



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Physique de la Matière*

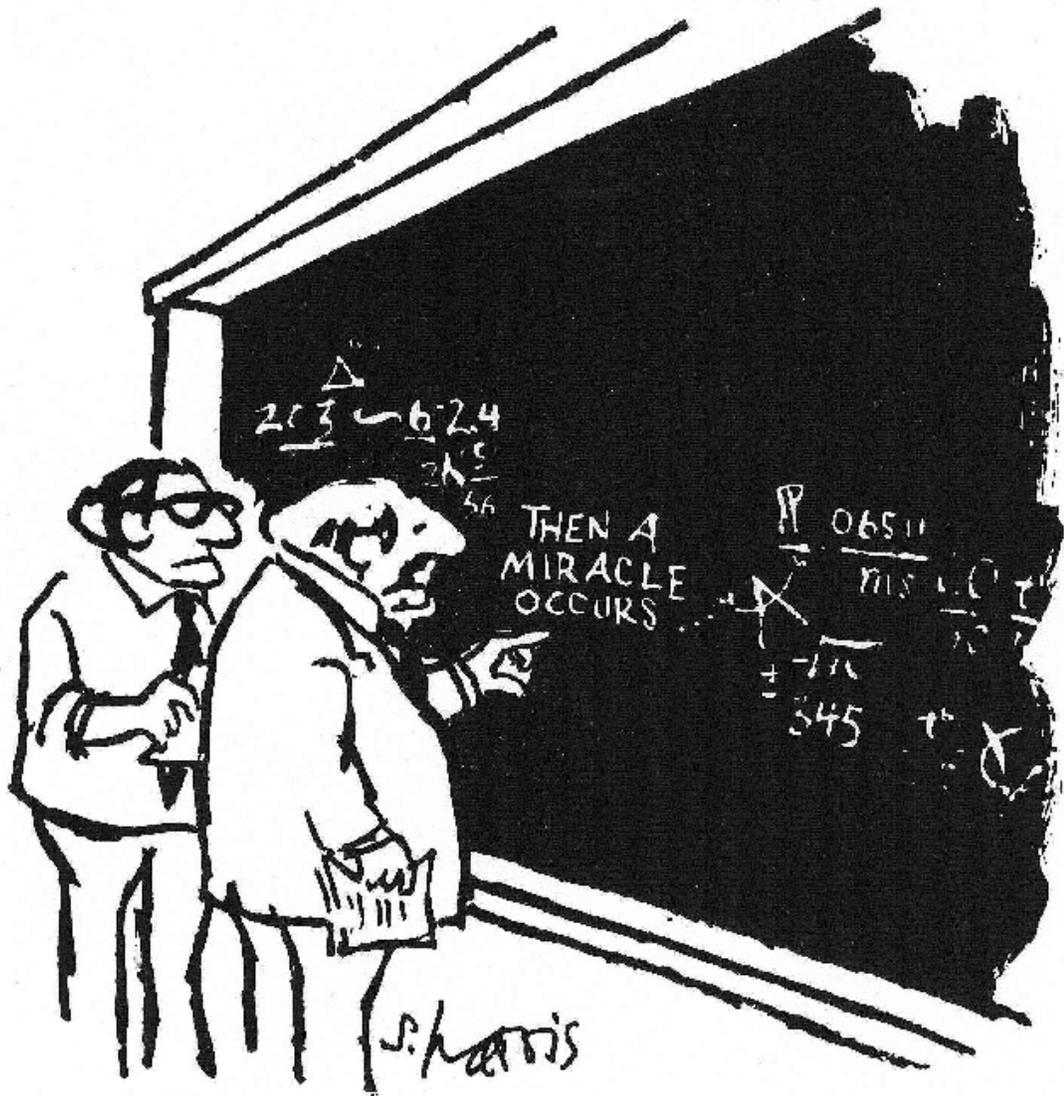
Présentée et soutenue par *Christelle Escure*
Le *7 juin 2010*

Titre : *Photodissociation du bromure de méthyle*

JURY

Pr Thierry Leininger (président du jury)
Dr Laurent Bonnet (rapporteur)
Pr Marius Lewerenz (rapporteur)
Dr Valérie Blanchet (invitée)

Ecole doctorale : *Ecole Doctorale Sciences de la Matière*
Unité de recherche : *Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité, UMR 5589*
Directeur(s) de Thèse : *Dr Bruno Lepetit*



"I think you should be more explicit here in step two."

Table des matières

Introduction	5
1 Théorie Ab-initio	7
1.1 Le problème électronique	7
1.2 L'approximation Born-Oppenheimer	8
1.3 Le principe d'exclusion de Pauli	8
1.4 Les spin-orbitales	9
1.5 Déterminants de Slater	10
1.5.1 Exemple d'un système à deux électrons	10
1.5.2 Généralisation	10
1.6 Notation des intégrales	11
1.7 Règles de Slater	11
1.8 Energie d'un déterminant de Slater	13
1.8.1 Exemple de la molécule H_2	13
1.8.2 Généralisation	14
1.9 Les équations de Hartree-Fock	14
1.9.1 Roothaan	16
1.9.2 Principe d'un calcul Hartree-Fock	18
1.10 Interaction de configuration	18
1.10.1 La fonction d'onde	19
1.10.2 Théorème de Brillouin	19
1.10.3 Structure de la matrice FCI	20
1.10.4 La méthode MCSCF	21
1.11 MRCI	21
1.12 Pseudo-potentiel et calcul du spin-orbite	22

2	Application à CH₃Br	24
2.1	Définition des symétries	24
2.2	Détails des espaces électroniques	27
2.3	Degrés de liberté et géométrie de la molécule	27
2.4	Choix des bases pour Molpro	28
2.5	Etats de CH ₃ Br : symétries et ordre attendu	30
2.5.1	Sans interaction spin-orbite	30
2.5.2	Avec interaction spin-orbite	35
2.5.3	L'état paire d'ion	50
2.6	Les moments dipolaires	53
2.6.1	Sans interaction spin-orbite	53
2.6.2	Avec interaction spin-orbite	55
2.7	Résumé	60
3	Dynamique de photodissociation	62
3.1	Section efficace de photodissociation	62
3.2	Théorie de perturbation dépendante du temps	63
3.3	Probabilité de transition	64
3.4	La section efficace d'absorption	66
3.5	Base du continuum	67
3.6	Le paquet d'onde	68
3.6.1	Fonction d'autocorrélation et spectre d'absorption total	68
3.6.2	Sections efficaces partielles	69
3.7	La propagation du paquet d'onde	70
3.7.1	Méthode "Fourier Grid"	70
3.7.2	Discrétisation	72
3.7.3	Propagation du paquet d'ondes	73
3.7.4	Programmes utilisés	76
4	Dynamique dans la bande de valence	78
4.1	Degrés de liberté de l'étude	78
4.2	Etats diabatiques et couplages spin-orbite	78
4.3	Dynamique de photodissociation	81
4.3.1	Rapport de branchement	86
4.3.2	Paramètre d'anisotropie	88
4.4	Ajout d'un deuxième degré de liberté : l'angle parapluie [74]	89
4.4.1	Bref résumé de la méthode	90
4.4.2	Résultats	91
4.5	Discussion	97
4.5.1	Comparaison avec le système HBr	97
4.5.2	Comparaison avec le système CH ₃ I	98
4.5.3	Comparaison avec les données expérimentales de CH ₃ Br	98

Conclusion	103
Remerciements	105
A L'interpolation par splines cubiques	106
B Hamiltonien pour le groupe méthyle	108
B.1 Hamiltoniens pour le groupe méthyle	108
B.1.1 Modèle diatomique	108
B.1.2 Modèle distance-parapluie	108
B.1.3 Modèle angle-parapluie	110
B.1.4 Modèle Radau	113
B.2 Hamiltoniens pour le bromure de méthyle	116
B.3 Mise en œuvre pratique	116
C Utilisation mixte FBR-DVR	118
C.1 FBR : Finite basis Representation	118
C.2 Méthode mixte FBR-DVR	119
C.2.1 La base DVR	119
C.2.2 Quelques propriétés	120
C.2.3 Expression mixte	121
D Input molpro	122
Bibliographie	126

Introduction

Le bromure de méthyle est un gaz incolore, plus lourd que l'air, pratiquement sans odeur (à pression atmosphérique et à 20°). Ses utilisations sont variées : traitements des végétaux et sols agricoles par fumigation, agent de méthylation pour synthèse organique, traitement de certaines cultures à des fins de quarantaine et avant expédition, traitement de denrées alimentaires stockées et désinfection de sols agricoles [1]. Dans la nature, le bromométhane se forme naturellement dans l'océan, probablement synthétisé par les algues et le varech, ou à partir de certaines plantes terrestres (de la famille des brassica).

La production et la mise sur le marché du bromure de méthyle sont interdites depuis 2005 sauf dérogations pour des utilisations strictement réglementées, à cause de son implication dans la destruction de la couche d'ozone. En effet, une fois pulvérisé sur les sols, une partie s'élève dans l'atmosphère, et sous l'action des rayons du soleil, la molécule photodissocie libérant ainsi du brome. Le brome est moins présent dans la stratosphère que le chlore, néanmoins il est cinquante à soixante fois plus efficace pour détruire l'ozone [2, 3]. Ceci motive trois grands types d'études expérimentales :

- Un premier type d'expériences se concentre sur le spectre d'absorption de photons UV, dont les premières études remontent aux années 30 [4]. Les spectres obtenus montrent une absorption continue faible à basse énergie (bande A, 5-7 eV), qui contrastent avec les bandes plus excitées, structurées et intenses. Ces bandes excitées forment des paires et ont été interprétées [5] comme des séries de Rydberg convergeant vers deux composantes des états spin-orbite de l'ion moléculaire à 10.5 eV et 10.8 eV [6, 7, 8, 9]. L'analyse détaillée des bandes de plus basses énergies de ces séries donne des informations sur leurs structures vibrationnelles [10, 11].
- Un second groupe d'expériences caractérise les photofragments résultant de la photodissociation dans la bande A. Ceci donne des informations sur la distribution angulaire des produits ainsi que sur leurs états internes [12, 13, 14, 15, 16, 17].
- Un dernier type d'expériences se concentre sur les paires d'ions $\text{CH}_3^+\text{-Br}^-$

formées par excitation UV (au dessus du seuil de formation de la paire d'ion à 9.5 eV, et en dessous du seuil d'ionisation [18, 19, 20]). L'anisotropie des fragments ioniques montre un fort caractère parallèle (par rapport à la polarisation du laser). Ceci peut être interprété par deux mécanismes : un en deux étapes (transitions de l'état fondamental vers les états de Rydberg, suivies d'une prédissociation vers l'état paire d'ions due aux couplages électroniques non adiabatiques), ou un mécanisme direct d'excitation [20].

Le nombre d'études théoriques sur le bromure de méthyle est faible comparé à d'autres dérivés halogénés comme CH_3I (beaucoup de références peuvent être trouvées dans [21, 22]). Un des objectifs de ce travail de thèse est d'apporter une compréhension globale des bandes de valence, de Rydberg de basses énergies, de l'état paire d'ions et de leurs interactions. Le second objectif est d'interpréter les résultats expérimentaux (notamment ceux réalisés au sein du laboratoire CAR de Toulouse [17]), et de mieux comprendre la photodissociation de ce système.

Pour cela, on détaillera dans un premier chapitre les méthodes théoriques utilisées pour le calcul ab-initio des états de CH_3Br . Le logiciel MOLPRO [23] a été utilisé pour le calcul des états de valence et Rydberg, avec et sans interaction spin-orbite et les résultats de ces calculs seront présentés dans le second chapitre. Le troisième chapitre portera sur les méthodes théoriques de dynamique dans la bande de valence. Enfin le dernier chapitre présentera les résultats des calculs de dynamique.

Chapitre 1

Théorie Ab-initio

1.1 Le problème électronique

On recherche la solution à l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (1.1)$$

où H est l'opérateur hamiltonien pour un système où les électrons et les noyaux sont décrits par leur position r_i et R_A respectivement. Les équations seront écrites en utilisant le système des unités atomiques, dans lequel :

$$\hbar = 1, m_e = 1, \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$$

avec \hbar la constante de Planck, m_e la masse de l'électron, e la charge de l'électron et ϵ_0 la permittivité du vide.

Dans ce système, l'hamiltonien électrostatique pour un système à N électrons et M noyaux est :

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (1.2)$$

avec :

- R_{AB} : distance entre les noyaux A et B.
- r_{ij} : distance entre les électrons i et j.
- r_{iA} : distance entre le noyau A et l'électron i.
- M_A : rapport de la masse du noyau A sur la masse de l'électron i.
- Z_A : nombre atomique du noyau A.

Le premier terme de l'équation 1.2 représente l'énergie cinétique des électrons, le second l'énergie cinétique des noyaux, le troisième l'attraction coulombienne entre le noyau A et l'électron i, le quatrième la répulsion entre électrons et le dernier la répulsion entre noyaux.

1.2 L'approximation Born-Oppenheimer

L'approximation Born-Oppenheimer est centrale en chimie quantique. Comme les noyaux sont plus lourds que les électrons, ils bougent plus lentement. En première approximation, on peut considérer que les électrons d'une molécule se déplacent dans le champ des noyaux figés.

Avec cette hypothèse, le second terme de l'équation 1.2, l'énergie cinétique des noyaux, peut être négligé, et le cinquième, la répulsion nucléaire, peut être considéré comme constant. Il reste alors ce qu'on appelle l'hamiltonien électronique :

$$H_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.3)$$

La fonction d'onde électronique

$$\Phi_{elec} = \Phi_{elec}(r_i; R_A) \quad (1.4)$$

est la solution de

$$H_{elec}\Phi_{elec} = E_{elec}\Phi_{elec} \quad (1.5)$$

Elle dépend des coordonnées électroniques et paramétriquement des coordonnées nucléaires.

