessaire pour satisfaire la conservation de l'énergie totale et du moment angulaire total. Une fois cette correction réalisée, on retourne à l'étape 2.

4. Résultats préliminaires et discussion

Comme nous l'avons expliqué dans les chapitres III et IV, seule une représentation analytique dans un modèle diabatique permet de décrire correctement l'intersection conique Σ/Π et donc les SEP dans la voie des produits. Les trajectoires classiques ont donc été calculées dans un modèle diabatique, pour lequel la matrice Hamiltonienne électronique 2×2 est représentée par les termes H_{11} , H_{22} et H_{12} , et dont la modélisation a été présentée au chapitre IV. Dans un souci de simplicité, nous nous sommes placés dans ce cas d'une représentation strictement diabatique dans laquelle les équations électroniques (7) se simplifient puisque $\mathbf{d}_{12} \equiv 0$.

Le système d'équations différentielles, constitué par les équations de Hamilton-Jacobi et les équations électroniques (7), a été intégré à l'aide de la méthode LSODE [17]. Des calculs comparatifs ont montré une bien meilleure efficacité numérique de cette méthode par rapport aux méthodes usuelles telles que Runge-Kutta et Bulirsch-Stoer. De plus, LSODE est bien adaptée aux calculs que nous voulons réaliser en raison des deux caractéristiques suivantes : i) les pas d'intégration sont suffisamment petits (entre 0.01 et 0.05 femtoseconde), ce qui permet de calculer avec une précision acceptable les taux de variations des populations

Fig. 1 : Résultats d'une trajectoire. a) évolution des trois distances interatomiques, b) évolution de la population de l'état électronique 1, c) *idem* pour l'état 2, d) numéro de la surface utilisée pour la trajectoire (1 ou 2) et terme de couplage H_{12} .

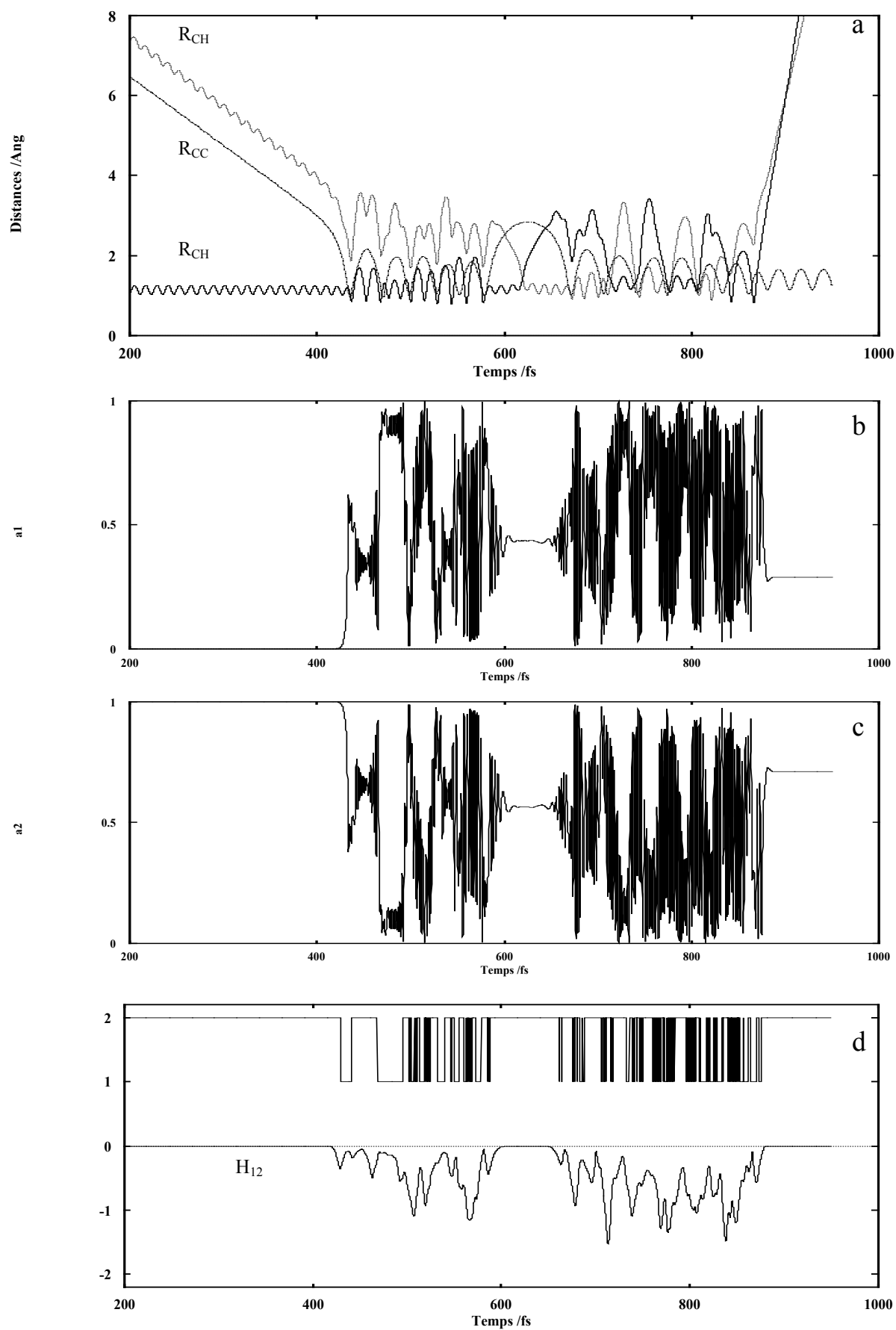
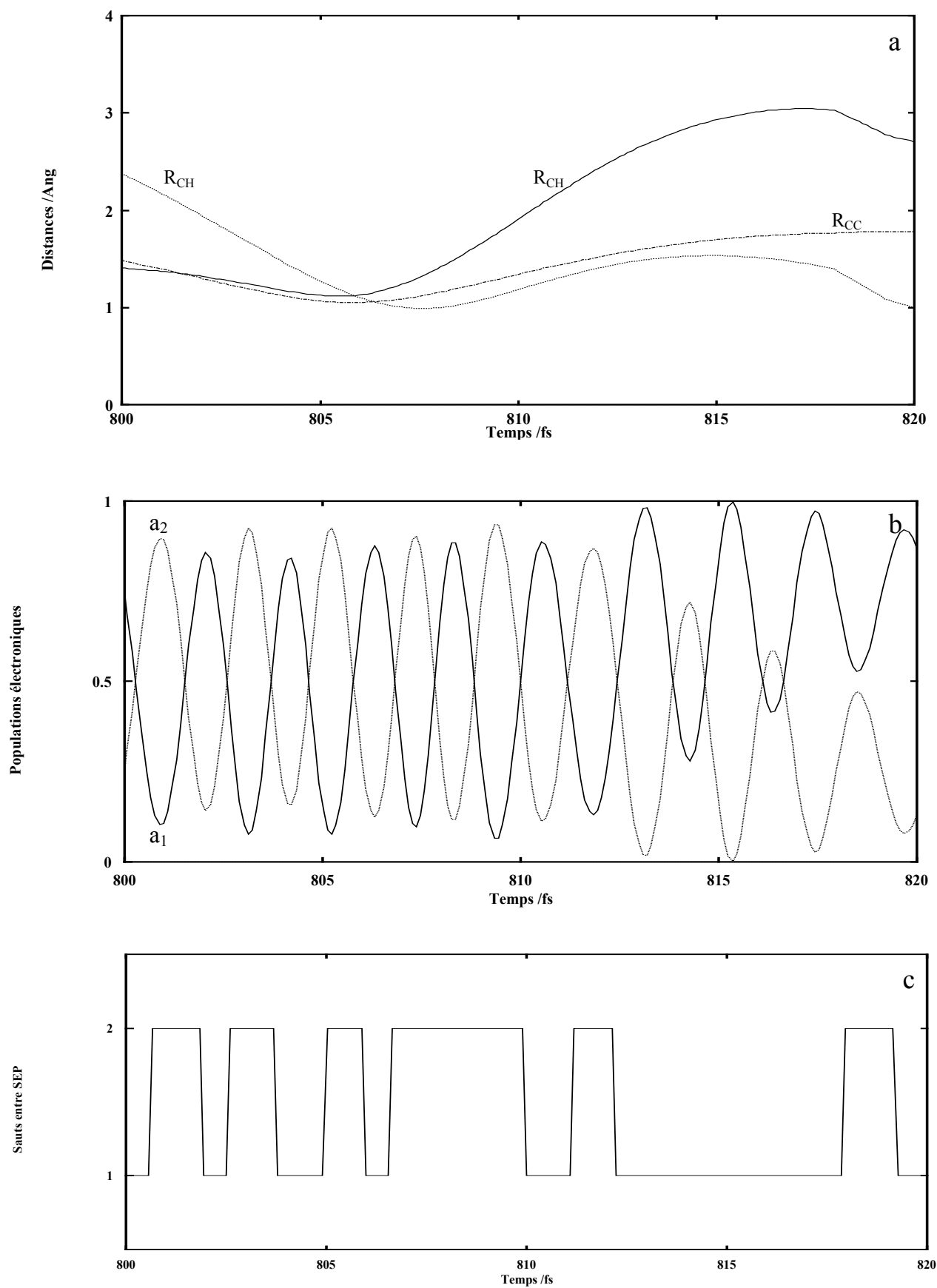


Fig. 2 : Résultats d'une trajectoire. a) évolution des trois distances interatomiques, b) évolution des populations des états électroniques 1 et 2 (a_1 et a_2 respectivement), c) numéro de la surface utilisée pour la trajectoire (1 ou 2).



électroniques (Eq.(9)) et ii) à chaque pas d'intégration, un seul calcul du potentiel est requis, ce qui minimise l'effort numérique.

Les calculs que nous présentons dans la suite de ce chapitre ont été réalisés en imposant, à chaque pas d'intégration, une erreur relative de 10^{-13} et une erreur absolue de 10^{-14} (Å pour les distances et eV fs Å⁻¹ pour les impulsions). Cela permet d'obtenir, pour une trajectoire complète, des erreurs inférieures à 10^{-10} eV sur la conservation de l'énergie totale et 10^{-10} eV fs sur celle du moment angulaire total. La validité globale des calculs d'intégration a été vérifiée en modifiant l'erreur relative requise et en comparant les résultats obtenus. Un ensemble de 500 trajectoires a d'abord été calculé avec une erreur relative de 10^{-13} , puis avec une erreur relative de 10^{-12} . Les distributions d'énergie sur les produits obtenues par ces deux calculs se sont révélées très similaires, bien que beaucoup de trajectoires soient très différentes dans les deux cas.

Avant de présenter les résultats issus d'un grand nombre de trajectoires, observons les caractéristiques typiques d'une trajectoire réactive. La figure 1a représente l'évolution des trois distances interatomiques en fonction du temps. Il s'agit d'une trajectoire relativement longue (environ 1 picoseconde). La durée de vie du complexe intermédiaire est de l'ordre de 400 fs. Les figures 1b et 1c représentent l'évolution des populations a_1 et a_2 des états électroniques 1 et 2. On constate que les fluctuations des populations électroniques sont très rapides. La figure 1d donne la variation du terme de couplage électronique H_{12} au cours de la trajectoire ainsi que le numéro de la SEP sur laquelle la trajectoire évolue. La valeur 1 correspond au potentiel H_{11} alors que la valeur 2 correspond au potentiel H_{22} . On observe que c'est lorsque le terme de couplage électronique devient significatif, que les variations de populations électroniques, conséquences de ce couplage, deviennent importantes, ce qui induit de très nombreux sauts entre les deux SEP au cours de la trajectoire. En comparant les figures 2b et 2c où une échelle de temps plus grande est utilisée, on voit que lorsque a_1 diminue, a_2 augmente ce qui provoque un saut de la trajectoire de la SEP H_{11} vers la SEP H_{22} . Inversement, lorsque a_1 augmente, a_2 diminue et un saut de la trajectoire de H_{22} vers H_{11} est observé. Cependant, il existe des zones où les populations électroniques varient fortement mais ne correspondent à aucun saut entre SEP. Ceci tient à la nature probabiliste des transitions électroniques dans le modèle TSH. Sur la figure 1, on peut également observer une caractéristique plus particulière de cette trajectoire. En effet, vers $t = 0.6$ ps, on remarque que la distance entre les deux atomes de carbone devient assez grande (≈ 3 Å). Cela entraîne que le terme H_{12} devient négligeable, les populations électroniques sont à peu près constantes et donc, on n'observe pas de sauts entre les deux SEP. De plus, les distances R_{CH} de la figure 1a

montrent que l'atome d'hydrogène s'insère entre les deux atomes de carbone, ce qui est possible quand ceux-ci sont assez distants.