L'énergie totale pour un arrangement de noyaux figés doit prendre en compte la répulsion inter-noyaux :

$$E_{tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (1.6)$$

Toutes ces équations constituent le problème électronique. Si on résoud ce problème, il devient ensuite possible de résoudre le mouvement des noyaux.

1.3 Le principe d'exclusion de Pauli

H_{elec} ne dépend que des coordonnées des électrons. Cependant, pour décrire complètement un électron, nous avons besoin de préciser également son spin. On introduit alors deux fonctions de spin : $\alpha(\omega)$ (spin up) et $\beta(\omega)$ (spin down), orthogonales entre elles :

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = 1 = \langle \beta | \beta \rangle \quad (1.7)$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = 0 = \langle \beta | \alpha \rangle \quad (1.8)$$

On peut définir les coordonnées complètes de l'électron comme suit :

$$\vec{x} = \vec{r}, \omega \quad (1.9)$$

Une fonction d'onde multi-électronique va être une fonction de $\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N$: $\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$. Le principe d'exclusion de Pauli impose que cette fonction soit antisymétrique, on a donc :

$$\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) \quad (1.10)$$

1.4 Les spin-orbitales

Pour décrire l'électron, nous avons besoin d'une orbitale spatiale $\phi(\vec{r})$, fonction du vecteur position \vec{r} , qui donne la distribution spatiale grâce à $|\phi(\vec{r})|^2 d\vec{r}$, la probabilité de trouver l'électron dans le volume élémentaire dr centré sur r . Les $\phi(\vec{r})$ forment un ensemble orthogonal :

$$\int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) = \delta_{ij} \quad (1.11)$$

Pour compléter cette description, on rajoute le spin à l'aide des fonctions $\alpha(\omega)$ et $\beta(\omega)$ vues au paragraphe 1.3. La fonction d'onde totale pour un électron est une spin-orbitale $\chi(\vec{x})$.

Pour chaque orbitale spatiale, on définit deux spin-orbitales :

$$\begin{aligned} \chi(\vec{x}) &= \phi(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \chi(\vec{x}) &= \phi(\vec{r})\beta(\omega) \end{aligned} \quad (1.12)$$

Les spin-orbitales forment un ensemble orthogonal :

$$\int d\vec{x} \chi_i^*(\vec{x}) \chi_j(\vec{x}) = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.13)$$

La fonction d'onde pour décrire un système à N électrons est :

$$\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \chi_i(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_2) \dots \chi_k(\vec{x}_N) \quad (1.14)$$

Pour respecter le principe d'exclusion de Pauli, la fonction d'onde pour décrire un système à N électrons doit être antisymétrique sous l'échange de deux électrons (eq. 1.10). Pour cela, nous allons utiliser les déterminants de Slater.

1.5 Déterminants de Slater

1.5.1 Exemple d'un système à deux électrons

Prenons le cas d'un système à deux électrons, qui occupent deux spin-orbitales χ_i et χ_j . Le produit de Hartree décrivant ce système lorsque l'électron 1 est dans χ_i , et le 2 dans χ_j est :

$$\Phi_{12}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \chi_i(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_2) \quad (1.15)$$

Inversons les électrons :

$$\Phi_{21}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \chi_i(\vec{x}_2)\chi_j(\vec{x}_1) \quad (1.16)$$

Pour respecter le principe d'exclusion de Pauli, et construire la fonction d'onde du système, on prend une combinaison linéaire de ces deux produits de Hartree :

$$\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_{12}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) - \Phi_{21}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)) \quad (1.17)$$

où $\frac{1}{\sqrt{2}}$ est un facteur de normalisation. Le signe moins assure l'antisymétrie :

$$\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = -\Phi(\vec{x}_2, \vec{x}_1) \quad (1.18)$$

On peut réécrire cette fonction sous la forme d'un déterminant, le déterminant de Slater :

$$\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\vec{x}_1) & \chi_j(\vec{x}_1) \\ \chi_i(\vec{x}_2) & \chi_j(\vec{x}_2) \end{vmatrix} \quad (1.19)$$

1.5.2 Généralisation

La forme générale d'un déterminant de Slater, pour un système à N électrons est :

$$\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\vec{x}_1) & \dots & \chi_k(\vec{x}_1) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \chi_i(\vec{x}_N) & \dots & \chi_k(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1.20)$$

Pour simplifier l'écriture, on introduit une notation qui inclut le facteur de normalisation $\frac{1}{\sqrt{N!}}$, et qui reprend les éléments diagonaux du déterminant :

$$\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = |\chi_i(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_2)\dots\chi_k(\vec{x}_N)\rangle \quad (1.21)$$

On peut alléger encore la notation, en omettant les \vec{x}_i :

$$\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = |\chi_i\chi_j\dots\chi_k\rangle \quad (1.22)$$

1.6 Notation des intégrales

Cette partie va résumer les différentes notations utilisées pour simplifier l'écriture des intégrales. Nous avons déjà introduit au cours des sections précédentes la notation pour une intégrale monoélectronique :

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \int d\vec{x} \chi_i^*(\vec{x}) \chi_j(\vec{x}) \quad (1.23)$$

$$\langle \chi_i | h | \chi_j \rangle = \int d\vec{x} \chi_i^*(\vec{x}) h(i) \chi_j(\vec{x}) \quad (1.24)$$

avec $h(i)$, un hamiltonien monoélectronique agissant sur le i^{eme} électron.

Pour les intégrales bi-électroniques, qui font intervenir r_{12}^{-1} , on utilisera :

$$\langle ij | kl \rangle = \langle \chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l \rangle = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_j^*(\vec{x}_2) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) \chi_k(\vec{x}_1) \chi_l(\vec{x}_2) \quad (1.25)$$

Les notations précédentes sont les notations des physiciens. Introduisons les notations des chimistes :

$$[\chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l] = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_1) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) \chi_k^*(\vec{x}_2) \chi_l(\vec{x}_2) = \langle \chi_i \chi_k | \chi_j \chi_l \rangle \quad (1.26)$$

$$[\chi_i | h | \chi_j] = \langle \chi_i | h | \chi_j \rangle = \int d\vec{x} \chi_i^*(\vec{x}_1) \cdot h(\vec{r}_1) \cdot \chi_j(\vec{x}_1) \quad (1.27)$$

Nous aurons également besoin de deux intégrales supplémentaires :

– l'intégrale de Coulomb :

$$J_{ij} = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_2) \quad (1.28)$$

– l'intégrale d'échange :

$$K_{ij} = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_i(\vec{r}_2) \quad (1.29)$$

1.7 Règles de Slater

On trouve deux types d'opérateurs en chimie quantique. Le premier type est la somme d'opérateurs mono-électroniques :

$$\theta_1 = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (1.30)$$

où $h(i)$ est un opérateur agissant sur le i^{eme} électron.

Le second type est la somme d'opérateurs bi-électroniques :

$$\theta_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N v(i, j) \quad (1.31)$$

où $v(i, j)$ est un opérateur agissant sur les deux électrons i et j . L'interaction coulombienne entre deux électrons par exemple est un opérateur bi-électronique :

$$v(i, j) = \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.32)$$

Supposons que nous ayons deux déterminants $|K\rangle$ et $|L\rangle$, et déterminons la valeur de l'intégrale $\langle K|\theta|L\rangle$. Cette valeur dépend de comment ces deux déterminants diffèrent l'un de l'autre et de la nature des opérateurs, mono ou bi-électroniques.

Distinguons plusieurs cas :

– Cas 1 : $|K\rangle = |L\rangle$

$$|K\rangle = |\dots\chi_m\chi_n\dots\rangle$$

– Cas 2 : $|K\rangle$ et $|L\rangle$ diffèrent d'une spin-orbitale

$$|K\rangle = |\dots\chi_m\chi_n\dots\rangle$$

$$|L\rangle = |\dots\chi_p\chi_n\dots\rangle$$

– Cas 3 : $|K\rangle$ et $|L\rangle$ diffèrent de deux spin-orbitales

$$|K\rangle = |\dots\chi_m\chi_n\dots\rangle$$

$$|L\rangle = |\dots\chi_p\chi_q\dots\rangle$$

Si les déterminants diffèrent de plus de deux spin-orbitales, l'élément de matrice entre les deux est nul.

Le tableau suivant résume les règles de Slater pour calculer les éléments de matrice entre deux déterminants, suivant les 3 cas cités plus haut et selon si l'opérateur est mono ou bi-électronique.

	$\theta_1 = \sum_{i=1}^N h(i)$	$\theta_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N v(i, j)$
cas 1	$\langle K \theta_1 K\rangle = \sum_{i=1}^N \langle i h i\rangle$	$\langle K \theta_2 K\rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \langle ij ij\rangle$
cas 2	$\langle K \theta_1 L\rangle = \langle m h p\rangle$	$\langle K \theta_2 L\rangle = \sum_{i=1}^N \langle im ip\rangle$
cas 3	$\langle K \theta_1 L\rangle = 0$	$\langle K \theta_2 L\rangle = \langle mn pq\rangle$

1.8 Energie d'un déterminant de Slater

1.8.1 Exemple de la molécule H₂

Prenons le cas particulier de la molécule H₂. L'hamiltonien du système est :

$$H = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{2A}} + \frac{1}{r_{12}} \quad (1.33)$$

avec 1 et 2 les électrons du système.

Posons

$$h(1) = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (1.34)$$

$$h(2) = -\frac{\nabla_2^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{2A}} \quad (1.35)$$

qui sont les termes mono-électroniques de l'hamiltonien. $\frac{1}{r_{12}}$ est un terme bi-électronique.

Calculons l'énergie $E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | h(1) + h(2) + \frac{1}{r_{12}} | \Phi_0 \rangle$.

– **termes mono-électroniques**

Explicitons Φ_0 :

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) \\ \chi_2(x_1) & \chi_2(x_2) \end{vmatrix} \quad (1.36)$$

Il vient donc :

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | h(1) | \Phi_0 \rangle &= \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 [\chi_1^*(x_1) \chi_2^*(x_2) \chi_1^*(x_2) \chi_2^*(x_1)] h(1) \\ &\quad [\chi_1(x_1) \chi_2(x_2) - \chi_1(x_2) \chi_2(x_1)] \\ &= \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 [\chi_1^*(x_1) h(1) \chi_1(x_1) \\ &\quad + \chi_2^*(x_1) h(1) \chi_2(x_1)] \end{aligned} \quad (1.37)$$

De même avec h(2) :

$$\langle \Phi_0 | h(2) | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 [\chi_1^*(x_1) h(2) \chi_1(x_1) + \chi_2^*(x_1) h(2) \chi_2(x_1)] \quad (1.38)$$

Les termes mono-électroniques donnent donc, en utilisant les notations vues au paragraphe 1.6 :

$$\langle \Phi_0 | h(1) + h(2) | \Phi_0 \rangle = \langle \chi_1 | h | \chi_1 \rangle + \langle \chi_2 | h | \chi_2 \rangle \quad (1.39)$$

– termes bi-électroniques

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \frac{1}{r_{12}} | \Phi_0 \rangle &= \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 [\chi_1^*(x_1) \chi_2^*(x_2) - \chi_1^*(x_2) \chi_2^*(x_1)] \\ &\quad \frac{1}{r_{12}} [\chi_1(x_1) \chi_2(x_2) - \chi_1(x_2) \chi_2(x_1)] \end{aligned} \quad (1.40)$$

En utilisant les notations vues au paragraphe 1.6, on obtient :

$$\langle \Phi_0 | \frac{1}{r_{12}} | \Phi_0 \rangle = \langle \chi_1 \chi_2 | \chi_1 \chi_2 \rangle - \langle \chi_1 \chi_2 | \chi_2 \chi_1 \rangle \quad (1.41)$$

Au final, pour le système H_2 :

$$E_0 = \langle \chi_1 | h | \chi_1 \rangle + \langle \chi_2 | h | \chi_2 \rangle + \langle \chi_1 \chi_2 | \chi_1 \chi_2 \rangle - \langle \chi_1 \chi_2 | \chi_2 \chi_1 \rangle \quad (1.42)$$

1.8.2 Généralisation

L'expression générale d'un déterminant de Slater est :

$$E_0 = \sum_a \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) \quad (1.43)$$

Avec la notation suivante :

$$\langle \chi_a \chi_b | | \chi_a \chi_b \rangle = \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \quad (1.44)$$

on obtient finalement :

$$E_0 = \sum_a \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b \langle \chi_a \chi_b | | \chi_a \chi_b \rangle \quad (1.45)$$

1.9 Les équations de Hartree-Fock

La théorie de Hartree-Fock est une théorie monodéterminantale, qui consiste à trouver l'ensemble de spin-orbitales χ_i qui fasse en sorte que la fonction d'onde monodéterminantale construite à partir de ces spin-orbitales soit la meilleure approximation possible de l'état fondamental d'un système à N électrons.

Soit Φ la fonction d'onde multiélectronique (sous forme de déterminant de Slater) construite avec N spin-orbitales, représentant l'état fondamental d'un système à N électrons. Si ces spin-orbitales minimisent E, on doit pouvoir en faire varier une quelconque légèrement, sans que l'énergie ne varie. Soit χ_l la spin-orbitale qu'on choisit de faire varier :

$$\chi'_l = \chi_l + \epsilon_t \chi_t \quad (1.46)$$

La modification sur la fonction d'onde peut s'écrire :

$$\Phi' = \Phi + \epsilon_t \Phi_l^t \quad (1.47)$$

où Φ_l^t est le déterminant de Slater dans lequel la colonne χ_l a été remplacée par la colonne χ_t .

L'énergie devient :

$$\begin{aligned} E'_0 &= \langle \Phi' | H | \Phi' \rangle \\ &= \langle \Phi + \epsilon \Phi_l^t | H | \Phi + \epsilon \Phi_l^t \rangle \\ &= \langle \Phi | H | \Phi \rangle + 2\epsilon_t \langle \Phi | H | \Phi_l^t \rangle + \epsilon^2 \langle \Phi_l^t | H | \Phi_l^t \rangle \end{aligned} \quad (1.48)$$

Au premier ordre en ϵ :

$$\delta E = 2\epsilon_t \langle \Phi | H | \Phi_l^t \rangle = 2\epsilon_t F_{lt} = 0 \quad (1.49)$$

en posant

$$F_{lt} = \langle \Phi | H | \Phi_l^t \rangle \quad (1.50)$$

La condition d'extremum est donc :

$$F_{lt} = 0 \quad (1.51)$$

Développons F_{lt} (voir partie 1.7) : pour cela, définissons l'opérateur de Coulomb :

$$J_i(1) = \int \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) dx_2 \quad (1.52)$$

ainsi que l'opérateur d'échange qui agit sur $\chi_t(1)$:

$$K_i(1)\chi_t(1) = \left[\int \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_t(2) dx_2 \right] \chi_i(1) \quad (1.53)$$

En définissant l'opérateur de Fock comme suit :

$$f(1) = h(1) + \sum_i [J_i(1) - K_i(1)] \quad (1.54)$$

il vient donc :

$$F_{lt} = \langle \chi_l | f(1) | \chi_l^t \rangle \quad (1.55)$$

F_{lt} est donc l'élément de matrice lt de l'opérateur de Fock. Pour que cet élément soit nul, il suffit que les χ_i soient fonctions propres de F :

$$F\chi_i = E_i\chi_i \quad (1.56)$$

Les spin-orbitales χ_i qui minimisent l'énergie de $|\Phi\rangle$ sont fonctions propres de l'opérateur de Fock : ce sont les orbitales canoniques.

1.9.1 Roothaan

Chaque orbitale spatiale ϕ_i est développée sur un ensemble de fonctions de bases connues :

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (1.57)$$

Si K tend vers l'infini, on a alors une base complète, et la solution exacte à l'équation de Hartree-Fock :

$$f(1)\phi_i(r) = E_i\phi_i(r) \quad (1.58)$$

En substituant l'expansion 1.57 dans cette équation, on obtient :

$$f(1) \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_{\mu} = E_i \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (1.59)$$

En multipliant par ϕ_{ν}^* à gauche et en intégrant, on obtient :

$$\sum_{\mu} c_{\mu i} \int \phi_{\nu}^*(1) f(1) \phi_{\mu}(1) dr_1 = \epsilon \sum_{\mu} c_{\mu i} \int \phi_{\nu}^*(1) \phi_{\mu}(1) dr_1 \quad (1.60)$$

On pose

$$F_{\nu\mu} = \int \phi_{\nu}^*(1) f(1) \phi_{\mu}(1) dr_1 \quad (1.61)$$

la matrice de Fock F , ainsi que :

$$S_{\nu\mu} = \int \phi_{\nu}^*(1) \phi_{\mu}(1) dr_1 \quad (1.62)$$

la matrice de recouvrement S .

On a alors

$$FC = ESC \quad (1.63)$$

où E est la matrice diagonale contenant les énergies d'orbitales :

$$E = \begin{pmatrix} E_1 & & & 0 \\ & \cdot & & \\ & & \cdot & \\ & & & \cdot \\ 0 & & & E_n \end{pmatrix} \quad (1.64)$$

et C , la matrice carrée des coefficients $C_{\mu\nu}$ de l'expansion :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2K} \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ C_{K1} & C_{K2} & \dots & C_{KK} \end{pmatrix} \quad (1.65)$$

Pour résoudre cette équation matricielle, on a besoin d'introduire la matrice densité pour réexprimer la matrice de Fock.

La probabilité de trouver un électron dans un élément de volume $d\mathbf{r}$ au point \mathbf{r} est donnée par $|\phi_a(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$. $|\phi_a(\mathbf{r})|^2$ est la densité de charge. Pour une molécule décrite par un déterminant dans lequel toutes les orbitales moléculaires ϕ_a contiennent deux électrons, la densité de charge totale est :

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} |\phi_a(\mathbf{r})|^2 \quad (1.66)$$

En insérant l'expansion 1.57 dans l'équation 1.66, on obtient :

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= 2 \sum_a^{N/2} \phi_a^*(\mathbf{r}) \phi_a(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mu\nu} \left[2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \right] \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.67)$$

où P est la matrice densité :

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \quad (1.68)$$

La matrice de Fock peut se réécrire :

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) \\ &= \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) h(1) \phi_\nu(1) + \sum_a^{N/2} \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) [2J_a(1) - K_a(1)] \phi_\nu(1) \\ &= H_{\mu\nu}^{cor} + \sum_a^{N/2} 2(\mu\nu|aa) - (\mu a|a\nu) \end{aligned} \quad (1.69)$$

avec :

$$f(1) = h(1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1) \quad (1.70)$$

et

$$H_{\mu\nu}^{cor} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) h(1) \phi_\nu(1) \quad (1.71)$$

On insère l'équation 1.57 dans 1.69 et on obtient finalement :

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{cor} + \sum_a \sum_{\lambda\alpha}^{N/2} C_{\lambda a} C_{\alpha a}^* [2(\mu\nu|\alpha\lambda) - (\mu\lambda|\alpha\nu)] \\
 &= H_{\mu\nu}^{cor} + \sum_{\lambda\alpha} P_{\lambda\alpha} [(\mu\nu|\alpha\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\alpha\nu)].
 \end{aligned}
 \tag{1.72}$$

1.9.2 Principe d'un calcul Hartree-Fock

1. Spécifier la molécule : sa géométrie, son nombre d'électrons, les numéros atomiques.
2. Calculer toutes les intégrales $H_{\nu\mu}$ et S qui ne dépendent que des fonctions de base et de la géométrie, et restent donc constants au cours des itérations.
3. Construire F en prenant $P=0$.
4. On diagonalise F et on obtient C et E
5. On calcule P et ses propriétés
6. On compare P à P_{-1} de l'itération précédente
7. Si P et P_{-1} sont différents, on retourne à l'étape 3, avec le nouveau P .

Dans un calcul Hartree-Fock, on a une fonction d'onde monodéterminantale, et donc une interaction entre les électrons moyennée. Nous allons maintenant voir une méthode avec une fonction d'onde multi-déterminantale, l'interaction de configuration, qui permet de traiter l'interaction instantanée entre électrons.

1.10 Interaction de configuration

L'approximation de Hartree-Fock a ses limites, il existe donc des procédures qui se greffent derrière le calcul HF pour l'améliorer. On cherche notamment à obtenir l'énergie de corrélation, qui se définit comme la différence entre l'énergie exacte non relativiste du système (ϵ_0) et l'énergie HF (E_0) :

$$E_{corr} = \epsilon_0 - E_0 \tag{1.73}$$

La procédure que nous avons utilisée dans nos calculs de surface est une interaction de configurations. L'idée de base est de diagonaliser l'hamiltonien à N électrons dans une base de fonctions à N électrons (les déterminants de Slater). On représente la fonction d'onde exacte comme une combinaison linéaire de fonctions à N électrons et on utilise la méthode variationnelle linéaire. Si la base des fonctions à N électrons était complète, on obtiendrait la solution exacte du problème à plusieurs électrons, mais en pratique, le set des N fonctions de base est fini.

1.10.1 La fonction d'onde

Supposons que notre fonction d'onde a un nombre pair d'électrons et est représentée par le déterminant Hartree-Fock $|\Phi_0\rangle$ en première approximation. Supposons également qu'on a résolu les équations de Roothaan (cf 1.9.1) et obtenu une base de 2K spin-orbitales χ_i . Le déterminant formé avec les N spin-orbitales les plus basses en énergie est $|\Phi_0\rangle$. Avec ces 2K spin-orbitales, on peut également former un grand nombre de déterminants à N électrons. On décrit ces déterminants en regardant comment ils diffèrent de $|\Phi_0\rangle$. On trouve donc les déterminants mono-excités $|\Phi_a^r\rangle$ où l'orbitale χ_a est remplacée par χ_r , les doublements excités, où les orbitales χ_a et χ_b sont remplacées par χ_r et χ_s respectivement, etc.

Si on considère toutes les excitations, on obtient une interaction de configurations totale (FCI), et la fonction d'onde du système est :

$$|\Phi\rangle = c_0|\phi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r|\phi_a^r\rangle + \sum_{a<b,r<s} c_{ab}^{rs}|\phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b,r<s,t<c} c_{abc}^{rst}|\phi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (1.74)$$

Cette somme est illustrée sur la figure 1.1.

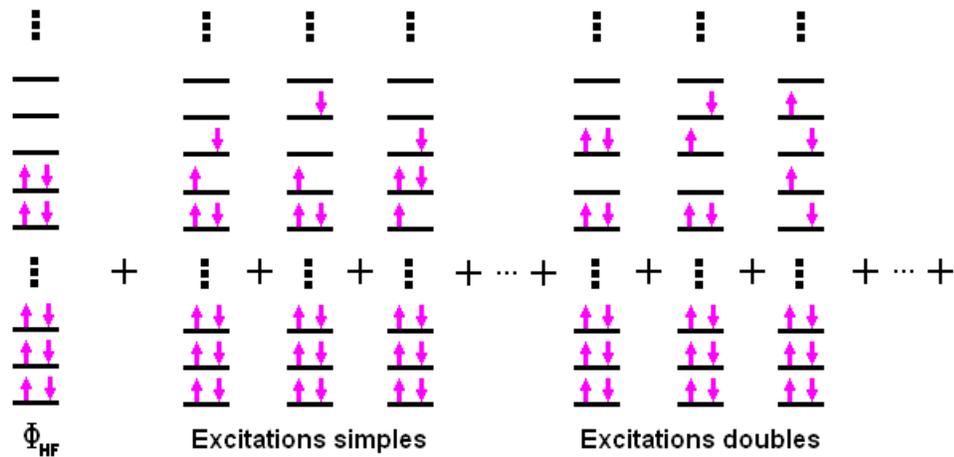


FIGURE 1.1 – Schémas de déterminants simplement et doublement excités [24]

Les restrictions $a<b, r<s, \dots$, sont là pour s'assurer qu'on ne prend en compte chaque déterminant qu'une seule fois.

1.10.2 Théorème de Brillouin

Les équations de Hartree-Fock ont donné un set de spin-orbitales χ_i . Le déterminant $|\Phi_0\rangle$, formé avec les N spin-orbitales χ_a les plus basses en énergie, est

l'approximation de Hartree-Fock de l'état fondamental. Avec les spin-orbitales restantes, on peut construire les déterminants excités.

Considérons le cas où on ne prend en compte que les déterminants mono-excités, alors on peut calculer les coefficients c_a^r en diagonalisant la matrice hamiltonienne dans la base des états (Φ_0, Φ_a^r) . Si le problème ne fait intervenir qu'un seul déterminant mono-excité, on aura :

$$\begin{pmatrix} \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle & \langle \Phi_0 | H | \Phi_a^r \rangle \\ \langle \Phi_a^r | H | \Phi_0 \rangle & \langle \Phi_a^r | H | \Phi_a^r \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_a^r \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} c_0 \\ c_a^r \end{pmatrix} \quad (1.75)$$

A l'aide du tableau sur les règles de Slater (cf. partie 1.7), on obtient :

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | H | \Phi_a^r \rangle &= \langle \chi_a | h | \chi_r \rangle + \sum_b \langle \chi_a \chi_b | | \chi_r \chi_b \rangle \\ &= \langle \chi_a | f | \chi_r \rangle \end{aligned} \quad (1.76)$$

Un élément de matrice qui mélange un déterminant mono-excité avec $|\Phi_0\rangle$ est donc un élément hors diagonal de la matrice de Fock. Or, résoudre le problème aux valeurs propres revient à :

$$\langle \chi_i | f | \chi_j \rangle = 0 \quad (i \neq j) \quad (1.77)$$

On peut alors dire que résoudre les équations de Hartree-Fock équivaut à s'assurer que $|\Phi_0\rangle$ ne se mélange pas aux déterminants mono-excités. Une des solutions est donc :

$$\begin{pmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & \langle \Phi_a^r | H | \Phi_a^r \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.78)$$

Néanmoins, cela ne veut pas dire qu'il n'y a pas de déterminants mono-excités dans l'état fondamental $|\Phi_0\rangle$. Ils peuvent intervenir indirectement à travers les déterminants doublement excités $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$ avec les éléments de matrice $\langle \Phi_a^r | H | \Phi_{ab}^{rs} \rangle$ et $\langle \Phi_{ab}^{rs} | H | \Phi_0 \rangle$.

Théorème de Brillouin : Les déterminants mono-excités $|\Phi_a^r\rangle$ n'interagissent pas directement avec le déterminant $|\Phi_0\rangle$, c'est à dire :

$$\langle \Phi_0 | H | \Phi_a^r \rangle = 0 \quad (1.79)$$

1.10.3 Structure de la matrice FCI

Réécrivons $|\Phi\rangle$ en simplifiant l'écriture :

$$|\Phi\rangle = c_0 |\Phi_0\rangle + c_S |S\rangle + c_D |D\rangle + c_T |T\rangle + \dots \quad (1.80)$$

$|\Phi_0\rangle$ est le déterminant de Slater, $|S\rangle$ représente les déterminants simplement excités, $|D\rangle$ les doublement excités, etc.

Nous savons que :

- Les éléments de couplage $\langle\Phi_0|H|\Phi_a^r\rangle$ sont nuls (théorème de Brillouin, eq. 1.79)
- Il n’y a pas de couplages entre $|\Phi_0\rangle$ et les déterminants triplement et quadruplement excités. Il n’y en a pas non plus entre les simplement excités et les quadruples. Ceci est la conséquence du fait que les éléments de matrice entre déterminants de Slater qui diffèrent de plus de deux spin-orbitales sont nuls.