Nous avons choisi de commencer chaque trajectoire sur la surface H_{22} car elle ne présente pas de barrière dans le canal des réactifs. En effet, comme le montrent les valeurs des sections efficaces de réaction présentées dans les tableaux 3 et 4 du chapitre III, la SEP n'ayant pas de barrière est largement prédominante devant la SEP exhibant une barrière.

La figure 3 rassemble les résultats issus de l'étude statistique portant sur l'ensemble des collisions réactives obtenu lors d'une simulation de 20 000 trajectoires pour la réaction $C + CH \rightarrow C_2(X \text{ ou } a) + H$. L'énergie de collision a été fixée à 0.1 eV, CH étant dans l'état de vibration $v = 0$ et de rotation $j = 0$. La figure 3a donne les distributions angulaires des produits associées aux deux surfaces étudiées. L'histogramme relativement plat révèle le caractère isotrope de ces distributions. Ceci peut s'interpréter en regardant les durées de vie du complexe intermédiaire C_2H (figure 3e). On s'aperçoit qu'elles sont longues en moyenne ce qui laisse le temps au complexe de tourner sur lui-même avant que les produits ne soient éjectés. Ces derniers n'ont donc pas de directions privilégiées lorsqu'ils se séparent. Ce comportement est typique d'une réaction indirecte ayant un comportement statistique. La figure 3b présente les distributions des énergies cinétiques de recul des produits en fonction de la fraction d'énergie de translation. Pour les deux états électroniques, ces distributions sont assez symétriques et centrées sur des énergies correspondant à des vitesses importantes ($\approx 1.2 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}$). Les produits peuvent en effet disposer d'une énergie cinétique importante à cause de la forte exothermicité de la réaction. Néanmoins, le profil des distributions d'énergie translationnelle est moins exalté que celui correspondant au cas d'une réaction présentant un comportement quasi statistique. La figure 3d donne les distributions vibrationnelles naissantes des deux états électroniques des produits formés. Une fois encore, on obtient des résultats qualitativement similaires pour les deux états, les distributions étant toutes les deux très exaltées. Cependant, contrairement au cas des distributions angulaires, ces distributions sont très différentes de celles attendues pour une réaction ayant un comportement statistique. Finalement, la figure 3c fournit des informations sur les distributions d'énergie rotationnelle. A l'inverse de la translation et de la vibration, ce mode d'énergie semble suivre un comportement quasi statistique. La fraction d'énergie rotationnelle n'excède pas 0.5 pour des raisons de conservation du moment angulaire (rotation contrainte).

La figure 4 rassemble de nouveaux résultats pour une simulation similaire à la précédente mais pour une énergie de collision de 0.5 eV. Les distributions angulaires et d'énergie translationnelle ainsi que les durées de vie du complexe intermédiaire étant très

similaires aux précédentes, nous discuterons uniquement des distributions vibrationnelles et rotationnelles qui présentent de légères différences par rapport aux résultats obtenus précédemment. En effet, alors que la vibration semble moins exaltée que dans le cas précédent, la rotation, au contraire, apparaît plus prononcée. Il semble donc qu'il y ait un transfert d'énergie en faveur du mouvement de rotation entre les produits au détriment de la vibration de C_2 . Cette tendance se confirme en regardant l'évolution des fractions d'énergie vibrationnelle et rotationnelle avec l'énergie de collision (voir tableau 1).

Tableau 1 : Evolution des fractions d'énergie moyenne vibrationnelle (f_v), rotationnelle (f_r) et translationnelle (f_t) pour les deux états électroniques de C_2 formés, en fonction de l'énergie de collision E .

E (eV)	$f_v(X)$	$f_r(X)$	$f_t(X)$	$f_v(a)$	$f_r(a)$	$f_t(a)$
0.1	0.6028	0.1205	0.2766	0.5828	0.1106	0.3066
0.3	0.5005	0.2288	0.2708	0.4941	0.2197	0.2862
0.5	0.4267	0.2974	0.2759	0.4293	0.2876	0.2830
0.7	0.3884	0.3403	0.2713	0.3816	0.3355	0.2829

Le tableau 2 montre l'évolution du rapport de branchement électronique et des probabilités de réaction en fonction de l'énergie de collision. Il semble que l'état $a^3\Pi_u$ de C_2 soit d'autant plus produit au détriment de l'état fondamental que l'énergie collisionnelle augmente. Par ailleurs, les probabilités de réaction diminuent pour les deux états électroniques de C_2 formés ce qui est conforme à l'évolution de la section efficace σ^r avec l'énergie de collision dans le cas d'une réaction se produisant sans barrière d'énergie potentielle (voir figure 11 p.III-23).

Tableau 2 : Evolution du rapport de branchement électronique et des probabilités de réaction p pour les deux états électroniques de C_2 formés, en fonction de l'énergie de collision E .

E (eV)	$C_2(X)/C_2(a)$	$p(X)$	$p(a)$
0.1	0.6873	0.2770	0.4030
0.3	0.6392	0.2472	0.3867
0.5	0.6151	0.2241	0.3644
0.7	0.5740	0.2031	0.3537

La figure 5 collecte les résultats de la dynamique en utilisant uniquement la surface d'énergie potentielle diabatique H_{22} , et pour une énergie de collision de 0.1 eV. Ainsi, en comparant aux résultats obtenus à la figure 3, on peut estimer les effets du couplage

électronique sur la dynamique de la réaction $C + CH$. On remarque que les distributions angulaires (fig. 5a), des énergies translationnelles (fig. 5b), rotationnelles (fig. 5c), et vibrationnelles (fig. 5d) ainsi que le temps de vie du complexe intermédiaire (fig. 5e) sont très semblables à ceux obtenus lors de la simulation de la dynamique sur les deux surfaces couplées. Le couplage ne semble pas jouer un rôle important dans la redistribution énergétique sur les produits. Son influence sur le mécanisme réactionnel est donc très faible. Par contre, il a pour effet de partager les trajectoires entre les deux SEP lorsque celles-ci parviennent dans la région de formation du complexe intermédiaire, zone où le couplage électronique est le plus fort. En observant de nouveau les figures 3 et 4, on s'aperçoit que les distributions relatives à l'état $a^3\Pi_u$ de C_2 se situent au-dessus de celles concernant l'état $X^1\Sigma_g^+$, le rapport des aires sous ces distributions étant égales au rapport des quantités des produits formés. On voit donc que c'est l'état Π qui est formé majoritairement et non l'état fondamental de C_2 (voir également tableau 2). On trouve un rapport de branchement électronique $\Pi/\Sigma = 1.46$ pour une énergie collisionnelle de 0.1 eV, et un rapport $\Pi/\Sigma = 1.63$ pour une énergie de 0.5 eV.

5. Conclusions et perspectives

L'analyse de ces premiers résultats semble montrer que les transitions électroniques ne jouent pas de rôle déterminant dans la distribution de l'énergie sur les produits $C_2 + H$. Elles induisent simplement un partage des trajectoires entre les deux surfaces d'énergie potentielle $^2A'$. La dynamique de cette réaction apparaît néanmoins très intéressante par son caractère ambivalent. En effet, les distributions des durées de vie des complexes intermédiaires, les distributions angulaires et d'énergie rotationnelle semblent montrer un fort caractère statistique dans le comportement dynamique de la réaction. Au contraire, les distributions d'énergie vibrationnelle et d'énergie cinétique de recul sont très éloignées de celles attendues pour une réaction présentant un caractère statistique marqué.

Des calculs complémentaires pour d'autres énergies de collision sont en cours afin de calculer les constantes de vitesse thermiques détaillées. Il serait également très intéressant d'inclure la surface $1^2A''$ dans ces calculs de dynamique mais le couplage Renner-Teller rend cette étude beaucoup plus complexe et nécessite un travail supplémentaire important.

Fig. 3 : Résultats d'une simulation de 20 000 trajectoires pour une énergie de collision de 0.1 eV. a) distributions angulaires des produits (angle en degrés), b) distributions de la fraction d'énergie translationnelle, c) distributions de la fraction d'énergie rotationnelle, d) distributions de la fraction d'énergie vibrationnelle, e) distributions de la durée de vie des complexes intermédiaires (en fs). Le trait gras correspond à l'état fondamental $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ et le trait fin à l'état $C_2(a^3\Pi_u)$.

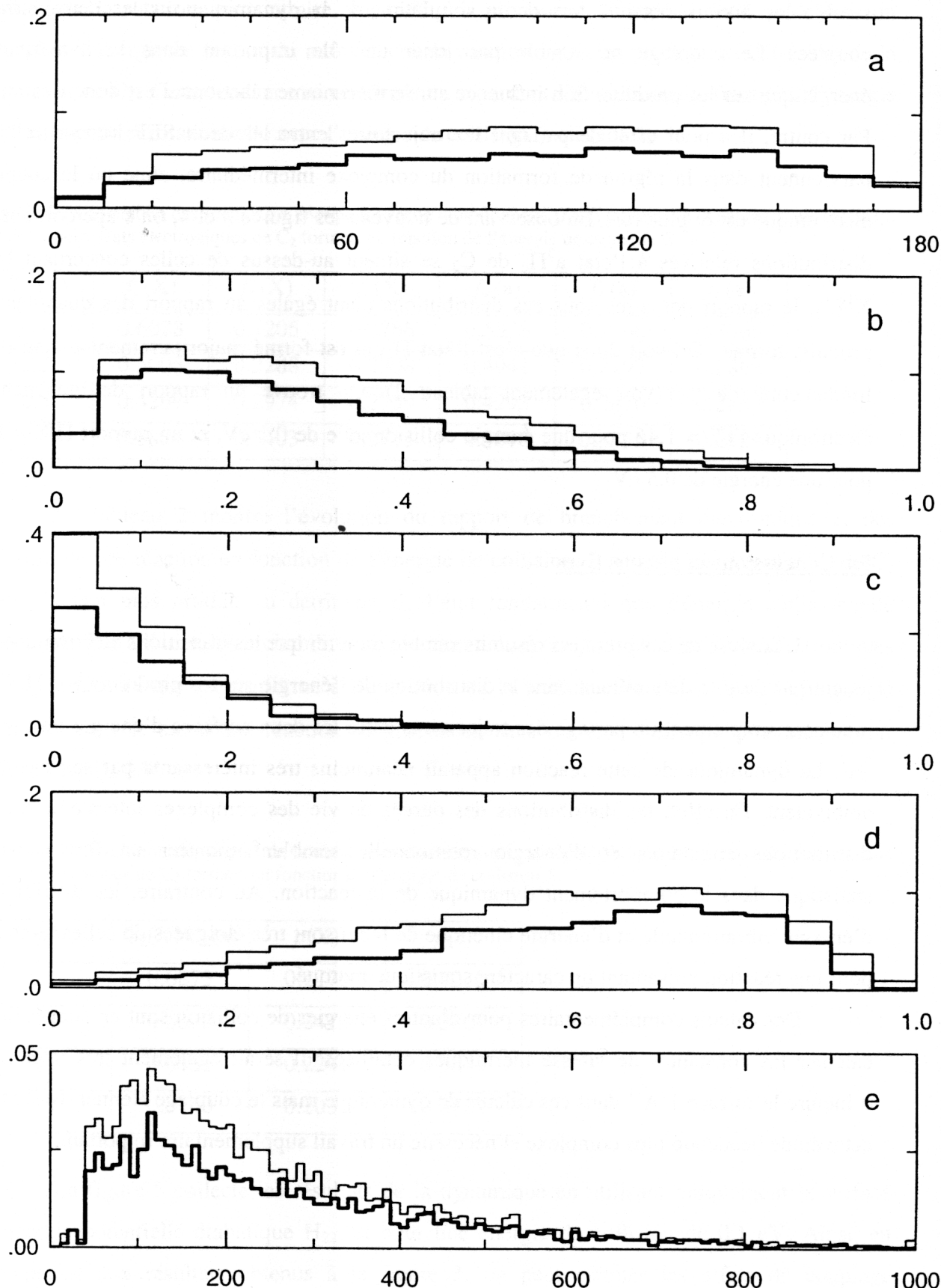


Fig. 4 : Résultats d'une simulation de 20 000 trajectoires pour une énergie de collision de 0.5 eV. a) distributions angulaires des produits (angle en degrés), b) distributions de la fraction d'énergie translationnelle, c) distributions de la fraction d'énergie rotationnelle, d) distributions de la fraction d'énergie vibrationnelle, e) distributions de la durée de vie des complexes intermédiaires (en fs). Le trait gras correspond à l'état fondamental $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ et le trait fin à l'état $C_2(a^3\Pi_u)$.