La structure de la matrice FCI est donc :

$$H = \begin{pmatrix} E_0 & 0 & \langle\Phi_0|H|D\rangle & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \langle S|H|S\rangle & \langle S|H|D\rangle & \langle S|H|T\rangle & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \langle D|H|D\rangle & \langle D|H|T\rangle & \langle D|H|Q\rangle & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \langle T|H|T\rangle & \langle T|H|Q\rangle & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \langle Q|H|Q\rangle & \dots \end{pmatrix} \quad (1.81)$$

1.10.4 La méthode MCSCF

Une autre méthode utilisée pour nos calculs est une méthode MCSCF. L’idée centrale de cette méthode est de faire varier les orbitales choisies pour l’interaction de configurations pour minimiser l’énergie. La fonction d’onde MCSCF est une expansion IC (pour *interaction configuration*) tronquée :

$$|\Phi_{MCSCF}\rangle = \sum_I c_I |\Phi_I\rangle \quad (1.82)$$

dans laquelle on va optimiser à la fois les coefficients c_I et les orbitales contenues dans $|\Phi_I\rangle$. Pour un système couches-fermées, avec un seul déterminant dans la fonction d’onde, la méthode MCSCF est identique à la méthode Hartree-Fock.

1.11 La méthode MRCI

L’interaction de configurations décrite ci-dessus revient à avoir une fonction d’onde de référence de type Hartree-Fock. Cependant, une fonction d’onde MCSCF peut aussi être choisie comme référence. Dans ce cas, une CISD (interaction de configuration avec des déterminants simplement et doublement excités) implique les excitations d’un ou deux électrons en dehors de tous les déterminants inclus dans le MCSCF, définissant ainsi l’interaction de configuration multi-référence (MRCI). Comparé avec une CISD, le nombre de configurations augmente d’un facteur environ égal au nombre de configurations incluses dans le MCSCF. Cette méthode génère des fonctions d’ondes très précises, mais est également très gourmande en temps de calcul.

1.12 Pseudo-potentiels et calcul de l'interaction spin-orbite

La méthode du pseudo-potentiel est une approximation qui permet de remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence. Un pseudopotentiel peut être généré pour un atome dans une configuration électronique de référence choisie arbitrairement. Il est ensuite utilisé dans les calculs des propriétés des électrons de valence pour d'autres dispositifs tels que les molécules, la description des électrons de cœur restant inchangée quel que soit le système étudié. Le schéma qui sert à générer un pseudopotentiel n'est pas unique ce qui explique le développement de plusieurs classes de pseudopotentiels.

Les éléments de matrice spin-orbite sont calculés avec des pseudo-potentiels (ECPs [25]). Les états propres du spin-orbite sont obtenus en diagonalisant $\hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO}$ sur la base des fonctions propres de \hat{H}_{el} [26] (\hat{H}_{el} est la partie électrostatique de l'hamiltonien, et \hat{H}_{SO} la partie de spin-orbite).

Il est nécessaire pour les calculs ab-initio de limiter le nombre d'électrons traités explicitement (à cause des temps de calculs très lourds, demandes en espace disque pour le stockage des intégrales trop importantes, corrélations compliquées, ...). Pour le brome, on va donc utiliser des pseudo-potentiels pour simuler les dix électrons de cœur.

Pour pouvoir simuler les électrons de cœur, on doit les séparer des électrons de valence. Pour celà, il ne doit pas y avoir d'interaction fortes entre ces électrons. Pour un atome à n électrons et une charge Z du noyau, l'hamiltonien du système est donné par :

$$H = \sum_{i=1}^n h(i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.83)$$

avec

$$h(i) = -\frac{1}{2}\Delta(i) - \frac{Z}{r_i}. \quad (1.84)$$

On sépare les électrons de cœur et de valence :

$$n = n_c + n_v \quad (1.85)$$

avec n_c nombre d'électrons de cœur et n_v nombre d'électrons de valence. On peut donc réécrire l'hamiltonien :

$$H = H_c + H_v + H_{cv} \quad (1.86)$$

avec

$$\begin{aligned}
 H_c &= \sum_{i=1}^{n_c} h(i) + \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j>i}^{n_c} \frac{1}{r_{ij}} \\
 H_v &= \sum_{i=1}^{n_v} h(i) + \sum_{i=1}^{n_v} \sum_{j>i}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \\
 H_{cv} &= \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}}.
 \end{aligned} \tag{1.87}$$

H_c est la partie de l'hamiltonien qui traite uniquement les électrons de cœur, H_v les électrons de valence, et H_{cv} l'interaction valence/cœur.

On remplace le terme $H_c + H_v$ par un hamiltonien modèle H_{mod} :

$$H_{mod} = \sum_{i=1}^{n_v} h_{mod}(i) + \sum_{i=1}^{n_v} \sum_{j>i}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \tag{1.88}$$

avec

$$h_{mod}(i) = -\frac{1}{2}\Delta(i) - \frac{Z}{r_i} + \sum_{c=1}^{n_c} \frac{1}{r_{ic}}. \tag{1.89}$$

Le pseudo-potentiel va modéliser l'interaction $\frac{1}{r_{ic}}$. Il est extrait à partir d'informations atomiques (énergies d'excitation, potentiels d'ionisation, affinités électroniques, ...) de manière à ajuster l'énergie des orbitales de valence et assurer l'orthogonalité entre les orbitales de cœur et de valence.

Pour simuler les dix électrons de cœur du brome, on va utiliser des pseudo-potentiels "energy-consistent" à une composante du groupe Stuttgart/Cologne [25] : Br ECP10MDF. ECP signifie qu'on utilise des potentiels effectifs de cœur, 10 est le nombre d'électrons de cœur que remplace le pseudo-potentiel, la lettre M nous indique que le système de référence pour générer le pseudo-potentiel est un atome neutre, et enfin, les lettres DF donne le niveau de théorie utilisée : relativiste.

Chapitre 2

Application à CH₃Br

2.1 Définition des symétries

L'étude des symétries d'une molécule suppose que ses noyaux occupent une position figée dans l'espace. On regarde ensuite l'infrastructure géométrique de la molécule et on identifie les permutations obtenues par rotation ou symétrie de la molécule considérée comme un solide indéformable. Toutes ces transformations sont les opérations de symétrie : elles doivent amener la molécule dans une position physiquement indiscernable de l'infrastructure initiale. Les symétries n'ont aucun effet sur les propriétés physiques et chimiques de la molécule : toutes les applications de la symétrie moléculaire découlent de cette remarque.

Il existe cinq sortes de symétrie pour une molécule :

- L'identité
Cette opération laisse les noyaux dans la position initiale et est représentée par le symbole E.
- La rotation autour d'un axe Cette symétrie est une rotation de $\frac{2\pi}{n}$ autour d'un axe et est notée C_n . Si on applique n fois cette rotation, on ramène la molécule dans sa position initiale après 2π autour de son axe, et on a alors l'équivalent de l'opération E : $C_{nn} = E$.
- La symétrie par rapport à un plan Elle est notée σ . Si on applique deux fois cette opération, on revient dans la position initiale : $\sigma^2 = E$.
- La rotation impropre C'est la combinaison d'une rotation et d'une symétrie plan (le résultat est indépendant de l'ordre d'application). On la note S_n , pour représenter une rotation d'angle $\frac{2\pi}{n}$ et une symétrie par rapport au plan perpendiculaire à l'axe de rotation.

- La symétrie par rapport à un point Cette symétrie est notée i .

L'ensemble des symétries d'une molécule possède quatre propriétés :

1. Le produit de deux symétries est encore une symétrie de la molécule.
2. Le produit des symétries est associatif.
3. Parmi les symétries de la molécule, on trouve obligatoirement un élément neutre : la symétrie identité.
4. Toute symétrie S de l'ensemble a un inverse S^{-1} qui appartient à l'ensemble et qui vérifie : SS^{-1} .

Ces quatre propriétés sont caractéristiques d'un groupe. Par conséquent, l'ensemble des symétries d'une molécule est un groupe, appelé le groupe de symétrie de la molécule. Pour déterminer le groupe de symétrie d'une molécule, on peut se servir de la figure 2.2.

Dans le bromure de méthyle, on trouve (cf Fig. 2.1) :

- un axe de rotation $\frac{2\pi}{3}$
- pas de plan de symétrie perpendiculaire à cet axe principal
- 3 plans de symétrie parallèle à cet axe principal, notés σ_v .

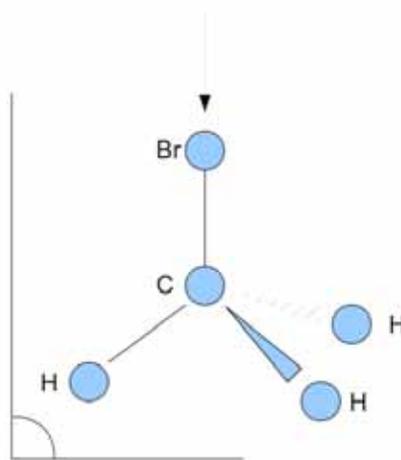


FIGURE 2.1 – Plan de symétrie σ_v et axe de rotation C_3 de la molécule CH_3Br .

Pour tenter de prévoir l'importance des moments de transitions dipolaires, on peut faire l'approximation suivante : considérer le bromure de méthyle comme appartenant au groupe $C_{\infty v}$. Cette approximation permet de donner un caractère Σ , Π ou Δ avec un Ω approché aux états électroniques (Σ pour les états $A_{1/2}$, Π ou Δ pour les états E).

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

FIGURE 2.3 – Table de caractère du groupe C_{3v}

2.2 Détails des espaces électroniques

Les configurations électroniques des atomes de CH_3Br sont :

Br : $1s^2 2s^2 2p^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$

C : $1s^2 2s^2 2p^2$

H : $1s$

On hybride les orbitales du carbone pour créer les liaisons avec les hydrogènes et le brome, on obtient trois orbitales de symétries A' et une de symétrie A'' .

Les dix électrons de coeur du brome sont traités avec un pseudopotentiel [25] (cf. partie 1.12), il reste à représenter les orbitales $3s$ (A'), $3p$ (A' , A' , A''), $4s$ (A'), $3d$ (A' , A' , A' , A'' , A'') et $4p$ (A' , A' , A'').

Au final, pour l'état fondamental, on a donc besoin de 12 états A' et 5 états A'' .

Pour la bande de valence, on ouvre l'orbitale antiliante a_1^* de symétrie A' . L'espace électronique est donc de 13 états A' et 5 A'' .

Pour les bandes de Rydberg, on ouvre les orbitales $5s$ et $5p$ du brome, ce qui rajoute 3 A' et 1 A'' à l'espace électronique.

2.3 Degrés de liberté et géométrie de la molécule

On considère dans ce chapitre la molécule figée dans sa position d'équilibre : la distance carbone-hydrogène est prise égale à $2a_0$ et l'angle angle HCH à 111.5° . Ces valeurs sont une moyenne des données extraites de la littérature [27, 28, 29, 30]. L'étude des états de CH_3Br se fera à un degré de liberté : la distance carbone-brome. En effet, on sait grâce aux expériences [12, 13, 14, 15, 16, 17] que la majorité de l'énergie disponible dans la photodissociation se retrouve dans le mode ν_3 correspondant au stretch de la liaison C-Br (environ 3 eV). Vient ensuite le mode ν_2 (environ 0.3 eV) qui correspond au mode de parapluie, ce degré de liberté sera étudié dans

le chapitre 4. On ne considèrera pas l'énergie rotationnelle des fragments (observée dans les expériences [15, 16]) car elle est faible comparée aux modes ν_2 et ν_3 (< 0.1 eV).

2.4 Choix des bases pour Molpro

Le choix et le test des bases à utiliser pour le calcul des surfaces de potentiels a constitué une partie significative de mon travail de thèse.

La base qui a fait l'objet du plus de tests, est la plus légère : le pseudo-potential EDP10MDF_AVTZ [25, 31] traite les 10 électrons de coeur du brome, on utilise ensuite la base AVTZ [25, 31] pour les orbitales s, p et d du brome, s et p du carbone et s des hydrogènes.

On rajoute de la polarisation avec des orbitales f sur Br, d sur C et p sur H afin de permettre à la densité électronique de se déformer. Sur le brome, les orbitales s et p sont contractées, et les orbitales d et f sont décontractées. L'ajout de la polarisation abaisse les énergies. Vue l'importance des états de Rydberg (forte interaction avec la bande de valence à courte distance), des orbitales diffuses s et p sont rajoutées sur le brome et le carbone. Ces orbitales diffuses abaissent légèrement l'énergie des états de Rydberg, notamment à grande distance (voir Fig. 2.4).

Pour améliorer la précision du calcul, on a agrandi la base en passant à une AVQZ [25, 31]. On procède ensuite de la même façon, d'abord des tests avec le minimum d'orbitales, puis avec de la polarisation et enfin avec des orbitales diffuses. L'effet de l'ajout de la polarisation et des diffuses est le même que pour la base AVTZ. La différence entre les deux bases est un décalage en énergie des courbes de potentiels.

La figure 2.5 montre l'apport de l'ajout d'orbitales de polarisation à la base AVQZ : les courbes obtenues avec polarisation ont été décalées de manière à ce qu'elles se superposent à l'asymptote avec les courbes sans polarisation (3.5 eV de décalage). On peut ainsi constater l'abaissement en énergie des états à courte distance.

Afin de vérifier la convergence des résultats de la base AVQZ, des calculs avec la base AV5Z [25, 31] ont été lancés. Les temps de calculs devenant très conséquents avec cette base, on a commencé par vérifier la convergence des états CASSCF [32, 33] afin de déterminer s'il était nécessaire de sortir les états issus du calcul MRCI. Les états CASSCF étant les mêmes que ceux de la base AVQZ [34, 35], les tests n'ont donc pas été poussés jusqu'à calculer les états avec la méthode MRCI ni jusqu'à prendre en compte l'interaction spin-orbite.