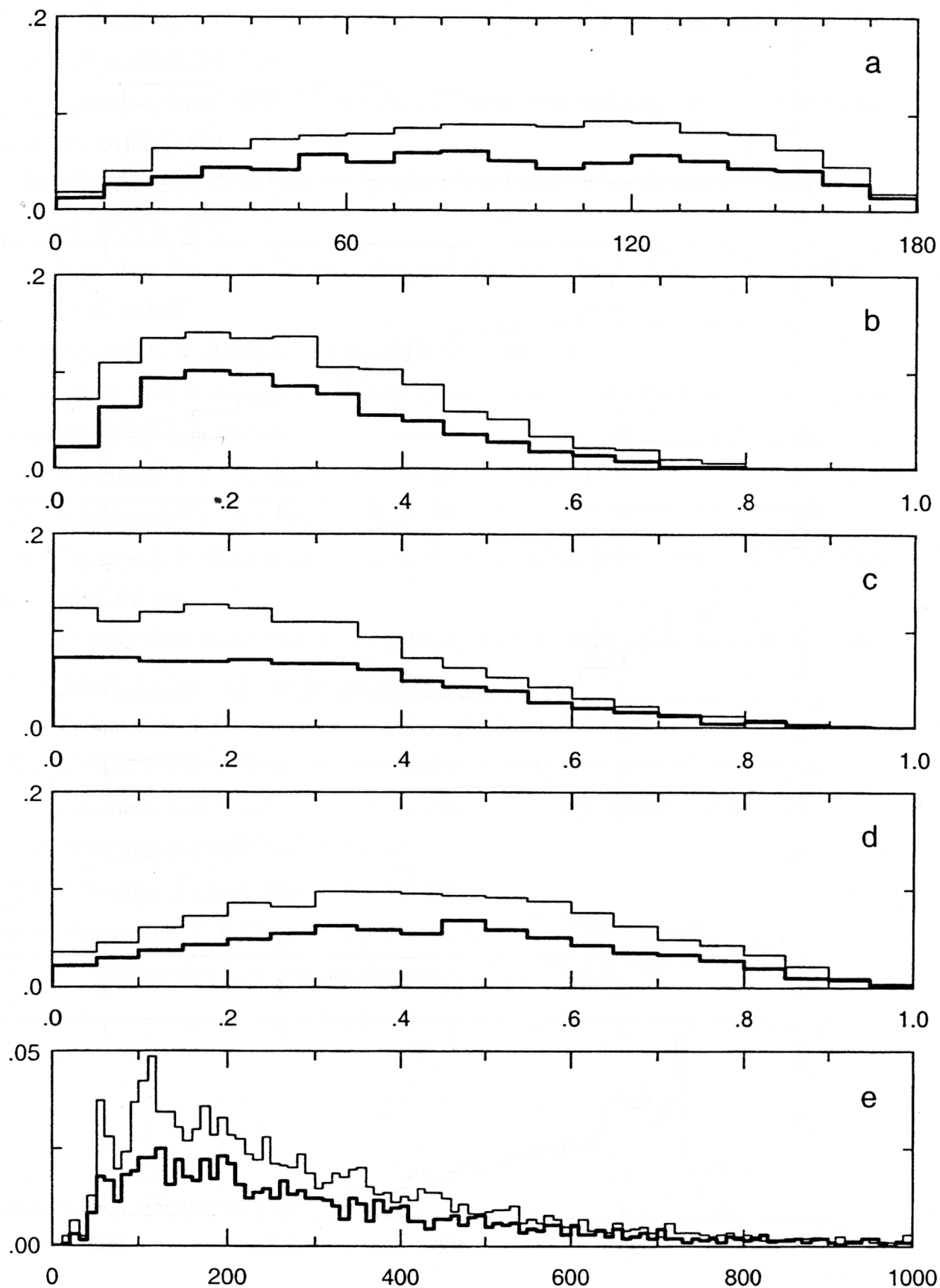
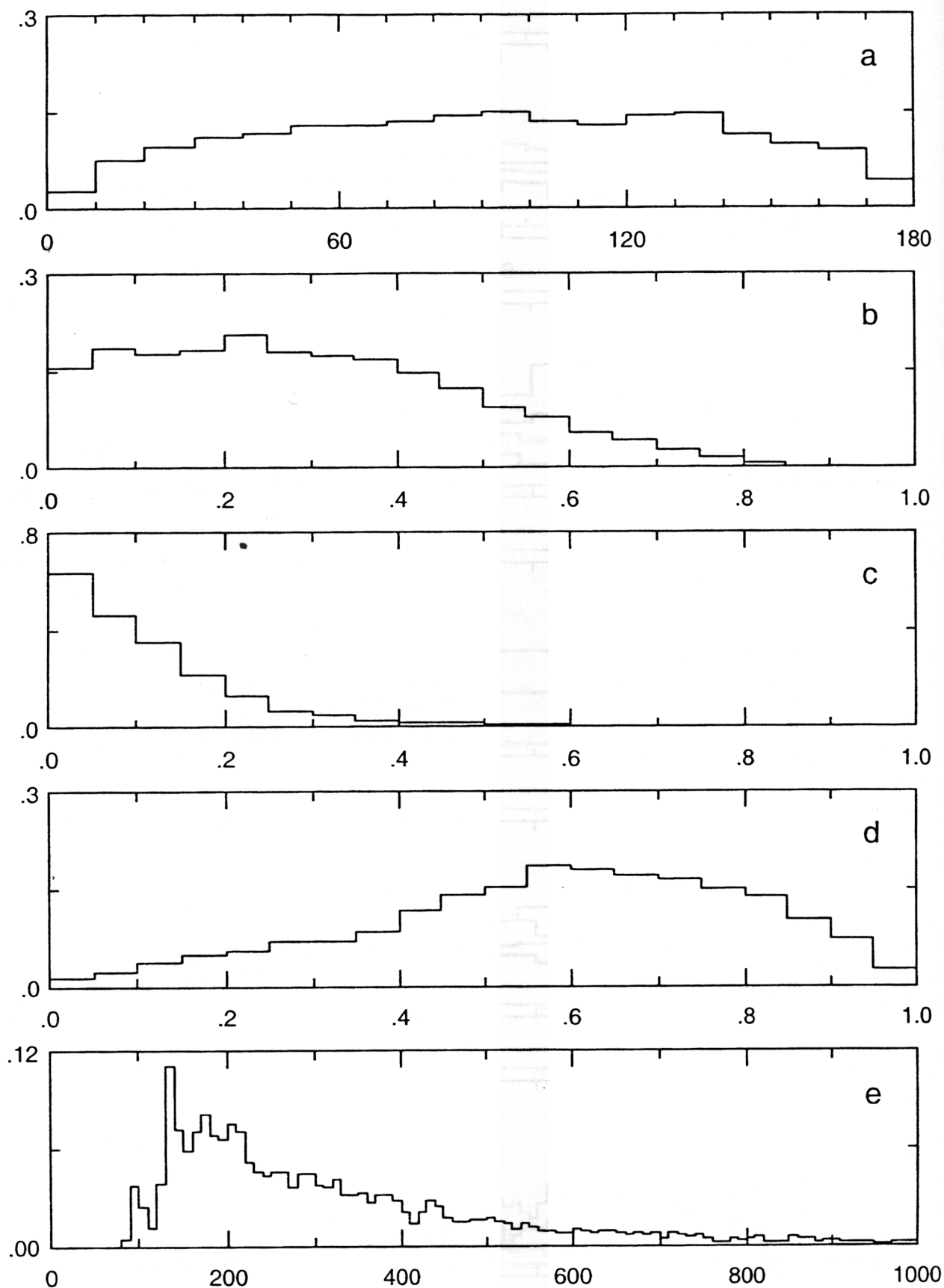


Fig. 5 : Résultats d'une simulation de 20 000 trajectoires pour une énergie de collision de 0.1 eV en utilisant la surface diabatique V_{22} uniquement. a) distribution angulaire des produits (angle en degrés), b) distribution de la fraction d'énergie translationnelle, c) distribution de la fraction d'énergie rotationnelle, d) distribution de la fraction d'énergie vibrationnelle, e) distribution de la durée de vie du complexe intermédiaire (en fs).



REFERENCES

- [1] C. C. Rankin and J. C. Light, *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 1701 ; D. Russell and J. C. Light, *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 1720.
- [2] E. E. Nikitin, dans *Theory of Elementary Atomic and Molecular Processes in Gases*, Clarendon, Oxford, 1974.
- [3] M. S. Child, dans *Atom-Molecule Collision Theory*, éd. R. B. Bernstein, Plenum Press, New York, 1979, p. 427.
- [4] M. Baer, dans *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, éd. M. Baer, CRC, Boca Raton, 1985, Vol. II, p. 219.
- [5] J. C. Tully et R. K. Preston, *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**, 562.
- [6] J. C. Tully, dans *Dynamics of Molecular Collisions*, éd. W. H. Miller, Plenum Press, New York, 1976, Partie B, p. 217.
- [7] W. H. Miller et T. F. George, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 5637.
- [8] W. H. Miller, *Adv. Chem. Phys.*, 1974, **25**, 69.
- [9] J. R. Stine et J. T. Muckerman, *J. Chem. Phys.*, 1976, **65**, 3975 ; 1978, **68**, 185 ; *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 459.
- [10] N. C. Blais et D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, 1334 ; N. C. Blais, D. G. Truhlar et C. A. Mead, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 6204.
- [11] G. Parlant et E. A. Gislason, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 4416.
- [12] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**, 1061.
- [13] H. Goldstein, dans *Classical Mechanics*, Addison-Wesley, seconde édition, 1980.
- [14] G. D. Billing, *J. Chem. Phys.*, 1976, **65**, 1.
- [15] D. J. Diestler, *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**, 2240.
- [16] M. Amarouche, F. X. Gadea et J. Durup, *Chem. Phys.*, 1989, **130**, 145.
- [17] A. C. Hindmarsh et L. R. Petzold, *Comput. In Phys.*, 1995, **9**, 148.

Conclusion générale
et
Perspectives

L'étude *ab initio* des surfaces d'énergie potentielle associées à la réaction $C + CH \rightarrow C_2 + H$ a révélé l'extrême complexité de leur topologie, résultant notamment des nombreux croisements entre les courbes d'énergie potentielle de la molécule diatomique C_2 . De plus, l'exothermicité de la réaction, l'absence de barrière énergétique lors de l'approche des réactifs et les nombreux couplages entre SEP rendent possible la formation des produits dans de nombreux états électroniques. La dynamique de la réaction $C + CH$ est donc gouvernée par de multiples SEP couplées entre elles.

Devant la complexité de la situation, nous avons dû nous résoudre à restreindre l'étude aux trois plus basses SEP mises en jeu dans la dynamique réactionnelle. La surface $^2\Sigma^+$ croisant les deux surfaces $^2\Pi$ doublement dégénérées pour des configurations linéaires des noyaux, les deux SEP $^2A'$ qui naissent lorsque l'on coude la molécule présentent un croisement évité.

L'étude de la dynamique de la réaction nécessite préalablement la détermination de représentations analytiques des SEP concernées. La méthode « Double Many Body Expansion » est un outil de choix pour une telle entreprise. Nous avons donc déterminé des surfaces analytiques pour les deux SEP de symétrie $^2A'$ et la SEP $^2A''$ issues des états électroniques $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ du système C_2H .