Au final, la base AVQZ + polarisation + diffuses a été retenue pour le calcul des états avec et sans interaction spin-orbite, de valence et de Rydberg (cf. la Fig. 2.6

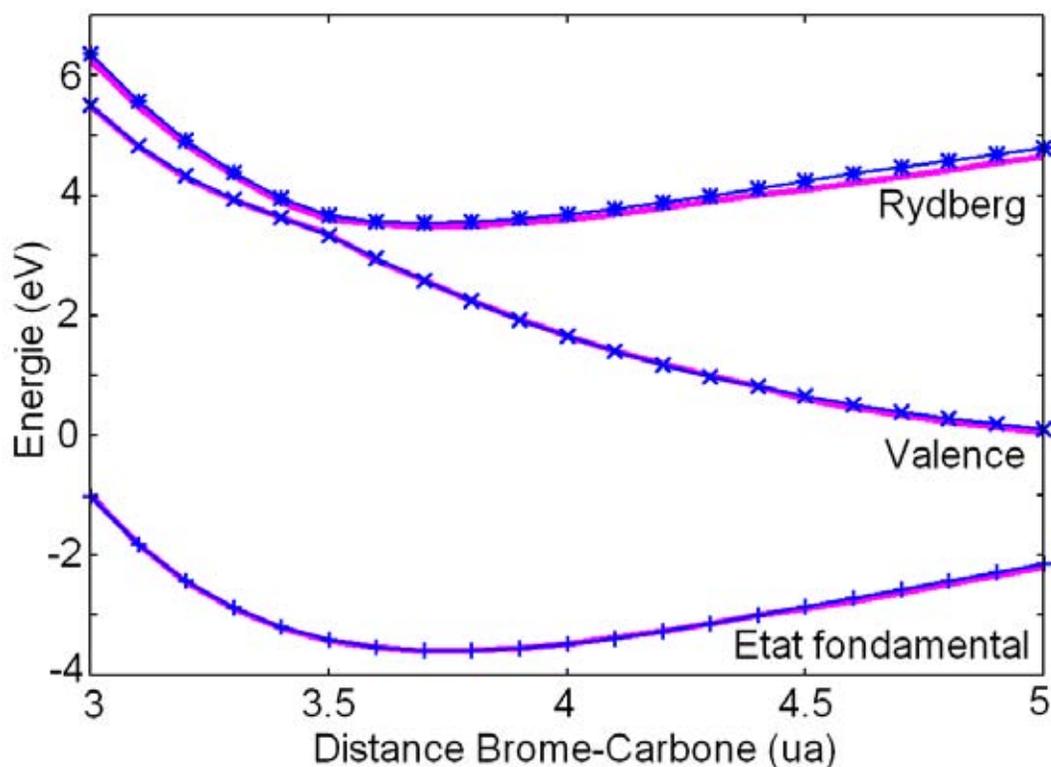


FIGURE 2.4 – Comparaison entre deux bases (AVTZ) sur les états de symétrie A' (état fondamental, 1E de la bande valence et 1E de la bande de Rydberg 5s), sans interaction spin-orbite, tracés en fonction de la distance méthyle-brome en ua (unités atomiques). Les lignes continues sont obtenues avec une base AVTZ et des orbitales diffuses, les lignes avec des symboles sans orbitales diffuses.

pour voir le gain entre la base de test initiale et la base choisie pour les calculs).

Les moments dipolaires sont très dépendants des bases utilisés. Afin d'utiliser les moments les plus précis, des calculs indépendants ont tourné en parallèle des états, avec des états CASSCF "state-specific" (lors d'un calcul avec spin-orbite, les états CASSCF sont moyennés par symétrie et donc moins précis, dans ces calculs indépendants, il n'y a pas eu ce moyennage). Ces moments dipolaires ont donc été obtenus sans prise en compte de l'interaction spin-orbite, et l'application de cette interaction a été faite dans les programmes de dynamique.

Le tableau Fig. 2.7 résume quelques unes des bases les plus étudiées.

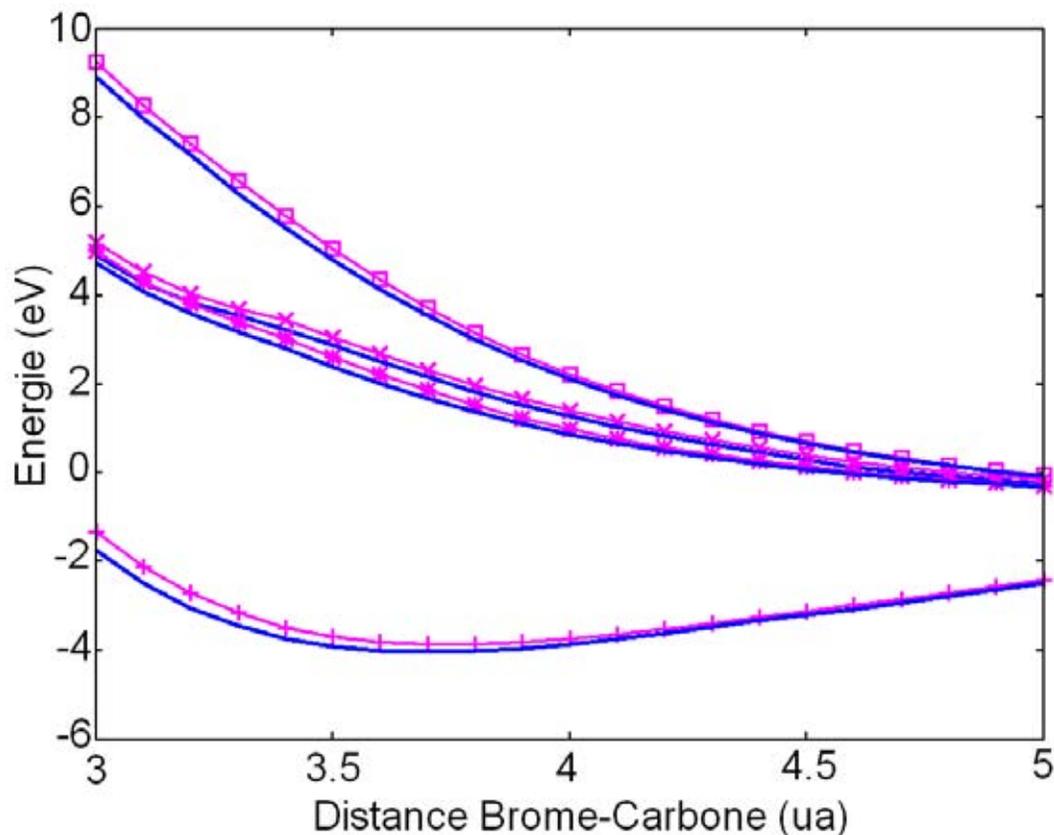


FIGURE 2.5 – Comparaison entre deux bases (AVQZ) sur les états de la bande de valence, sans interaction spin-orbite, tracés en fonction de la distance méthyle-brome en ua. Les lignes continues sont obtenues avec une base AVQZ et des orbitales de polarisation, les lignes avec des symboles sans orbitales de polarisation (décalées de 3.8 eV pour se superposer asymptotiquement à la base AVQZ avec polarisation).

2.5 Etats de CH₃Br : symétries et ordre attendu

2.5.1 Sans interaction spin-orbite

Modèle simplifié pour la bande de valence

L'état de valence peut être représenté comme sur la figure 2.8.

Pour les états excités de la bande de valence, on rend accessible l'orbitale σ anti-liante de symétrie A_1 (notée a_1^* sur les schémas).

On peut déterminer la symétrie des états à l'aide de la table de caractère C_{3v} (fig. 2.3). Avec la promotion d'un électron d'une des orbitales E vers l'anti-liante σ^* , on obtient les états 1E et 3E de la bande de valence. En effet, d'après la fig. 2.3, $A_1^* E = E$ [36].

En partant de l'orbitale σ toujours vers l'orbitale σ^* , on obtient l'état 3A_1 ou 1A_1

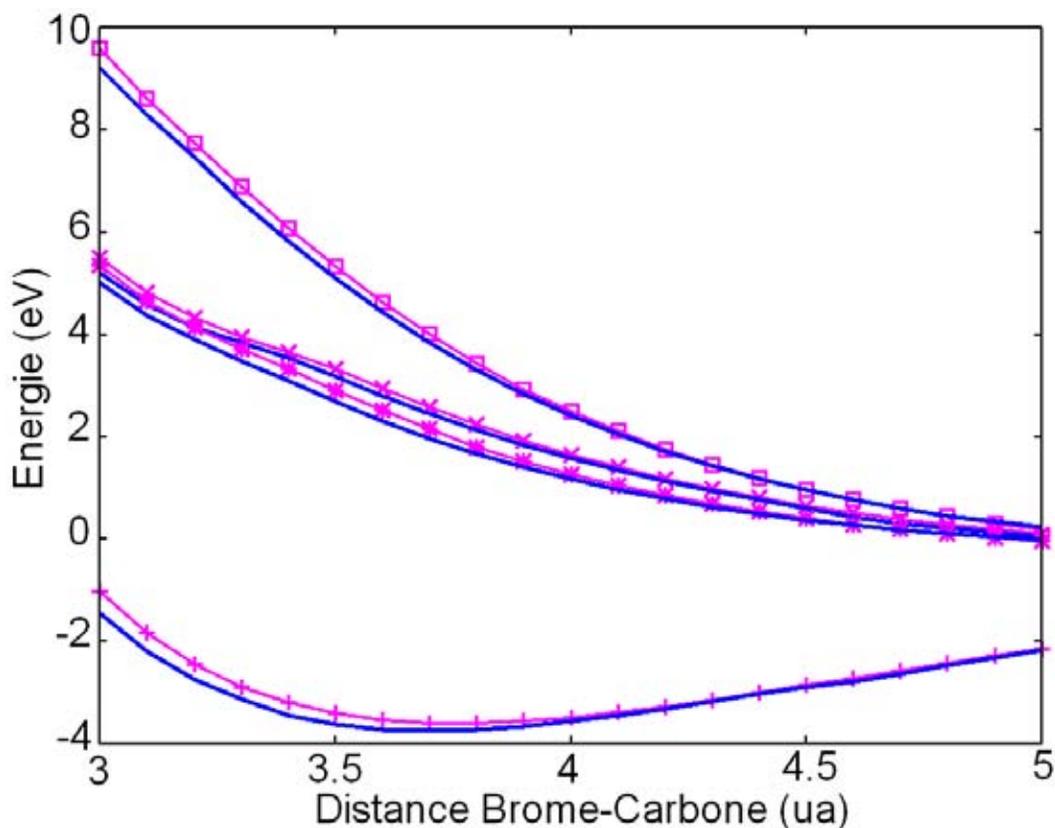


FIGURE 2.6 – Comparaison entre deux bases sur les états de la bande de valence, sans interaction spin-orbite, tracés en fonction de la distance méthyle-brome en ua. Les lignes continues sont obtenues avec une base AVQZ et des orbitales de polarisation, les lignes avec des symboles avec la base de test initiale AVTZ sans orbitales de polarisation (décalées de 3.8 eV pour se superposer asymptotiquement à la base AVQZ avec polarisation).

($A_1^*A_1=A_1$). On s'attend à ce que ces derniers états soient plus hauts en énergie que les états E.

On prévoit donc 6 états de valence sans interaction spin-orbite, les configurations électroniques des états excités sont représentées sur la figure 2.9.

Résultats numériques

Sans interaction du spin-orbite, on trouve comme prévu dans la section précédente l'état fondamental de symétrie 1A_1 , un état 1E , un 3E et enfin un 3A_1 par ordre d'énergie croissante (voir fig. 2.10). Hormis l'état fondamental qui est lié, les autres présentent un caractère répulsif.

Bases	Polarisation	Diffuses	
AVTZ spd sur Br sp sur C s sur H	non	non	prise en main de Molpro tests des options, calculs spin-orbite calculs des Rydberg et calculs de moments dipolaires
	non	oui	
	d sur C p sur H f sur Br	non	
	d sur C p sur H f sur Br	oui	
	df sur C pd sur H df décontractées sur Br	non	pour vérifier la convergence des états CASSCF
AVQZ spd sur Br sp sur C s sur H	non	non	premiers tests de la base
	d sur C p sur H f sur Br	non	
	df sur C pd sur H df décontractées sur Br	non	pour vérifier la convergence des états CASSCF
	df sur C pd sur H df décontractées sur Br	oui	états retenus pour la dynamique
AV5Z spdf sur C spd sur H spdf sur Br	non	oui	pour tester la convergence des états CASSCF
	df décontractées sur Br	oui	
	g sur C f sur H dfg décontractées sur Br	oui	

FIGURE 2.7 – Résumé des principales bases testées.

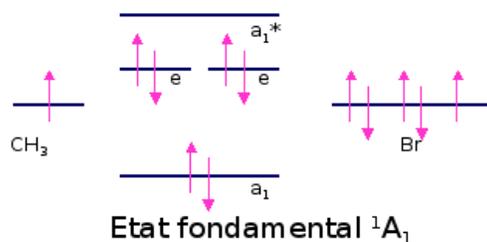


FIGURE 2.8 – Configuration électronique de l'état fondamental.