En première approximation, nous avons négligé les effets des couplages non-adiabatiques entre les deux SEP $^2A'$ et considéré que l'approximation de Born-Oppenheimer était vérifiée pour toutes configurations nucléaires. Nous avons utilisé pour cela des surfaces analytiques mono-valuées ne permettant pas de représenter la ligne de croisement entre les surfaces $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi$ mais décrivant correctement les énergies potentielles des états $^2A'$ depuis la voie des réactifs jusqu'au fond des puits. Ce type de problème ne se pose pas pour l'état électronique $^2A''$ qui n'est pas couplé à d'autres surfaces. Un calcul de trajectoires semi-classiques nous a donc permis d'obtenir des informations sur la constante de vitesse de la réaction $C + CH$. Les données expérimentales disponibles à ce sujet étant assez différentes, elles sont probablement peu fiables. Néanmoins, l'une de celles-ci semble être conforme aux résultats théoriques obtenus.

Une représentation analytique matricielle des SEP dans le formalisme DMBE nous a permis de décrire correctement la ligne de croisement entre états Σ^+ et Π . L'évaluation du terme de couplage électronique a été obtenue par l'intermédiaire du moment dipolaire qui reflète les propriétés électroniques de la molécule et donc le changement de nature de la

fonction d'onde qui accompagne la traversée d'un « croisement évité », conséquence de ce couplage.

La simulation de trajectoires semi-classiques sur ces surfaces par une approche de type « Trajectory Surface Hopping » nous a permis d'évaluer les effets des transitions non-adiabatiques sur la dynamique réactionnelle. Ces transitions semblent exercer une très faible influence sur les distributions énergétiques des produits. Elles ne font qu'induire un partage des trajectoires entre les surfaces d'énergie potentielle couplées.

Par ailleurs, certaines observables (distributions d'énergie rotationnelle et distributions angulaires) révèlent un comportement statistique proche de celui que l'on obtiendrait à partir d'une approche telle que la théorie de l'espace de phase (« Phase Space Theory ») de Light [1] et Nikitin [2], contrairement aux distributions d'énergie vibrationnelle et cinétique de recul, qui ont un comportement fortement non statistique (inversion de population pour la vibration). Des calculs supplémentaires pour d'autres énergies de collision semblent indispensables pour la compréhension de telles situations.

Il semble également intéressant, compte tenu du caractère statistique de la réaction, de décrire de façon plus précise les régions de longue portée des SEP. Il serait bien sûr également très intéressant d'étendre ce modèle à un nombre de surfaces plus important. On a montré à quel point la méthode DIM échouait dans cette entreprise. Néanmoins, l'approche DMBE mise en place lors de cette étude est un bon point de départ pour une étude plus approfondie de la dynamique à plusieurs surfaces de la réaction $C + CH$.

[1] J. C. Light, *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 3221 ; P. Pechukas et J. C. Light, *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 3281 ; J. C. Light et J. Lin, *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 3209 ; P. Pechukas, J. C. Light et C. Rankin, *J. Chem. Phys.*, 1966, **44**, 794.

[2] E. E. Nikitin, dans *Theory of elementary atomic and molecular processes in gases*, sections 28-31, 50, Clarendon Press, Oxford, 1974.

~ ANNEXE 1 ~

*Mise en œuvre de la méthode
« Double Many Body Expansion »*

Sommaire

1. Généralités
 2. Stratégie
 3. Détails techniques
-

-o0o-

1. Généralités

Dans le formalisme DMBE, le potentiel d'un système à n atomes est décrit comme la somme de termes à 2, 3, ..., n corps :

$$V = V^{(2)} + V^{(3)} + \dots + V^{(k)} + \dots + V^{(n)}$$

où l'on a supposé le zéro d'énergie comme la somme des énergies atomiques dans leur état fondamental. Chacun des termes de l'expansion précédente se décompose en deux contributions :

$$V^{(k)} = V_{\text{EHF}}^{(k)} + V_{\text{dc}}^{(k)}$$

Le terme $V_{\text{EHF}}^{(k)}$, appelé contribution « Extended Hartree-Fock », sert à décrire les interactions à courte et moyenne portée, alors que le terme $V_{\text{dc}}^{(k)}$, appelé « corrélation dynamique » (« dynamic correlation » en anglais), est utilisé pour la description des interactions à longue portée.

Dans le cas d'un système triatomique ABC , le potentiel prend la forme suivante :

$$V = V^{(2)}(\mathbf{R}_{AB}) + V^{(2)}(\mathbf{R}_{BC}) + V^{(2)}(\mathbf{R}_{AC}) + V^{(3)}(\mathbf{R})$$

où $\mathbf{R} \equiv (R_{AB}, R_{BC}, R_{AC})$, et où chacun des termes de la somme ci-dessus se décompose en un terme « EHF » et un terme « dc ».

Après ces quelques rappels, voyons maintenant comment déterminer ces différents termes dans le cas d'un système triatomique.

2. Stratégie

Les différentes étapes à suivre pour la détermination d'une surface d'énergie potentielle DMBE dans le cas d'un système triatomique sont les suivantes :

❶ détermination des termes à deux corps :

Considérons le cas du fragment diatomique AB , la stratégie étant identique pour les deux autres fragments.

- 1) détermination des coefficients C_n apparaissant dans l'équation (2) p. III – 7. On connaît alors analytiquement le potentiel $V_{dc}^{(2)}(R_{AB})$.
- 2) calcul *ab initio* des énergies $E_{MRCI}^{(2)}(R_{AB})$ où la notation E signifie qu'on ne connaît ces énergies que pour des valeurs discrètes de la distance internucléaire AB .
- 3) calcul des énergies correspondant aux interactions à courte et moyenne portée $E_{EHF}^{(2)}(R_{AB})$:

$$E_{EHF}^{(2)}(R_{AB}) = E_{MRCI}^{(2)}(R_{AB}) - V_{dc}^{(2)}(R_{AB})$$

- 4) optimisation des paramètres de $V_{EHF}^{(2)}(R_{AB})$ (Eq. (4) p. III – 8) pour reproduire au mieux les énergies $E_{MRCI}^{(2)}(R_{AB})$.
- 5) calcul de la courbe d'énergie potentielle diatomique AB selon :

$$V^{(2)}(R_{AB}) = V_{EHF}^{(2)}(R_{AB}) + V_{dc}^{(2)}(R_{AB})$$

De la même façon, on obtient $V^{(2)}(R_{BC})$ et $V^{(2)}(R_{AC})$.

❷ détermination du terme à trois corps :

- 6) détermination des coefficients C_n apparaissant dans l'équation (5) p. III – 9. On connaît alors analytiquement le potentiel $V_{dc}^{(3)}(\mathbf{R})$.
- 7) calcul *ab initio* des énergies $E_{MRCI}^{(3)}(\mathbf{R})$ du système triatomique ABC .

8) calcul des énergies correspondant aux interactions à trois corps à courte et moyenne portée

$$E_{\text{EHF}}^{(3)}(\mathbf{R}) :$$

$$E_{\text{EHF}}^{(3)}(\mathbf{R}) = E_{\text{MRCI}}^{(3)}(\mathbf{R}) - V_{\text{dc}}^{(3)}(\mathbf{R}) - \sum_{ij} V_{ij}^{(2)}(\mathbf{R}_{ij})$$

9) optimisation des paramètres de $V_{\text{EHF}}^{(3)}(\mathbf{R})$ (Eq. (6) p. III – 10) pour reproduire au mieux les énergies $E_{\text{EHF}}^{(3)}(\mathbf{R})$.

10) calcul de la surface d'énergie potentielle DMBE pour le système ABC selon :

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{ij} V_{ij}^{(2)}(\mathbf{R}_{ij}) + V_{\text{EHF}}^{(3)}(\mathbf{R}) + V_{\text{dc}}^{(3)}(\mathbf{R})$$

3. Détails techniques

❶ **choix des configurations nucléaires définissant la grille de données *ab initio*** : dans la mesure où les surfaces d'énergie potentielle reflètent la symétrie par rapport à l'échange des atomes de carbone, entre 400 et 450 énergies *ab initio* ont été suffisantes pour décrire chaque SEP. Les gammes de distances interatomiques couvertes sont $1.8 \leq R_{\text{CC}} \leq 5$ bohr et $1.8 \leq R_{\text{CH}} \leq 5$ bohr.

❷ **procédure d'optimisation des paramètres** : les coefficients ajustables a_i et c_i des polynômes apparaissant dans les équations (4) et (6) du chapitre III, ainsi que les exposants γ , ont été optimisés par une méthode de moindres carrés. L'optimisation des paramètres linéaires et non-linéaires est découplée. On commence par choisir une valeur initiale pour les paramètres γ (valeurs positives). On calcule ensuite les valeurs exactes des paramètres linéaires correspondant aux valeurs précédentes de γ . Puis on détermine les meilleurs γ au sens des moindres carrés pour les nouveaux paramètres linéaires obtenus. On continue ainsi jusqu'à convergence des paramètres non-linéaires γ .

❸ **choix du degré du polynôme dans le potentiel $V_{\text{EHF}}^{(2)}$** : choisir le polynôme de degré le plus bas possible qui permette de représenter les données avec la précision souhaitée. Plus le degré du polynôme est élevé, plus la fonction est flexible mais plus le risque d'un mauvais comportement du potentiel entre les données *ab initio* est grand. S'assurer également que le potentiel analytique obtenu est bien répulsif aux très courtes distances interatomiques. Suivant la valeur initiale de l'exposant γ dans la fonction exponentielle, l'optimisation peut conduire à plusieurs solutions différentes pour la valeur des paramètres ajustables. Choisir celle qui est physiquement acceptable même si elle ne correspond pas au minimum le plus bas dans l'espace des paramètres optimisés.

④ **choix du degré du polynôme dans le potentiel $V_{\text{EHF}}^{(3)}$** : pour les mêmes raisons que précédemment, on choisit un polynôme de degré aussi bas que possible. De même, l'optimisation peut conduire à des solutions différentes suivant le jeu initial de valeurs des deux paramètres γ intervenant dans la fonction de coupure. Prendre la meilleure solution qui conduise à des valeurs positives des deux paramètres γ (coupure du polynôme à longue distance).

⑤ **choix de la structure de référence (paramètres R_i^0)** : le choix d'une géométrie C_{2v} de référence est nécessaire pour respecter la symétrie du système vis à vis de l'échange des deux atomes de carbone. Dans notre cas, R_1 représentant la distance interatomique CC, il est donc nécessaire que R_2^0 et R_3^0 soient égaux. Les valeurs des paramètres R_i^0 ont été choisies de telle sorte que les coefficients γ intervenant dans la fonction de coupure soient positifs et suffisamment grands pour que le polynôme soit correctement coupé à longue distance, c'est-à-dire dans les régions où le potentiel est décrit par le terme de corrélation dynamique.

⑥ **choix des paramètres γ_i^{dc} dans le potentiel $V_{\text{dc}}^{(3)}$** : pour des raisons de simplicité, nous avons fixé ces paramètres de telle sorte qu'ils soient égaux aux coefficients de coupure γ du potentiel $V_{\text{EHF}}^{(3)}$, notés γ_i^{EHF} . Cela nécessite donc une procédure itérative. On fixe d'abord une valeur initiale pour les coefficients γ_i^{dc} puis, après optimisation des paramètres de $V_{\text{EHF}}^{(3)}$, on utilise les valeurs de γ_i^{EHF} trouvés comme nouvelles valeurs pour les coefficients γ_i^{dc} . On recommence ainsi jusqu'à convergence entre les paramètres γ_i^{EHF} et γ_i^{dc} (convergence en deux ou trois itérations).

~ ANNEXE 2 ~

*Représentations analytiques de quelques
courbes d'énergie potentielle de C_2*

Accurate analytical representations of some potential energy curves of the C₂ molecule

M. Boggio-Pasqua, A. I. Voronin, Ph. Halvick* and J.-C. Rayez

Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire - UMR 5803/CNRS

Université Bordeaux I - 33405 Talence Cedex (France)

Abstract - Accurate analytical representations of the twelve lowest singlet and triplet electronic adiabatic potential energy curves of the C₂ molecule are given in this article. The corresponding electronic states are correlated with the C atoms both in their ³P state. High quality MRCI calculations coupled with a double many-body expansion (DMBE) analytical fitting have been used in this work. The fitting procedure is based on the extended Hartree-Fock approximate correlation energy model. Using RKR data available in the literature, comparison is made between our results and RKR turning points concerning the four lowest singlet states X¹Σ_g⁺, A¹Π_u, B¹Δ_g and B'¹Σ_g⁺ of C₂. The agreement is very satisfying.

* To whom correspondence should be addressed. E-mail : halvick@lpct.u-bordeaux.fr. Fax : +33 556 84 66 45.

1. Introduction

The C_2 molecule is found in numerous terrestrial and astrophysical media. C_2 occurs in comets, in interstellar clouds, in the Sun and more generally in stellar atmospheres. On the Earth, C_2 is abundant in flames, explosions and electrical discharges through carbon-containing materials. Many references can be found on these subjects in Ref. [1]. The C_2 molecule has been observed by photodissociation of acetylene. It is also the main product of dissociation of the ethynyl radical C_2H , a very reactive chemical species largely abundant in interstellar medium. C_2H and C_2 can then be formed by direct reaction of $C(^3P)$ atom with CH radical [2].

The absorption and emission from the electronic states of C_2 have been reported several times in the literature since the pioneering works of Phillips [3] and Ballik and Ramsay [4]. Phillips discovered the now well-known $A^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+$ system and Ballik and Ramsay, the $b^3\Sigma_g^-a^3\Pi_u$ system. These last authors [5] also proved that the ground state of C_2 is actually $X^1\Sigma_g^+$ rather than $a^3\Pi_u$ in analysing the singlet-triplet perturbations. After the work of Cooper and Nicholls [6,7] summarising the energy levels of C_2 known in 1976, a complete tabulation of the spectroscopic constants of these experimentally observed states was made by Huber and Herzberg [8]. Until 1988, no further experimental observations of new C_2 electronic bands systems have been reported. In 1988, Douay et al. [1] reanalysed the infrared part of the Phillips system and proposed improved molecular constants. These authors [9] reported the discovery of two infrared electronic transitions of C_2 : $B^1\Delta_g-A^1\Pi_u$ and $B'^1\Sigma_g^+-A^1\Pi_u$ by infrared Fourier transform emission spectroscopy. In the same period of time, Phillips and coll. [10] also reinvestigated the system which bears his name in the spectral region 3300—6500 cm^{-1} , by using a high resolution Fourier transform spectrometer and discovered three new bands in the $\Delta v = -1$ and $\Delta v = -2$ sequences. Goodwin and Cool [11] discovered a new $1^1\Delta_u$ state, 7 eV above the singlet ground state $X^1\Sigma_g^+$. These findings have been summarised by Weltner and Van Zee [12]. So far, an exhaustive review of the electronic and spectroscopic properties of C_2 (formation of specific states, molecular constants, state perturbations, potential energy curves, lifetime measurements, transition probabilities, ...) and the kinetics of reactions of different electronic states of C_2 with diatomic gases and hydrocarbons has been published by Martin [13].

A large number of theoretical studies have been performed in order to analyse the electronic structure of the valence and Rydberg states, to estimate the spectroscopic constants for these states and also predict the existence of yet unknown states. Mulliken [14,15] and further, Ballik and Ramsay [5] have been the first to derive the electronic configurations of the lowest states of C_2 arising from the separated carbon atoms in their low-lying 3P_g , 1D_g and 1S_g states. Herzberg et al. [16] have extended this investigation to three-quantum orbital ($n = 3$). Several *ab initio* studies [17-19] have been undertaken to investigate the interaction between triplet and singlet manifolds to confirm the work of Ballik and Ramsay about the nature of the ground state of C_2 [5].

Other *ab initio* calculations of the molecular properties of C_2 have been carried out by several groups along the last twenty years. Without being exhaustive, let us quote some papers considered as references for this system. In 1979, Kirby and Liu [20] performed a configuration interaction study based on MCSCF orbitals of potential curves for all 62 valence states of C_2 . This study still continues to be a good qualitative description of the molecular valence state of C_2 dissociating to various combinations of carbon atomic states. Chabalowski et al. performed an *ab initio* MRDCI study using a double- ζ plus polarisation atomic orbitals of the electronic transition moments of the Swan and Fox-Herzberg systems [21] and of the Ballik-Ramsay, Mulliken, Deslandres-d'Azambuja and Phillips systems of C_2 [22]. At the same period, van Dishoeck [23] proposed with a similar approach an estimation of the oscillator strengths and radiative lifetimes of the Phillips system. Using a very large atomic natural orbital (ANO) basis set, Bauschlischer and Langhoff [24] demonstrated the accuracy of a CASSCF/MRCI approach to reproduce the full CI separations between the low-lying states of C_2 . A precise determination of the radiative lifetime of $A^1\Pi_u$ of C_2 has been obtained successively by O'Neil et al. [25] and Langhoff et al. [26]. Transition moments, oscillator strengths, Einstein emission coefficients and radiative lifetimes concerning the $B^1\Delta_g \rightarrow A^1\Pi_u$ and $B'^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Pi_u$ infrared bands of C_2 have been determined by Bruna and Wright using an *ab initio* MRDCI approach [27]. A coupled cluster study of C_2 and its molecular ions by Watts and Bartlett [28] has shown the capability of this method to reproduce several properties like equilibrium distance, harmonic vibrational frequency, theoretical bond dissociation energy, electron affinity and ionisation potential. Using augmented correlation-consistent polarised valence basis sets from triple- ζ to sextuple- ζ , Pradhan et al. [29] were able to reproduce the bond dissociation energy of C_2 ($D_0=6.27$ eV) within less than 0.03 eV

from the experimental value (6.297 ± 0.02 eV). At the same time, Peterson [30] performed large internally contracted multireference CI calculations (using a series of correlation consistent basis sets) of the lowest $^1\Sigma_g^+$ and $^3\Pi_u$ states of several diatomic molecules like C_2 and some other C_2 isoelectronic diatoms in order to obtain accurate molecular properties. Recently, Sorensen and England [31] have used the Feynman's way to calculate total-energy curves for twelve valence states of C_2 , among which nine lead to dissociation with $C(^3P)$ atoms, and the three others to excited states of carbon. Their calculated molecular properties appear to be in very good agreement with experiment.

In this paper, we report the analytical representation of the twelve lowest singlet and triplet states of C_2 . Among these twelve states, the three highest ones, $1^1\Sigma_u^-$, $1^3\Delta_u$ and $2^1\Sigma_u^+$, lying between 4 and 5 eV above the ground state (energy differences between equilibrium geometries) are described. To our knowledge, these states are so far unobserved.

These analytical potential energy curves (PEC) may be used to build reliable many-body potential energy surfaces (PES) like three and four-atom involving at least two carbon atoms like C_2H and C_2H_2 . As a matter of fact, an accurate description of the dynamics of chemical reactions requires a good global representation of the involved PES and, in particular, in the asymptotic channels. To represent such a global PES, the double many-body expansion (DMBE) method [32–34] offers one of the most intuitive approaches which has been successfully applied to triatomic [34–38] and tetraatomic [39,40] systems.

In the DMBE method, the molecular potential energy for a N -atom system is written as a sum of terms, each dealing with a cluster of n atoms in turn (n running from 1 to N) partitioned into extended Hartree-Fock (EHF) and dynamical correlation (dc) parts :

$$V(R_N) = \sum_{n=1}^N \sum_{R_n \subset R_N} [V_{EHF}^{(n)}(R_n) + V_{dc}^{(n)}(R_n)] \quad (1)$$

where R_n denotes any set of $n(n-1)/2$ coordinates referring to n atoms. R_n is a subset of R_N which is the set of the $N(N-1)/2$ coordinates of the N -atom system. The last sum in Eq. (1) is carried out over all such subsets. $V^{(n)}$ vanishes if any of the n atoms in the cluster is removed from the rest of the n -atom subsystem.

The plan of the paper is as follows. Section 2 describes succinctly the method used. Computational details are gathered in section 3. Section 4 deals with our results concerning the potential energy curves and the corresponding spectroscopic constants. A discussion of these results is also included in this section. Section 5 concludes.

2. Method

In the case of diatomic molecules, the previous equation becomes simply

$$V^{(2)}(R) = V_{EHF}^{(2)}(R) + V_{dc}^{(2)}(R) \quad (2)$$

where $V_{EHF}^{(2)}$ denotes an extended Hartree-Fock type energy that includes the non-dynamical correlation due to degeneracies or near-degeneracies of the valence orbitals, and $V_{dc}^{(2)}$ is the dynamical correlation energy due to the true dynamic correlation of the electrons. This last term takes into account the asymptotic long range dispersion energy as well as the quadrupole-quadrupole interaction. The choice of Eq. (2) for the partition of $V^{(2)}$ is commonly referred to the acronym EHFACE2 [41] which stands for Extended Hartree-Fock Approximate Correlation Energy. For an extension of this model which includes the proper united atom limit behaviour and incorporates the asymptotic exchange energy, the reader is referred to Ref. [42]. Since we have to deal only with a diatomic molecule, we will not keep the superscript (2) any further.

2.1 Dynamical correlation part

The dynamical correlation may be described by

$$V_{dc}(R) = - \sum_{n=5,6,8,10} C_n \chi_n(R) R^{-n} \quad (3)$$

where the damping functions χ_n assume the form [43]

$$\chi_n(R) = \left[1 - \exp\left(-A_n R / \rho - B_n R^2 / \rho^2\right) \right]^n \quad (4a)$$

Their role is to guarantee the correct behaviour of the long-range interaction potential represented by the sum $-\sum_n C_n R^{-n}$ in the short-range interaction region. In turn, A_n and B_n are auxiliary functions given by

$$A_n = \alpha_0 n^{-\alpha_1} \quad (4b)$$

$$B_n = \beta_0 \exp(-\beta_1 n) \quad (4c)$$

where $\alpha_0 = 16.36606$, $\alpha_1 = 0.70172$, $\beta_0 = 17.19338$, $\beta_1 = 0.09574$ are dimensionless constants, and

$\rho = (11.0 + 2.5R_0)/2$ is a scaling distance defined in atomic units where $R_0 = 4\langle r_C^2 \rangle^{1/2}$ is the Le Roy [44] parameter. $\langle r_C^2 \rangle$ is the corresponding expectation value of the squared radii of the outer orbitals of carbon atom [45]. The C_5 coefficient is calculated for each state of C_2 (details are given in the Appendix) whereas the C_6 coefficient is taken from the literature for the ground state. We assume that the C_6 value is the same for the excited states, being apparently not sensitive to the nature of the state [19]. The values of the C_8 and C_{10} dispersion coefficients have been estimated using the universal correlation [34]

$$C_n/C_6 = \kappa_n R_0^{a(n-6)/2} \quad (4d)$$

with $\kappa_8 = 1$, $\kappa_{10} = 1.13$ and $a = 1.57$. We emphasise that no parameter is fitted in the V_{dc} potential.

2.2 Extended Hartree-Fock (EHF) part

By subtracting V_{dc} from MRCI *ab initio* data points, we obtained a set of new data that we fitted by an effective potential called the EHF potential. This potential energy curve is represented by the form

$$V_{EHF}(R) = -DR^{-1} \left(1 + \sum_i a_i r^i \right) \exp(-\gamma r) \quad (5)$$

where $r = R - R_m$ is the displacement coordinate from the minimum of the EHF potential. R_m and D are calculated by interpolating the minimum of the EHF data points through a cubic spline whereas γ and a_i are parameters to be determined from a least-squares fit to these data.

2.3 Strategy of fitting

In the case where the PEC do not display any avoided crossing, we have optimised the parameters of the EHF part not only to minimise the root mean squares between the fit and the *ab initio* energies but also to reproduce the experimental harmonic frequency. This has been done by modifying the values of the weights in the least-squares procedure such that the calculated frequency be as close as possible to the experimental value.

When two curves present an avoided crossing like for $^1\Sigma_g^+$ states, we have fitted the elements of a 2×2 matrix:

$$V = \begin{pmatrix} V_{11}(R) & V_{12}(R) \\ V_{12}(R) & V_{22}(R) \end{pmatrix} \quad (6)$$

In Eq. (6), V_{11} and V_{22} are the diabatic representation of the two electronic states for which we used the functional form described by Eq. (2) and V_{12} is the diabatic coupling term which is represented by

$$V_{12}(R) = A \exp(-k(R - R_i)^2) \quad (7)$$

with R_i being the value of R corresponding to the intersection between V_{11} and V_{22} .