Le dernier état singlet de Valence de symétrie 1A_1 (obtenu par promotion d'un

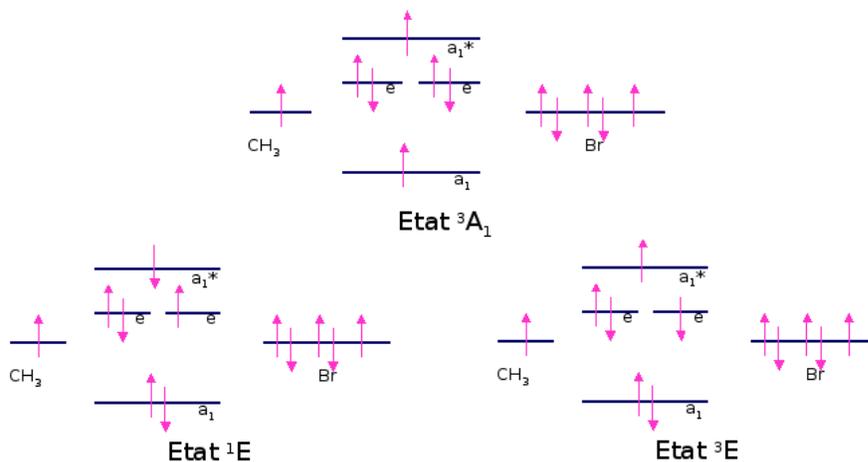


FIGURE 2.9 – Configuration électronique des états excités de la bande de valence.

électron de l'orbitale liante a_1 vers l'orbitale anti-liante a_1^*) est beaucoup plus haut en énergie et interagit fortement avec un état paire d'ions. Il ne sera donc pas considéré dans les calculs de dynamique.

Modèle simplifié pour les bandes de Rydberg

En ajoutant l'orbitale 5s du brome, on peut y promouvoir un électron d'une orbitale e . On obtient ainsi la bande de Rydberg 5s, composée de deux états : un 1E et un 3E (E^*A_1 donne E). On s'attend à ce que l'état 1E soit plus haut en énergie que le triplet. La configuration électronique de l'état singlet est présentée sur la figure 2.11.

En ajoutant les orbitales 5p du brome, on va obtenir la bande de Rydberg 5p. En prenant un électron de l'orbitale e vers l'orbitale $5p_z$, on obtient deux états : un 1E et un 3E (bande $5p_{a_1}$).

En prenant un électron de l'orbitale e vers l'orbitale $5p_x$ ou $5p_y$, on a des états $E^*E = E, A_1$ et A_2 , en singlet et triplet (bande $5p_e$). La configuration électronique d'un état singlet de la bande $5p_e$ est présentée sur la figure 2.12.

Résultats numériques

Sans interaction du spin-orbite, on trouve comme prévu par ordre d'énergie croissante, la bande de Rydberg 5s avec un état 1E et un état 3E , puis la bande de Rydberg 5p. Cette dernière se divise en deux parties, la bande $5p_e$ (promotion d'un électron de l'orbitale de valence e vers une orbitale $5p_x$ ou $5p_y$) et la bande $5p_{a_1}$ (promotion

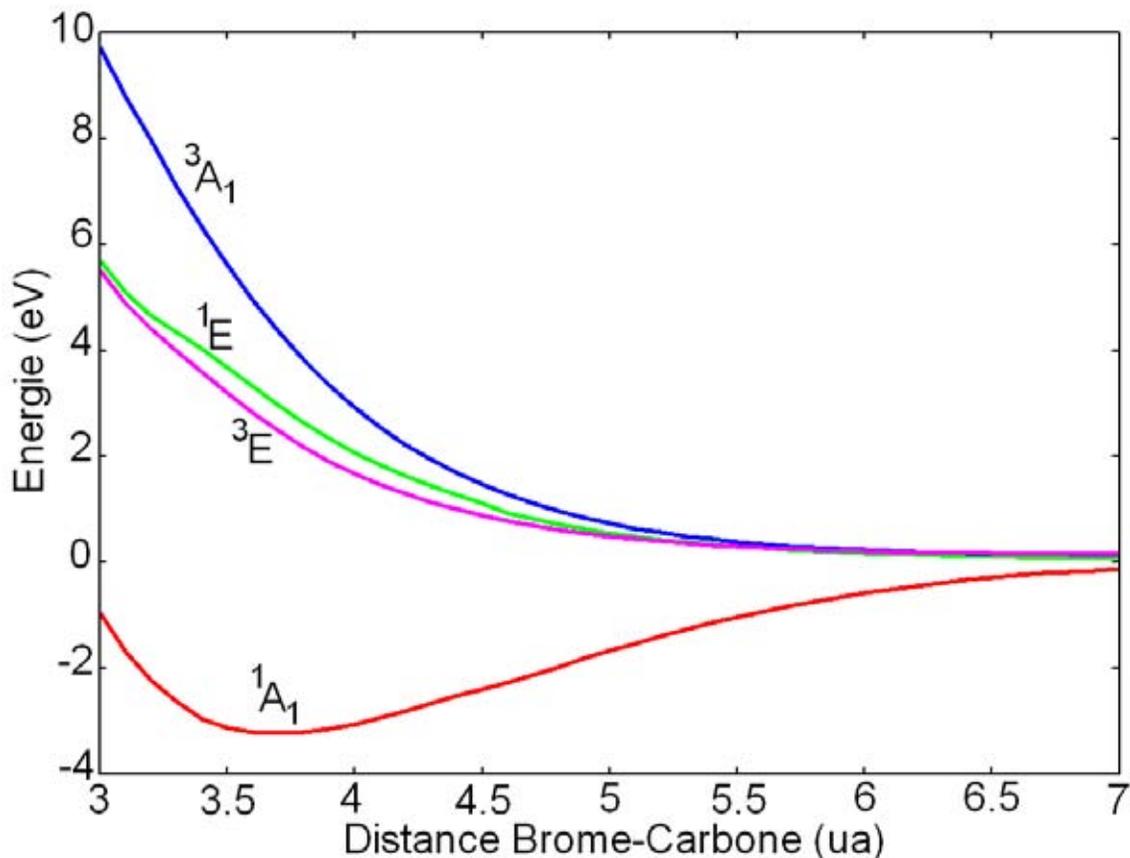


FIGURE 2.10 – Courbes d'énergie potentielle pour les états de valence en fonction de la distance méthyle-brome, sans interaction spin-orbite. La géométrie du méthyle est figée dans la position d'équilibre de la molécule.

vers l'orbitale $5p_z$), plus haute en énergie.

A courte distance, le croisement évité entre l'état de valence 1A_1 et l'état de même symétrie de la bande de Rydberg $5p_e$ crée un minimum au environ de $3.7 a_0$. Les états de la bande de Rydberg sont tous répulsifs.

On peut constater que le gap d'énergie entre les états 1E et 3E diminue au fur et à mesure que l'on monte dans les bandes excitées. Pour la bande de Valence, le gap est d'environ 500 meV à la position d'équilibre de la molécule, il diminue aux alentours de 120 meV dans la bande $5s$, puis approche les 100 meV dans la $5p$. Ceci est dû à la diminution des intégrales d'échange qui font intervenir les états de Rydberg, plus diffus.

La figure 2.14 montre les états de valence, de Rydberg et l'état paire d'ion en

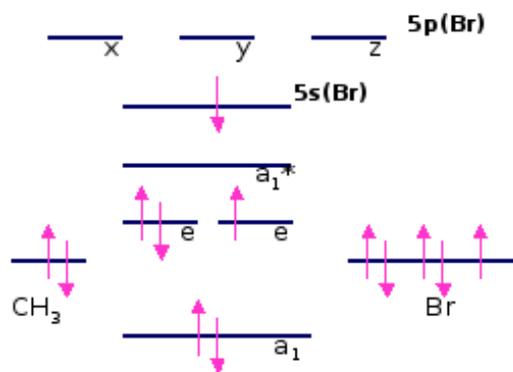


FIGURE 2.11 – Configuration électronique d'un état de la bande de Rydberg 5s (le ^1E).

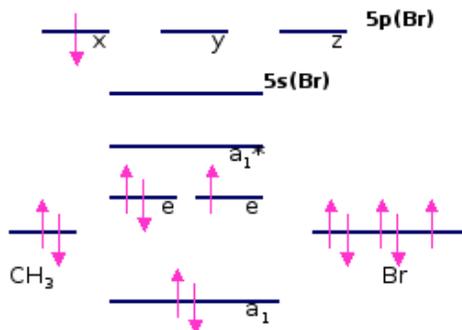


FIGURE 2.12 – Configuration électronique d'un état de la bande de Rydberg 5p (partie 5pe).

fonction de la distance méthyle-brome, sans interaction du spin-orbite. Les groupes correspondants aux bandes de valence, Rydberg 5s et Rydberg 5p y sont clairement visibles. Les potentiels de Rydberg présentent un minimum proche de $3.7 a_0$, qui correspond environ à celui de CH_3Br^+ .

2.5.2 Avec interaction spin-orbite

La structure des bandes de valence et Rydberg est gouvernée par les forces relatives des interactions spin-orbite et électrostatiques (Coulomb et échange).

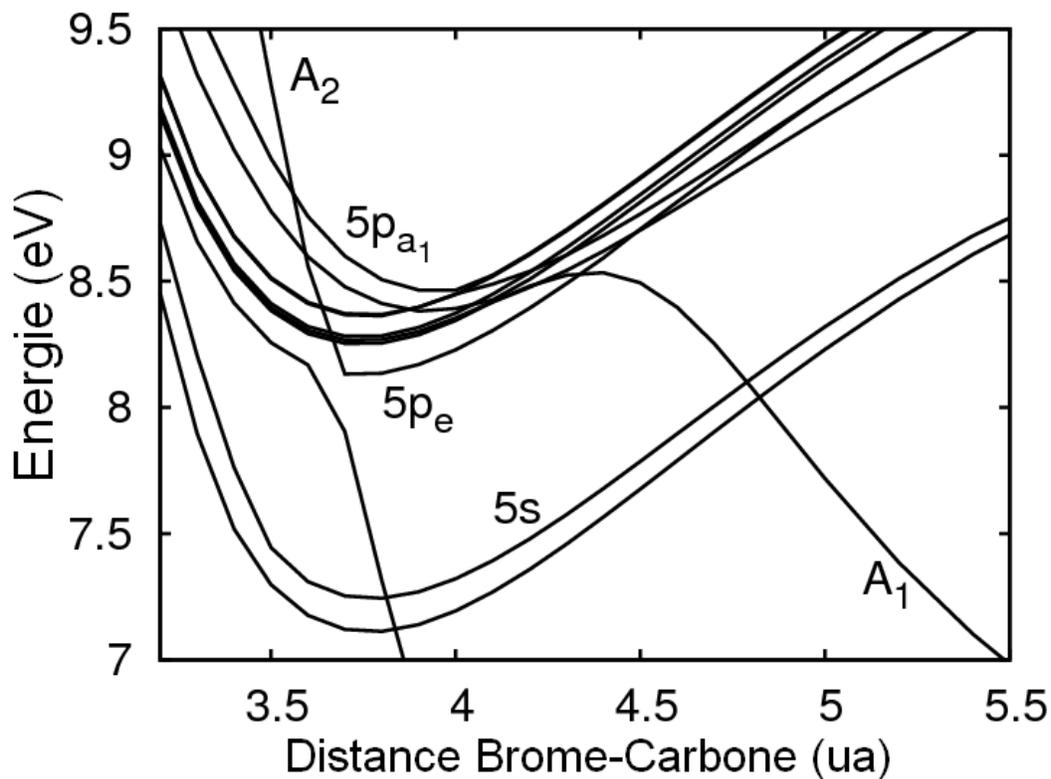


FIGURE 2.13 – Détails des potentiels correspondants à la bande Rydberg 5s et 5p, sans considération du spin-orbite, en fonction de la distance carbone-brome. Les bandes 5p_{a₁} and 5p_e y sont notées.

Modèle simplifié pour la bande de valence

Dans la bande de valence, l'interaction spin-orbite est la plus faible des deux. L'interaction d'échange induit un écart important entre les singlets et les triplets, et le groupe de quatre états émergent du ³E, tout comme l'état 2E(Ω = 1) provenant du ¹E gardent leurs caractères triplet ou singlet dominant, au moins dans la région de Franck-Condon. Ceci explique la notation de Muliken ³Q_Ω et ¹Q_Ω pour les états corrélés à ³E et ¹E respectivement.

Par conséquent, l'état 2E(Ω = 1) est isolé et plus haut en énergie que les quatre états provenant du ³E (voir Fig. 2.16).