Finally, the eigenvalues of this 2×2 matrix represent the two adiabatic curves as function of R :

$$V_{\pm}(R) = \frac{1}{2}(V_{11} + V_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4V_{12}^2} \quad (8)$$

A satisfactory fitting to the data can be achieved according to the following strategy. In a first step, using the set of data related to the diabatic states in the region where these states are

not close together (in other words, V_{12} is almost zero), we have fitted V_{11} and V_{22} as explained previously. Using the parameters determined by this procedure, we can calculate R_i and optimise the parameters A and k in order to minimise the root mean squares between adiabatic potentials given by Eq. (8) and *ab initio* points. In fact, it is sometimes more convenient to fix the value of k , namely the width of the Gaussian function, to keep good agreement with the experimental harmonic frequencies associated with V_{11} and V_{22} .

In the case of $^3\Sigma_u^+$ states, two avoided crossings occur, one between $c^3\Sigma_u^+$ and $2^3\Sigma_u^+$ states located in a $R_{i,1}$ region, another between $2^3\Sigma_u^+$ and $3^3\Sigma_u^+$ states located in $R_{i,2}$ region. Since these two regions are well separated, two consequences appear. First, the coupling term between $c^3\Sigma_u^+$ and $3^3\Sigma_u^+$ is negligible in both regions. Second, the interaction term between $2^3\Sigma_u^+$ and $3^3\Sigma_u^+$ are negligible in the a $R_{i,1}$ region and the corresponding term between $c^3\Sigma_u^+$ and $2^3\Sigma_u^+$ is also negligible but in the $R_{i,2}$ region. Then, the problem can be reduced to two 2×2 matrix problems instead of one 3×3 matrix diagonalization.

3. Computational details

In order to get a good accuracy for dissociation energy and precise values for the spectroscopic constants, it requires to perform high quality *ab initio* calculations. We have chosen the CMRCI level using FVCAS wavefunctions as reference. Both 2s and 2p orbitals have been included in the active space, 1s orbitals being kept doubly occupied. For the case where several states have the same symmetry, averaged molecular orbitals have been used. All single and double excitations from the reference wavefunctions have been considered at the CMRCI level. We used the cc-pV5Z [14s8p4d3f2g1h]/[6s5p4d3f2g1h] basis set of Dunning [46] which is a quintuple- ζ basis set containing d, f, g and h polarization functions centred on carbon atom. The calculations cover about 40 internuclear distances over the range $1.8 \leq R/a_0 \leq 20$. The points on the grid were not equally spaced and some of them are densely distributed in the neighbourhood of the minimum of each diatomic curve. To carry out these *ab initio* calculations, we have employed the MOLPRO98 package [47].

These energy values have been used to adjust the parameters of Eq. (5) with the help of the least-squares method as mentioned in section 2. This involves a mixed non-linear/linear procedure. The non-linear parameters have been determined using the Levenberg-Marquardt

[48] method. The linear parameters are calculated at each iteration of the previous method. The optimisation of the parameters of V_{12} have been obtained using MATHCAD [49].

4. Results and discussion

The parameters of the curve fittings for each of the twelve states of C_2 are listed in Table 1. For $^1\Sigma_g^+$ and $^3\Sigma_u^+$ states, it concerns the diabatic states. To obtain the first two $^1\Sigma_g^+$ adiabatic states, it suffices to use Eq. (8) with $A=0.010278$ Hartree, $k=10.0$ bohr⁻² and $R_i=3.078675$ bohr for V_{12} . For $^3\Sigma_u^+$ states, the procedure looks slightly more complicated. The first adiabatic state is obtained from Eq. (8) using the minus sign and $A=0.006265$ Hartree, $k=20.0$ bohr⁻² and $R_i=3.365893$ bohr. The second eigenvalue of this 2×2 matrix is not a correct representation of the second adiabatic state because of the existence of an avoided crossing with a third state (see subsection 2.3). Then, we use a second matrix to couple this eigenvalue with the third diabatic state represented by a simple Morse function. We found convenient to use this function since it matches properly the *ab initio* points for the range of relevant R values ($R<3.0$ a_0) and we do not need a correct description of this third $^3\Sigma_u^+$ state for $R>3.0$ a_0 . The expression for this third state is the following

$$^3\Sigma_{u,diabatic}^+(R) = D_e \left[e^{-2\beta(R-R_e)} - 2e^{-\beta(R-R_e)} \right] + T_e^{exc} \quad (9)$$

where $T_e^{exc} = 0.24764694$ Hartree, $D_e = 0.2837897$ Hartree, $\beta = 0.904760$ bohr⁻¹ and $R_e = 2.678798$ bohr. The second adiabatic state is obtained using Eq. (8) with the minus sign and $A=0.005485$ Hartree, $k=3.0$ bohr⁻² and $R_i=2.786453$ bohr, V_{11} is the second eigenvalue of the previous 2×2 matrix and V_{22} is represented by Eq. (9).

In the dynamical correlation part, a value of 40.0 Hartree bohr⁶ has been proposed by Cummings [50] for the value of the C_6 coefficient for the ground state and we use also this value for the excited states. The C_8 and C_{10} coefficients are calculated with Eq. (4d). The values of C_5 are reported in Table 1.

Figures 1-3 present plots of these DMBE curves with *ab initio* data points used for the fits. One can see that all states are bound. The last four states are more weakly bound and three of them display complicated shape due to avoided crossings with upper states.

TABLE 1. Values in atomic units of the parameters in Eq. (5) for the first twelve states of C_2 .

States of C_2	D	R_m	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	γ	C_5
$X^1\Sigma^+_{g,diab}$	0.571966	2.343512	2.818710	2.237315	0.496478	-0.377832	-	-	-	2.389756	-21.810562
$a^3\Pi_u$	0.468863	2.536837	4.007973	6.559462	6.508240	4.417291	1.606124	-	-	3.613028	14.540375
$b^3\Sigma^-_g$	0.477063	2.622852	2.687200	2.312162	1.132843	0.351101	-0.101185	-0.133468	0.027124	2.305744	0.0
$A^1\Pi_u$	0.430525	2.523852	4.206478	7.194885	7.310723	4.937399	1.768249	-	-	3.810000	0.0
$c^3\Sigma^+_{u,diab}$	0.458987	2.278522	3.623190	3.981668	1.582354	-0.000143	-	-	-	3.203055	-21.810562
$B^1\Delta_g$	0.426019	2.648207	3.370311	4.316710	3.229855	1.594319	0.424484	-	-	2.992500	-3.6350937
$B'^1\Sigma^+_{g,diab}$	0.372610	2.641566	3.530094	4.713369	3.807265	2.484668	0.985706	-	-	3.150222	0.0
$d^3\Pi_g$	0.280221	2.420802	4.109741	5.454134	3.342864	1.851563	1.424659	-	-	3.698299	0.0
$C^1\Pi_g$	0.058172	2.421771	3.774081	-5.476610	-12.603203	5.427068	7.382005	-11.640619	-	3.347721	14.540375
$1^1\Sigma^-_u$	0.122910	3.342679	3.299348	4.078906	2.831182	1.221419	0.268582	-	-	3.000000	0.0
$1^3\Delta_u$	0.115762	3.325145	4.000105	6.478921	5.982881	3.566449	1.088445	-	-	3.700000	-3.6350937
$2^3\Sigma^+_{u,diab}$	0.105721	3.386702	4.311333	7.177113	6.087814	2.638258	0.463124	-	-	3.921218	0.0

TABLE 2. Calculated and experimental spectroscopic constants for the first eleven states of C_2 .

States of C_2	r_e ($\text{\AA}$)		ω_e (cm^{-1})			B_e (cm^{-1})		D_0 (eV)		T_e (eV)	
	fit	exp.	MRCI	fit	exp. ^d	fit	exp. ^d	fit	exp.	fit	exp. ^d
$X^1\Sigma_g^+$	1.2467	1.2425 ^a	1845.7	1852.8	1855.0	1.8059	1.8201	6.18	6.29 $\pm$ 0.02 ^e	0	0
$a^3\Pi_u$	1.316	1.312 ^a	1630.6	1628.1	1641.3	1.6205	1.6325	6.09	$\sim$ 6.21	0.099	0.089
$b^3\Sigma_g^-$	1.373	1.369 ^a	1462.6	1459.3	1470.2	1.4885	1.4986	5.40	$\sim$ 5.52	0.804	0.798
$A^1\Pi_u$	1.323	1.318 ^a	1597.3	1596.1	1608.2	1.6040	1.6166	5.12	$\sim$ 5.27	1.076	1.040
$c^3\Sigma_u^+$	1.209	1.208 ^c	2039.4	2083.5	2085.9	1.9206	1.921	4.98	$\sim$ 5.14	1.178	1.131
$B^1\Delta_g$	1.390	1.385 ^b	1399.3	1396.6	1407.5	1.4533	1.4637	4.68	$\sim$ 4.82	1.521	1.498
$B'^1\Sigma_g^+$	1.382	1.377 ^b	1411.1	1426.9	1424.1	1.4706	1.4810	4.28	$\sim$ 4.41	1.922	1.910
$d^3\Pi_g$	1.270	1.266 ^a	1769.8	1787.1	1788.2	1.7393	1.7527	3.65	$\sim$ 3.81	2.531	2.482
$C^1\Pi_g$	1.259	1.255 ^a	1805.4	1820.8	1809.1	1.7711	1.7834	1.79	$\sim$ 2.04	4.388	4.248
$1^1\Sigma_u^-$	1.724	-	724.2	724.8	-	0.9447	-	1.29	-	4.961	-
$1^3\Delta_u$	1.726	-	718.9	721.2	-	0.9421	-	1.15	-	5.098	-

^a From Ref. [8]

^b From Ref. [9]

^c From Ref. [10]

^d From Ref. [13]

^e From Ref. [53]

Fig. 1: Potential energy curves of C_2 states. The solid lines correspond to the EHFACE2 curves. $\diamond$, MRCI data points of $X^1\Sigma_g^+$ state; +, MRCI data points of $c^3\Sigma_u^+$ state; $\square$, MRCI data points of $B'^1\Sigma_g^+$ state; $\times$, MRCI data points of $2^3\Sigma_u^+$ state. In this figure and the following ones, energies are given in hartree and distances in bohr.

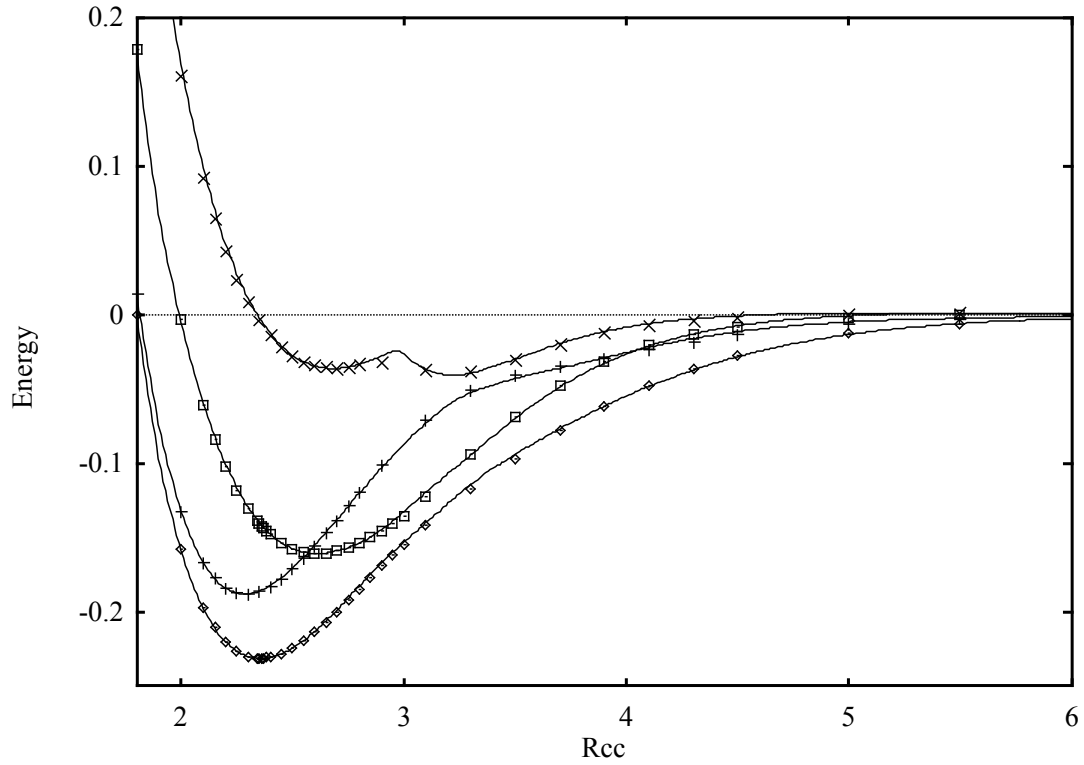


Fig. 2: Potential energy curves of C_2 states. The solid lines correspond to the EHFACE2 curves. $\diamond$, MRCI data points of $a^3\Pi_u$ state; +, MRCI data points of $A^1\Pi_u$ state; $\square$, MRCI data points of $d^3\Pi_g$ state; $\times$, MRCI data points of $C^1\Pi_g$ state.