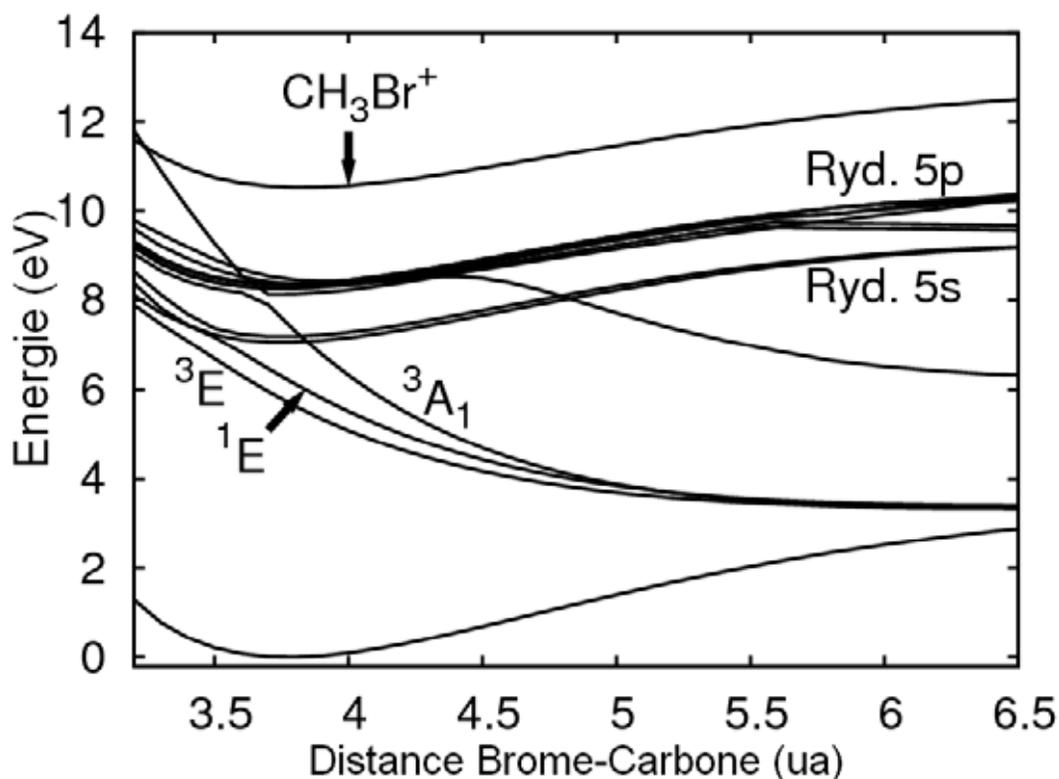


FIGURE 2.14 – Courbes d'énergie potentielle pour les états de valence, Rydberg et paire d'ion, en fonction de la distance méthyle-brome, sans interaction spin-orbite. La géométrie du méthyle est figée dans la position d'équilibre de la molécule. On a rajouté sur cette figure le potentiel de l'état fondamental de l'ion moléculaire CH_3Br^+

On obtient les symétries des états avec spin-orbite en multipliant la symétrie de la partie orbitale avec la symétrie de la partie de spin. Sachant que le singlet a une symétrie A_1 et le triplet une symétrie (A_2, E) [37] :

- l'état 1A_1 va donner un état A_1 ($A_1 * A_1 = A_1$)
- l'état 1E va donner un état E ($A_1 * ^1E = E$)
- l'état 3E va donner des états E, E, A_1 et A_2 ($E * E = E, A_1, A_2, \text{ et } A_2 * E = E$)
- l'état 3A_1 va donner des états E et A_2 ($E * A_1 = E, A_2 * A_1 = A_2$)

On attend donc 12 états de valence avec spin-orbite (les états E comptent double).

Dans la bande valence, l'interaction spin-orbite est plus faible que l'interaction singlet/triplet, on a donc à faire à un couplage LS. Trouver les états avec interaction spin-orbite revient à diagonaliser l'hamiltonien $H = H_{el} + H_{SO}$. La matrice H_{el} est

symétrique avec les énergies électrostatiques des états sans interaction spin-orbite qui tendent asymptotiquement vers une constante que l'on peut prendre égale à zéro. Il reste alors à diagonaliser la matrice H_{SO} .

Considérons les états $\Omega=1$:

Avec la notation $|\Lambda_{CH_3}, \Lambda_{Br}; S, S_z\rangle$:

$$\begin{aligned} |^3E\rangle \rightarrow |1\rangle &= |0, 1; 1, 0\rangle \\ |^1E\rangle \rightarrow |2\rangle &= |0, 1; 0, 0\rangle \\ |^3A_1\rangle \rightarrow |3\rangle &= |0, 0; 1, 1\rangle \end{aligned}$$

Détaillons la combinaison de moments orbitaux :

On forme les orbitales moléculaires à partir des orbitales atomiques du groupement méthyle (hybridées sp_3) et celles du brome. Les combinaisons linéaires des orbitales p_x et p_y donnent les orbitales $|P_1\rangle$ et $|P_{-1}\rangle$ ($\Lambda_{Br} = 1$ et -1), et l'orbitale p_z correspond à $|P_0\rangle$ ($\Lambda_{Br} = 0$). On obtient alors :

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|P_0\rangle + |sp_3\rangle) \\ a_1^* &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|P_0\rangle - |sp_3\rangle) \\ e &= |P_1\rangle \text{ ou } |P_{-1}\rangle \end{aligned}$$

Détaillons la combinaison de spin :

$$\begin{aligned} |S = 1, S_z = 1\rangle &= |\Sigma_{CH_3} = \frac{1}{2}\rangle |\Sigma_{Br} = \frac{1}{2}\rangle \\ |S = 1, S_z = 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|\Sigma_{CH_3} = \frac{1}{2}\rangle |\Sigma_{Br} = -\frac{1}{2}\rangle + |\Sigma_{CH_3} = -\frac{1}{2}\rangle |\Sigma_{Br} = \frac{1}{2}\rangle \right] \\ |S = 1, S_z = -1\rangle &= |\Sigma_{CH_3} = -\frac{1}{2}\rangle |\Sigma_{Br} = -\frac{1}{2}\rangle \\ |S = 0, S_z = 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|\Sigma_{CH_3} = \frac{1}{2}\rangle |\Sigma_{Br} = -\frac{1}{2}\rangle - |\Sigma_{CH_3} = -\frac{1}{2}\rangle |\Sigma_{Br} = \frac{1}{2}\rangle \right] \end{aligned}$$

Appliquons l'hamiltonien, qui n'agit que sur le brome ($\Lambda_{Br}, \Sigma_{Br}$) :

$$H_{SO} = \alpha l_z s_z + \frac{\alpha}{2} l_+ s_- + \frac{\alpha}{2} l_- s_+. \quad (2.1)$$

$$\begin{aligned} H_{SO}|1\rangle &= -\frac{\alpha}{2}|2\rangle + \frac{\alpha}{2}|3\rangle \\ H_{SO}|2\rangle &= -\frac{\alpha}{2}|1\rangle + \frac{\alpha}{2}|3\rangle \\ H_{SO}|3\rangle &= \frac{\alpha}{2}|1\rangle + \frac{\alpha}{2}|2\rangle \end{aligned}$$

La matrice avec spin-orbite est donc :

$$H = H_{el} + H_{SO} \quad (2.2)$$

avec

$$H_{SO} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\alpha}{2} & \frac{\alpha}{2} \\ -\frac{\alpha}{2} & 0 & \frac{\alpha}{2} \\ \frac{\alpha}{2} & \frac{\alpha}{2} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

et

$$H_{el} = \begin{pmatrix} V_{3E} & 0 & 0 \\ 0 & V_{1E} & 0 \\ 0 & 0 & V_{3A_1} \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

Si on diagonalise la matrice spin-orbite, on trouve une racine simple ($\Lambda=-\alpha$), et une racine double ($\Lambda=\frac{\alpha}{2}$), correspondant aux états 3Q_1 ($\Lambda=\frac{\alpha}{2}$), 1Q_1 ($\Lambda=\frac{\alpha}{2}$) et ${}^3\Sigma_1$ ($\Lambda=-\alpha$).

L'écart de structure fine est $\delta = -\frac{3\alpha}{2}$, et donc $\alpha = -2456.3 \text{ cm}^{-1}$.

Considérons maintenant les états $\Omega=0$:

$$|{}^1A_1\rangle \rightarrow |1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\Lambda_{CH_3} = 0, \Lambda_{Br} = 0\rangle \quad (2.5)$$

$$\left[|\Sigma_{CH_3} = \frac{1}{2}, \Sigma_{Br} = -\frac{1}{2}\rangle - |\Sigma_{CH_3} = -\frac{1}{2}, \Sigma_{Br} = \frac{1}{2}\rangle \right]$$

$$|{}^3E\rangle \rightarrow |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1, 1; 1, -1\rangle + |1, -1; 1, 1\rangle]$$

$$|{}^3E\rangle \rightarrow |3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1, 1; 1, -1\rangle - |1, -1; 1, 1\rangle]$$

$$|{}^3A_1\rangle \rightarrow |4\rangle = |1, 0; 1, 0\rangle$$

Après application de l'hamiltonien, la matrice spin-orbite est :

$$H_{SO} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\frac{\alpha}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\alpha}{2} & 0 & \frac{\alpha}{2} \\ -\frac{\alpha}{2} & 0 & -\frac{\alpha}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\alpha}{2} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

On distingue deux blocs, un avec les états $|1\rangle$ et $|3\rangle$, et un avec $|2\rangle$ et $|4\rangle$:

$$H_{SO} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\alpha}{2} \\ -\frac{\alpha}{2} & -\frac{\alpha}{2} \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

La diagonalisation donne deux valeurs propres : $\lambda = \frac{\alpha}{2}$ ou $\lambda = -\alpha$, correspondant aux états 1A_1 ($\lambda = \frac{\alpha}{2}$), ${}^3Q_{0-}$ ($\lambda = \frac{\alpha}{2}$), ${}^3Q_{0+}$ ($\lambda = -\alpha$) et ${}^3\Sigma_0$ ($\lambda = -\alpha$).

Considérons maintenant l'état $\Omega=2$:

Cet état vient du 3E (noté $|1\rangle$).

L'application de l'hamiltonien donne :

$$H_{SO}|1\rangle = \frac{\alpha}{2}|1\rangle \quad (2.8)$$

La valeur propre de cet état est donc $\lambda = \frac{\alpha}{2}$ et correspond à l'état 3Q_2 .

Dans la suite, on utilisera deux types de notations : la notation C_{3v} pour les spin-orbitales ou la notation $C_{\infty v}$ modifiée par Mulliken pour les états Π pour tenir compte du fait que la molécule n'est pas linéaire. Pour la bande de valence, voici le tableau de correspondance entre ces deux notations :

Notation de Mulliken	Notation C_{3v}
3Q_2	E ($\Omega=2$)
3Q_1	1E($\Omega=1$)
${}^3Q_{0+}$	A ₁ ($\Omega=0$)
${}^3Q_{0-}$	1A ₂ ($\Omega=0$)
1Q_1	2E($\Omega=1$)
${}^3\Sigma_1$	3E($\Omega=1$)
${}^3\Sigma_0$	2A ₂ ($\Omega=0$)

Le résultat de cette étude est résumé sur le schéma 2.15, à l'asymptote.

Résultats numériques

La figure 2.16 montre les états de la bande de valence, avec spin-orbite. Le spin-orbite sépare les états de la bande de valence : les états 3Q_1 , ${}^3Q_{0-}$, 3Q_2 , 1Q_1 , et 1A_1 tendent vers CH₃+Br(P_{3/2}), et les états 3E (${}^3\Sigma_1$), 2A₂ et ${}^3Q_{0+}$ vers CH₃+Br(P_{1/2}), comme prévu par le modèle simplifié.

On voit que les états 3E et 2A₂ n'interagissent pas, à cause de leurs Ω différents. A courte distance, la levée de dégénérescence des états montre l'importance de l'interaction singlet/triplet par rapport au spin-orbite.

On peut comparer nos résultats à ceux de l'article [38]. Bien que les résultats obtenus ici soient à géométrie fixée, on a réalisé des calculs avec quelques angles de parapluie différents pour pouvoir comparer. Les auteurs trouvent une structure d'équilibre avec une distance méthyle-brome de 1.975Å et un angle de parapluie de 111.5° au niveau CASSCF, 1.920Å et 110.63° au niveau CASPT2. De notre côté, nous avons une distance méthyle-brome de 1.91Å et un angle de parapluie de 110°. Ils trouvent le croisement entre les états 3Q_0 et 1Q_1 à une distance légèrement inférieure

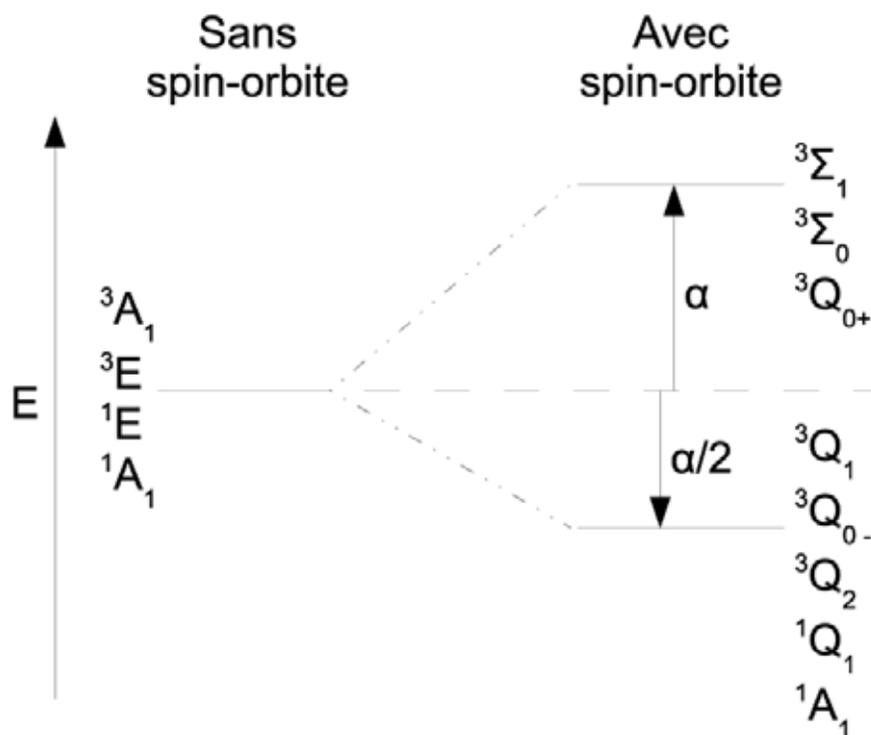


FIGURE 2.15 – Résultat de l'application du spin-orbite sur la bande de valence, à l'asymptote.

à 2.45\AA , dans notre calcul il est à 2.46\AA . L'énergie de leur croisement est proche de 23838 cm^{-1} au dessus du minimum de l'état fondamental, à comparer avec nos 23922 cm^{-1} .

Modèle simplifié pour les bandes de Rydberg

$5s/5p_{a_1}$

Dans ces bandes, l'interaction singlet/triplet est moins importante que l'interaction spin-orbite.

Pour le coeur, nous avons l'électron seul dans une orbitale p_x ou p_y : $L=1$, $l_z=+/-1$, $S=\frac{1}{2}$, $S_z=+/-\frac{1}{2}$.