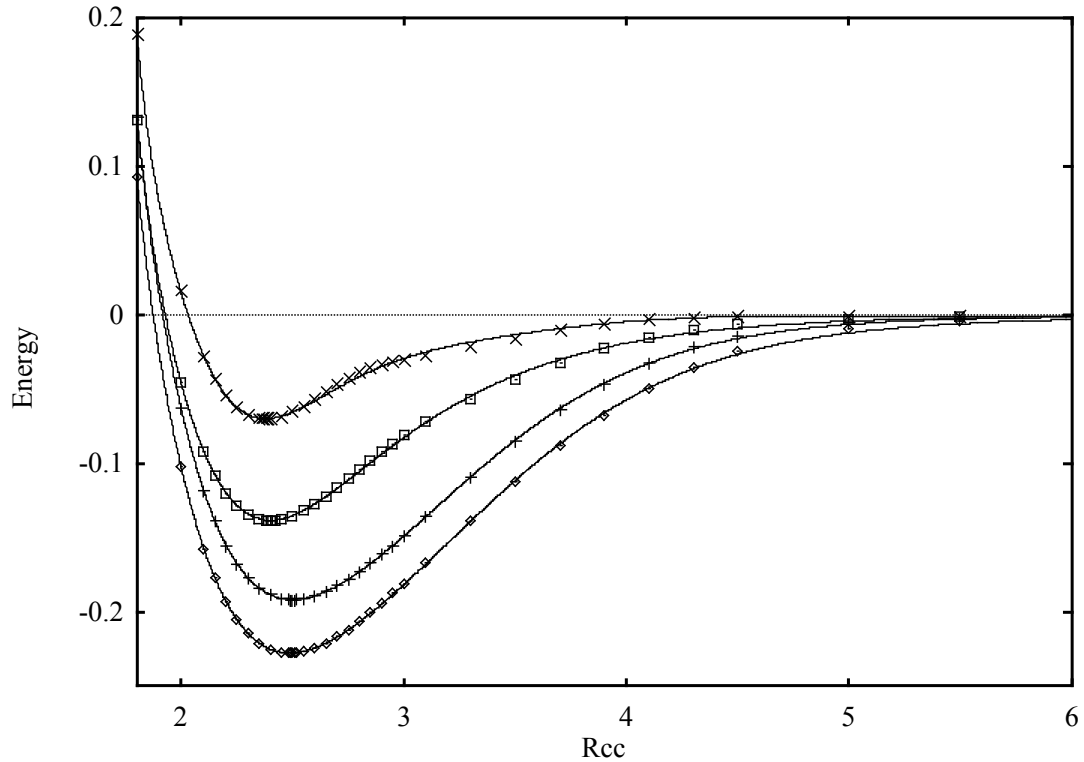
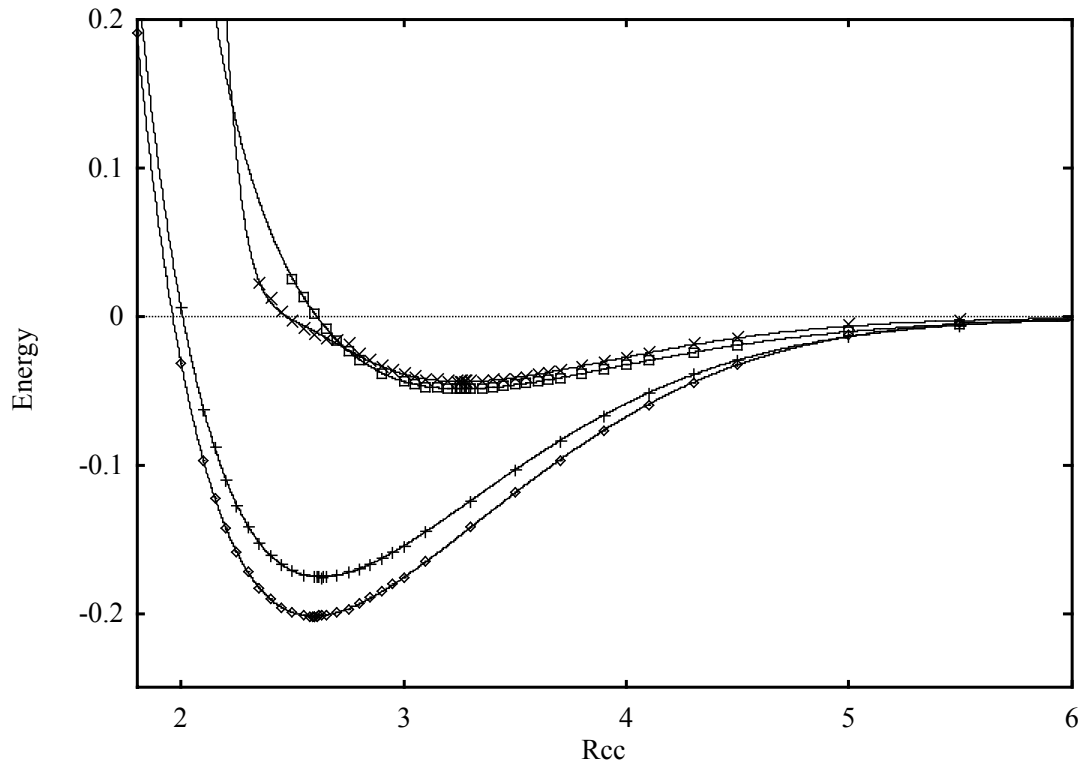


Fig. 3: Potential energy curves of C_2 states. The solid lines correspond to the EHFACE2 curves. $\diamond$, MRCI data points of $b^3\Sigma_g^-$ state; $+$, MRCI data points of $B^1\Delta_g$ state; $\square$, MRCI data points of $1^1\Sigma_u^-$ state; $\times$, MRCI data points of $1^3\Delta_u$ state.



Figures 4-7 show a comparison of fits with the available accurate RKR spectroscopic data [1,9] for the $X^1\Sigma_g^+$, $B^1\Sigma_g^+$, $A^1\Pi_u$ and $B^1\Delta_g$ states. There is clearly a good agreement for these four states. The slight discrepancy is mainly due to a very small shift of the minimum toward larger R .

Some diatomic properties calculated from the fitted PEC are compared with available experimental data in Table 2. The equilibrium distances have been determined by Newton-Raphson method using analytical derivatives. The values obtained from the fits are all higher than experimental ones by 0.005 Å at most. The vibrational harmonic frequencies have been calculated from the fitted PEC, using analytical first derivatives and numerical second derivatives. We computed also the frequencies from the *ab initio* data by interpolating 4 or 5 data points located around the equilibrium distance by a polynomial. One can see that the frequencies obtained from *ab initio* data are smaller than the experimental ones. The errors are around 10 cm^{-1} , excepted for $c^3\Sigma_u^+$ and $d^3\Pi_g$ states where the error is larger. Due to a careful choice of the weights in the least-squares procedure, the frequencies of the fitted PEC are closer to experimental values. The overall agreement is rather good since the deviation is about 7 cm^{-1} in average, mainly because the large errors on c and d states have been corrected.

Fig. 4: $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ potential: comparison with RKR data [1]. $\diamond$, RKR data; solid line, EHFACE2 curve.

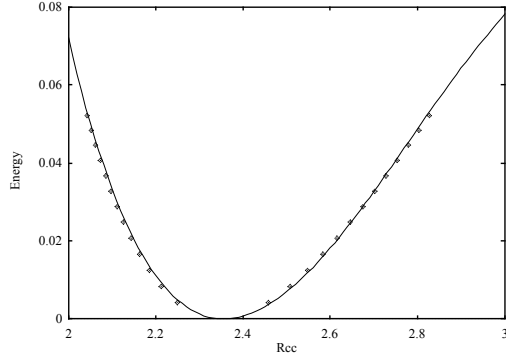


Fig. 5: $C_2(A^1\Pi_u)$ potential: comparison with RKR data [1]. $\diamond$, RKR data; solid line, EHFACE2 curve.

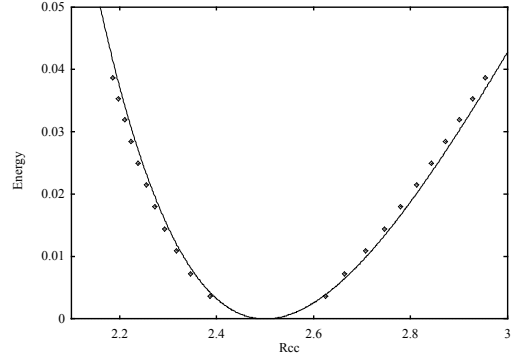


Fig. 6: $C_2(B^1\Delta_g)$ potential: comparison with RKR data [9]. $\diamond$, RKR data; solid line, EHFACE2 curve.

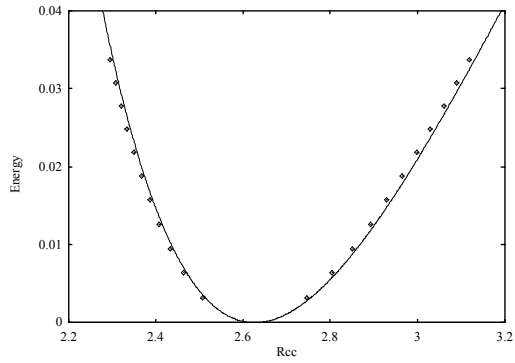
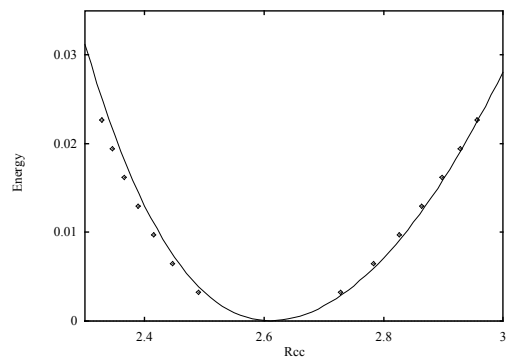


Fig. 7: $C_2(B'^1\Sigma_g^+)$ potential: comparison with RKR data [9]. $\diamond$, RKR data; solid line, EHFACE2 curve.



The rotational constant has been estimated with the well-known expression :

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu R_e^2 c} \quad (10)$$

Since the equilibrium geometries are accurate, the rotational constants are in good agreement with experimental data, the error being lower than 0.02 cm⁻¹. The dissociation energies obtained from our calculations turn out to be of acceptable accuracy since they match experimental values within an error around 0.1-0.2 eV. A recent study of Sorensen and England [31] on twelve valence states of C₂ using the promising Feynman's way provides similar quality of results. To get better agreement, one need to go beyond this level of calculation and include some corrections like Pradhan et al. did [29]. They calculated the dissociation energy of the ground state of C₂ within 0.03 eV. Our results concerning the difference in energy between the different states are quite reasonable. T_e for the first two excited states is within 0.01 eV while for the others, the error is within 0.05 eV except for the C¹Π_g state where the error is 0.14 eV. These results are better than those of Sorensen who found an average (maximum) deviation of 0.12 (0.37) eV for T_e.

We predicted also the existence of three non-observed states. These states are 1¹Σ⁻_u, 1³Δ_u and 2³Σ⁺_u. The first two ones 1¹Σ⁻_u, 1³Δ_u are weakly bound (around 1 eV) compared to all the other lower states. The 2³Σ⁺_u state exhibits two minima due to an avoided crossing with the 3³Σ⁺_u state, the latter being already known experimentally. No spectroscopic constant has been calculated for this 2³Σ⁺_u state.

5. Conclusion

We have reported DMBE potential energy curves for the first twelve singlet and triplet states of C₂, fitted on accurate MRCI *ab initio* energies. Both EHF and dynamical correlation parts of the calculated energies have been represented analytically using the realistic EHFACE2 model. The relevant numerical parameters have been tabulated for the twelve studied electronic states. These potential curves are in quite reasonable agreement with experimental values for dissociation energies, transition energies and harmonic vibrational frequencies. These fits can be useful for building PES of molecules containing C₂ fragment according to the DMBE strategy.

Appendix:

Calculation of the quadrupole-quadrupole interaction for the C₂ molecule

The general expression for operator of asymptotic quadrupole-quadrupole interaction has the form [51]

$$\hat{V}_{A-B}^{Q-Q}(R) = \frac{4!}{R^5} \sum_{q=-2}^2 \frac{\hat{Q}_{qA}^2 \hat{Q}_{qB}^2}{(2-q)!(2+q)!} \quad (1)$$

where $\hat{Q}_{qA}^2$ and $\hat{Q}_{qB}^2$ are the quadrupole operators for atoms A and B . For calculating the matrix elements of (1) we use the following basis functions

$$\left| l_1^{n_1} S_1 L_1, l_2^{n_2} S_2 L_2, L \Lambda S \right\rangle = \hat{A} \sum_{M_1 M_2} \sum_{M_{S_1} M_{S_2}} C_{L_1 M_1 L_2 M_2}^{L \Lambda} C_{S_1 M_{S_1} S_2 M_{S_2}}^{S M_S} \left| l_1^{n_1} L_1 M_1, S_1 M_{S_1} \right\rangle \left| l_2^{n_2} L_2 M_2, S_2 M_{S_2} \right\rangle \quad (2)$$

where $\hat{A}$ is the antisymmetrizing operator, $C_{L_1 M_1 L_2 M_2}^{L \Lambda}$ are the Clebsch-Gordan coefficients, $(l_1 L_1 S_1)$ are the usual orbital and spin angular momenta symbols for atom A (similarly for atom B) and S and Λ are the total spin angular momentum and the projection of L along the molecule internuclear axis. In turn, n_1 and n_2 are the number of open-shell electrons of atoms A and B . The matrix elements of $\hat{V}_{A-B}^{Q-Q}$ can be written in the general form [51]

$$\begin{aligned} \langle L \Lambda S M_S | \hat{V}_{A-B}^{Q-Q} | L' \Lambda' S' M_{S'} \rangle &= \delta_{SS'} \delta_{\Lambda\Lambda'} \delta_{M_S M_{S'}} \frac{4!}{R^5} \langle \| Q_A^2 \| \rangle \langle \| Q_B^2 \| \rangle \\ &\sum_{q, \mu} \frac{((2L'+1)(2\mu+1))^{1/2}}{(2-q)!(2+q)!} C_{2q \ 2-q}^{\mu 0} C_{L' \Lambda' \mu 0}^{L \Lambda} \left\{ \begin{matrix} \mu & L & L' \\ 2 & L_1 & L_1' \\ 2 & L_2 & L_2' \end{matrix} \right\} \end{aligned} \quad (3)$$

where the quantities in braces are 9-j symbols and $\langle \| Q_{A,B}^2 \| \rangle$ are reduced matrix elements.

Specifically, for the C(³P_g) atom we have

$$\langle\|Q^2\|\rangle = -\langle r^2 \rangle \left[\frac{l(l+1)(2l+1)}{(2l+3)(2l-1)} \right]^{1/2} = -\sqrt{6/5} \langle r^2 \rangle \quad (4)$$

where $\langle r^2 \rangle$ is the expectation value for a p-electron. Inserting into Eq. (3) the proper values of Clebsch-Gordan coefficients and 9-j symbols [52], one then obtains for the C(3P_g)-C(3P_g) quadrupole-quadrupole interaction in the Σ , Π and Δ states.

$$1. \quad \Lambda=0, L=2, \quad V_{Q-Q}^{\Sigma}(R) = \frac{36}{25} \frac{\langle r^2 \rangle^2}{R^5} \quad (5a)$$

$$2. \quad \Lambda=1, L=2, \quad V_{Q-Q}^{\Pi}(R) = -\frac{24}{25} \frac{\langle r^2 \rangle^2}{R^5} \quad (5b)$$

$$3. \quad \Lambda=2, L=2, \quad V_{Q-Q}^{\Delta}(R) = \frac{6}{25} \frac{\langle r^2 \rangle^2}{R^5} \quad (5c)$$

All other matrix elements of quadrupole-quadrupole interaction are zero. The substitution in Eqs. (5a-5c) of the expectation value [45] $\langle r^2 \rangle = 3.891815 \text{ a}_0^2$ yields the numerical coefficients for the Σ , Π and Δ states reported in Table 1.

REFERENCES

- [1] M. Douay, R. Nietmann and P. F. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.* 131 (1988) 250.
- [2] M. Boggio-Pasqua, P. Halvick, M.-T. Rayez, J.-C. Rayez and J.-M. Robbe, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 2009.
- [3] J. G. Phillips, *Astrophys. J.* 107 (1948) 389.
- [4] E. A. Ballik and D. A. Ramsay, *Astrophys. J.* 137 (1963) 84.
- [5] E. A. Ballik and D. A. Ramsay, *Astrophys. J.* 137 (1963) 61.
- [6] D. M. Cooper and R. W. Nicholls, *J. Quant. Spectrosc. Radiat.* 15 (1975) 139.
- [7] D. M. Cooper and R. W. Nicholls, *Spectrosc. Lett.* 9 (1976) 139.
- [8] K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1979.
- [9] M. Douay, R. Nietmann and P. F. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.* 131 (1988) 261.
- [10] S. P. Davis, M. C. Abrams, J. G. Phillips and M. L. P. Rao, *J. Opt. Soc. Am. B* 5 (1988) 2280.
- [11] P. M. Goodwin and T. A. Cool, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 4548.
- [12] W. Weltner Jr. and R. J. Van Zee, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1713.
- [13] M. Martin, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 66 (1992) 263.
- [14] R. S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.* 4 (1932) 66.
- [15] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* 56 (1939) 778.
- [16] G. Herzberg, A. Lagerqvist and C. Malmberg, *Can. J. Phys.* 47 (1969) 2735.
- [17] S. R. Langhoff, M. L. Sink, R. H. Pritchard, C. W. Kern, S. J. Strickler and M. J. Boyd, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 1051.
- [18] E. F. van Dishoeck and J. H. Black, *Astrophys. J.* 258 (1982) 533.
- [19] J. Le Bourlot and E. Roueff, *J. Mol. Spectrosc.* 120 (1986) 157.
- [20] K. Kirby and B. Liu, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 893.
- [21] C. F. Chabalowski, R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.* 83 (1981) 441.
- [22] C. F. Chabalowski, S. D. Peyerimhoff and R. J. Buenker, *Chem. Phys.* 81 (1983) 57.
- [23] E. F. van Dishoeck, *Chem. Phys.* 77 (1983) 277.
- [24] C. W. Bauschlicher Jr. and S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 2919.

- [25] S. V. O'Neil, P. Rosmus and H. J. Werner, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 2847.
- [26] S. R. Langhoff, C. W. Bauschlischer Jr., A. P. Rendell and A. Komornicki, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 3000.
- [27] P. J. Bruna and J. S. Wright, *Chem. Phys.* 157 (1991) 111.
- [28] J. D. Watts and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 6073.
- [29] A. D. Pradhan, H. Partridge and C. W. Bauschlischer Jr, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 3857.
- [30] K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 262.
- [31] T. E. Sorensen and W. B. England, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 5205.
- [32] A. J. C. Varandas, *Mol. Phys.* 53 (1984) 1303.
- [33] A. J. C. Varandas, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 120 (1985) 401.
- [34] A. J. C. Varandas, *Adv. Chem. Phys.* 74 (1988) 255.
- [35] A. J. C. Varandas, J. Brandão and L. A. M. Quintales, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 3732.
- [36] M. R. Pastrana, L. A. M. Quintales, J. Brandão and A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8073.
- [37] A. J. C. Varandas and A. I. Voronin, *Mol. Phys.* 95 (1995) 497.
- [38] A. J. C. Varandas and A. A. C. C. Pais, *Mol. Phys.* 65 (1988) 843.
- [39] A. J. C. Varandas, *Int. J. Quantum Chem.* 32 (1987) 563.
- [40] A. J. C. Varandas and A. A. C. C. Pais, in: S. J. Formosinho, I. G. Czimadia, L. G. Arnaut (Eds.) *Theoretical and Computational Models for Organic Chemistry*, Kluwer, Dordrecht, 1991, p. 55.
- [41] A. J. C. Varandas and J. D. Silva, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 82 (1986) 593.
- [42] A. J. C. Varandas and J. D. Silva, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 941.
- [43] A. J. C. Varandas, *Mol. Phys.* 60 (1987) 527.
- [44] R. J. Le Roy, *Spec. Period. Rep. Chem. Soc. Mol. Spectrosc.* 1 (1973) 113.
- [45] J. P. Desclaux, *At. Data Nucl. Data Tables* 12 (1973) 311.
- [46] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007. R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr. and R. J. Harrison J., *Chem. Phys.* 96 (1992) 6796. D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 1914.
- [47] H.-J. Werner and P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 5803. P. J. Knowles and H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* 145 (1988) 514. H.-J. Werner and P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 5053. P. J. Knowles and H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* 115 (1985) 259.
- [48] D. W. Marquardt, *J. Soc. for Ind. Appl. Math.* 11 (1963) 431.
- [49] MATHCAD 4.0, Mathsoft, Inc. (1993).

- [50] F. E. Cummings, J. Chem. Phys. 63 (1975) 4960.
- [51] E. E. Nikitin and S. Y. Umanski, Theory of Slow Atomic Collisions, Vol. 30, Springer Series in Chemical Physics, Berlin, 1984.
- [52] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev and V. K. Khersonskii, Quantum Theory of Angular Momentum, World Scientific, Singapore, New Jersey, Hong-Kong, 1988.
- [53] R. S. Urdahl, Y. Bao and W. M. Jackson, Chem. Phys. Lett. 178 (1991) 425.

Résumé

La réaction d'intérêt interstellaire $C(^3P_g) + CH(X^2\Pi) \rightarrow C_2 + H$ présente une dynamique extrêmement compliquée reflétant la topologie complexe des surfaces d'énergie potentielle (SEP) mise en jeu dans le mécanisme réactionnel. L'étude *ab initio* (niveau CASSCF) de ces différentes surfaces a permis de montrer que la molécule C_2 peut être formée dans différents états électroniques même à très basse température. Des calculs *ab initio* de meilleure qualité (niveau MRCI) nous ont permis d'obtenir les informations nécessaires en vue d'une représentation analytique des différentes SEP mises en jeu. Nous avons restreint la modélisation de ces surfaces aux deux états électroniques les plus bas, à savoir $C_2H(X^2\Sigma^+)$ et $C_2H(A^2\Pi)$. Ces deux états électroniques donnent naissance à deux états $^2A'$ et un état $^2A''$ lorsque le système C_2H est coudé. Les deux états électroniques $^2A'$ présentent un croisement évité résultant du croisement des états $C_2H(X^2\Sigma^+)$ et $C_2H(A^2\Pi)$. Nous avons choisi la méthode « Double Many Body Expansion » (DMBE) pour représenter analytiquement ces trois SEP. Deux modèles différents ont été utilisés pour décrire les deux états $^2A'$. Le premier fait appel à une représentation adiabatique et ne permet pas de représenter l'intersection conique entre les états $X^2\Sigma^+$ et $A^2\Pi$. Le deuxième utilise une représentation diabatique permettant une description rigoureuse de ces SEP. La simulation de trajectoires classiques sur les SEP issues du premier modèle nous a permis de donner une estimation des constantes de vitesse thermiques. Un traitement plus réaliste de la dynamique, à travers la prise en compte des transitions non-adiabatiques, a été réalisé en utilisant le modèle diabatique pour les états électroniques $^2A'$. L'étude des distributions énergétiques et angulaires sur les produits a permis de révéler des caractères statistiques et d'autres non statistiques dans le comportement de la dynamique réactionnelle.

Mots clés

Chimie Quantique

Calculs *ab initio*

Surface d'énergie potentielle (SEP)

« Double Many Body Expansion » (DMBE)

« Diatomics In Molecules » (DIM)

Dynamique moléculaire

Collisions réactives

Transitions non-adiabatiques

« Trajectory Surface Hopping » (TSH)