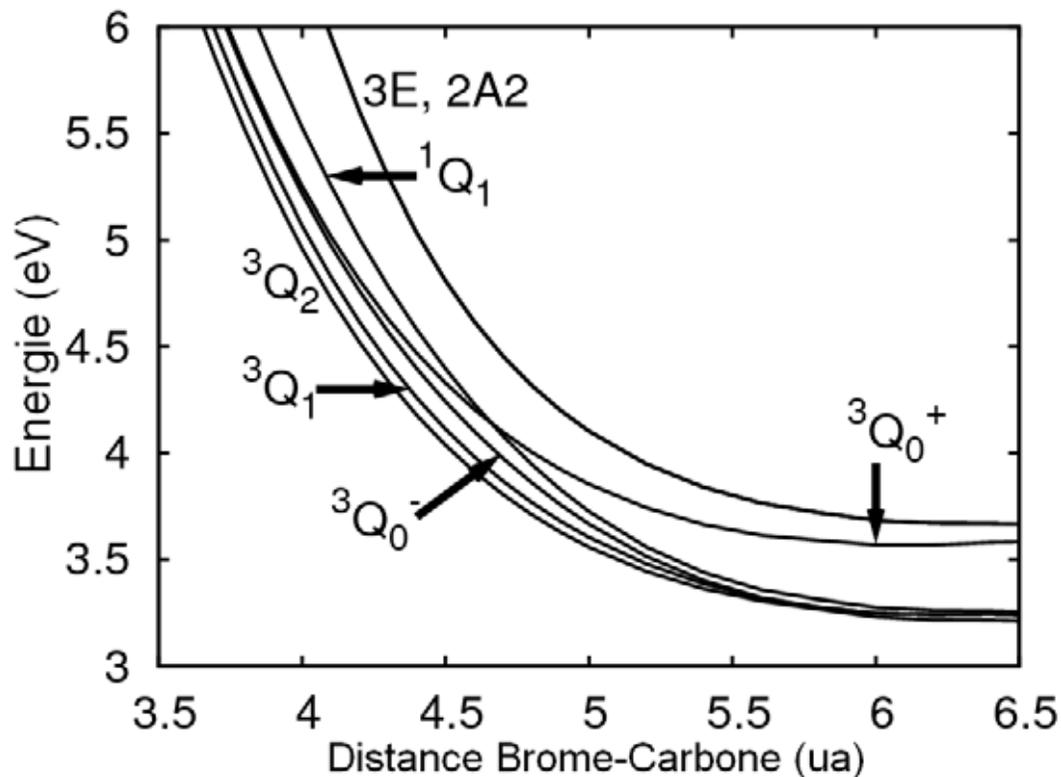


FIGURE 2.16 – Courbes d'énergie potentielle de la bande de valence, en fonction de la distance méthyle-brome, incluant le spin-orbite. La géométrie du fragment méthyle est figée dans la position d'équilibre de la molécule.

Ce qui donne les quatre combinaisons suivantes :

$$\begin{aligned}
 |E, j_z = \frac{3}{2}\rangle &= |1, 1\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \\
 |E, j_z = \frac{1}{2}\rangle &= |1, 1\rangle |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \\
 |E, j_z = -\frac{1}{2}\rangle &= |1, -1\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \\
 |E, j_z = -\frac{3}{2}\rangle &= |1, -1\rangle |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle
 \end{aligned}$$

Pour construire la matrice incluant l'interaction spin-orbite, nous allons appliquer l'hamiltonien

$$H_{SO} = \alpha l_z s_z + \frac{\alpha}{2} l_+ s_- + \frac{\alpha}{2} l_- s_+ \quad (2.9)$$

Comme $|10\rangle$ n'est pas utilisé, les opérateurs l_+s_-/l_-s_+ s'annulent.

$$\begin{aligned}\langle E_{\frac{3}{2}}|H_{SO}|E_{\frac{3}{2}}\rangle &= \langle E_{\frac{3}{2}}|\alpha l_z s_z|E_{\frac{3}{2}}\rangle \\ &= \langle E_{\frac{3}{2}}|\frac{\alpha}{2}|E_{\frac{3}{2}}\rangle \\ &= \frac{\alpha}{2}\end{aligned}$$

$$\langle E_{\frac{1}{2}}|H_{SO}|E_{\frac{1}{2}}\rangle = -\frac{\alpha}{2}$$

$$\langle E_{\frac{3}{2}}|H_{SO}|E_{\frac{1}{2}}\rangle = \langle E_{\frac{1}{2}}|H_{SO}|E_{\frac{3}{2}}\rangle = 0$$

Comme $\alpha < 0$, $E_{\frac{3}{2}}$ est plus stable que $E_{\frac{1}{2}}$, et l'écart entre les deux vaut α . L'écart spin-orbite du bromure de méthyle dans la bande de valence doit être cohérent avec celui de CH_3Br^+ , c'est à dire donner le même α : sachant que $\alpha = 0.319$ eV (connu expérimentalement [9]), $\delta = -\frac{3}{2}\alpha = 0.478$ eV, ce qui est cohérent avec l'écart spin-orbite de CH_3Br (0.457 eV).

On couple avec le deuxième électron, $l_z=0$, $s=\frac{1}{2}$, $s_z=\pm\frac{1}{2}$ (les $\Omega=-2,-1$ sont dégénérés avec $\Omega=2,1$, on ne les écrit donc pas) :

$$\begin{aligned}|E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 2\rangle &= |E_{\frac{3}{2}}\rangle|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \\ |E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 1\rangle &= |E_{\frac{3}{2}}\rangle|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \\ |E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 1\rangle &= |E_{\frac{1}{2}}\rangle|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \\ |E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 0\rangle &= |E_{\frac{1}{2}}\rangle|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \\ |E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 0\rangle &= |E_{-\frac{1}{2}}\rangle|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle\end{aligned}$$

La base des triplets et singlets va diagonaliser cette intégrale d'échange. On combine donc les spins, et on note T les triplets ($S=1$) et S les singlets ($S=0$).

$$|T, 1\rangle = |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \quad (2.10)$$

On applique l'opérateur de descente :

$$|T, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \right] \quad (2.11)$$

$$|T, -1\rangle = |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \quad (2.12)$$

L'état singlet est orthonormal à l'état triplet ($m_s=0$) :

$$|S, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle - \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right] \quad (2.13)$$

Le couplage donne donc :

$$\begin{aligned} |E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 2\rangle &= |1, 1\rangle |T, 1\rangle \\ |E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 1\rangle &= |1, 1\rangle \frac{1}{\sqrt{2}} (|T, 0\rangle + |S, 0\rangle) \\ |E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 1\rangle &= |1, 1\rangle \frac{1}{\sqrt{2}} (|T, 0\rangle - |S, 0\rangle) \\ |E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 0\rangle &= |1, 1\rangle |T, -1\rangle \\ |E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 0\rangle &= |1, -1\rangle |T, 1\rangle \end{aligned}$$

Considérons les états $\Omega = 1$:

En notant $\langle T|H_{el}|T\rangle = V_T$ et $\langle S|H_{el}|S\rangle = V_S$, on trouve :

$$\begin{aligned} \langle E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 1 | H_{el} | E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 1 \rangle &= \frac{V_T + V_S}{2} \\ \langle E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 1 | H_{el} | E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 1 \rangle &= \frac{V_T + V_S}{2} \\ \langle E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 1 | H_{el} | E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 1 \rangle &= \frac{V_T - V_S}{2} \end{aligned}$$

On doit donc diagonaliser :

$$H = H_{SO} + H_{el} = \begin{pmatrix} \frac{\alpha}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\alpha}{2} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{V_T + V_S}{2} & \frac{V_T - V_S}{2} \\ \frac{V_T - V_S}{2} & \frac{V_T + V_S}{2} \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

En posant $V = \frac{V_T + V_S}{2}$ et $K = \frac{V_T - V_S}{2}$, on trouve les valeurs propres $\lambda = V \pm \sqrt{\frac{\alpha^2}{4} + K^2}$ (on retrouve les résultats de l'article [9]).

Considérons les états $\Omega = 0$:

$$\begin{aligned} \langle E_{-\frac{1}{2}}, \Omega = 0 | H_{el} | E_{-\frac{1}{2}}, \Omega = 0 \rangle &= V_T \\ \langle E_{-\frac{1}{2}}, \Omega = 0 | H_{el} | E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 0 \rangle &= 0 \\ \langle E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 0 | H_{el} | E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 0 \rangle &= V_T \end{aligned}$$

Les valeurs propres de l'hamiltonien H sont donc $V_T - \frac{\alpha}{2}$ (racine double).

Considérons l'état $\Omega = 2$:

$$\langle E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 2 | H_{el} | E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 2 \rangle = V_T$$

La valeur propre de H est donc $V_T + \frac{\alpha}{2}$.

Ordre relatif des états $|E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 2\rangle$ et $|E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 1\rangle$:

α et K sont négatifs.

$$|E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 2\rangle - |E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 1\rangle = (V_T + \frac{\alpha}{2}) - (V - \sqrt{\frac{\alpha^2}{4} + K^2}) \quad (2.15)$$

$$= -(\|K\| + \frac{\|\alpha\|}{2}) + \sqrt{\frac{\alpha^2}{4} + K^2} < 0 \quad (2.16)$$

On en déduit $|E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 2\rangle < |E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 1\rangle$.

Ordre relatif des états $|E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 0\rangle$ et $|E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 1\rangle$:

On procède de la même façon que précédemment :

$$|E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 0\rangle - |E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 1\rangle = (V_T - \frac{\alpha}{2}) - (V + \sqrt{\frac{\alpha^2}{4} + K^2}) \quad (2.17)$$

$$= -(\|K\| + \frac{\|\alpha\|}{2}) - \sqrt{\frac{\alpha^2}{4} + K^2} < 0 \quad (2.18)$$

On en déduit $|E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 0\rangle < |E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 1\rangle$.

La figure 2.17 schématise ce calcul, à l'asymptote.

5p_e

De nouveau, l'interaction spin-orbite est plus importante que l'interaction singlet/triplet.

L'électron à coupler est de type : $l=1, l_z=\pm 1, s=\frac{1}{2}$ et $s_z = \pm \frac{1}{2}, J_z = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$:

$$\begin{aligned} |E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 3\rangle &= |1, 1\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle |1, 1\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \\ |E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 2\rangle &= |1, 1\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle |1, 1\rangle |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \\ |E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 1\rangle &= |1, 1\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle |1, -1\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \\ |E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 0'\rangle &= |1, 1\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle |1, -1\rangle |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \\ |E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 0''\rangle &= |1, -1\rangle |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle |1, 1\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \end{aligned}$$

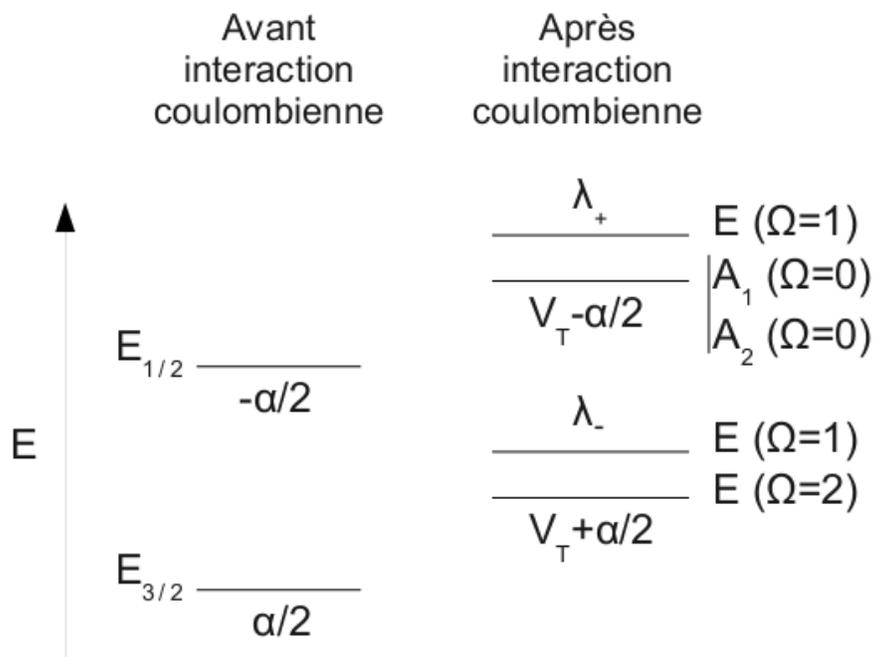


FIGURE 2.17 – Résultat de l'application de l'interaction coulombienne sur les bandes 5s ou 5p_{a1}, à l'asymptote.

$$\begin{aligned}
 |E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 2\rangle &= |1, 1\rangle |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle |1, 1\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \\
 |E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 1\rangle &= |1, 1\rangle |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle |1, 1\rangle |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \\
 |E_{-\frac{1}{2}}, \Omega = 1\rangle &= |1, -1\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle |1, 1\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \\
 |E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 0'\rangle &= |1, 1\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle |1, -1\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \\
 |E_{-\frac{1}{2}}, \Omega = 0''\rangle &= |1, -1\rangle |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle |1, 1\rangle |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle
 \end{aligned}$$

Considérons l'état $\Omega = 3$:

Dans la base triplet/singlet, on trouve :

$$|E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 3\rangle = |1, 1\rangle |1, 1\rangle |T, 1\rangle$$

Le couplage donne donc :

$$\langle E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 3 | H_{el} | E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 3 \rangle = V_T$$

La valeur propre de H est donc $V_T + \frac{\alpha}{2}$.

Considérons les états $\Omega = 2$:

Dans la base triplet/singlet, on trouve :

$$\begin{aligned} |E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 2\rangle &= |1, 1\rangle |1, 1\rangle \frac{1}{\sqrt{2}} (|T, 0\rangle + |S, 0\rangle) \\ |E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 2\rangle &= |1, 1\rangle |1, 1\rangle \frac{1}{\sqrt{2}} (|T, 0\rangle - |S, 0\rangle) \end{aligned}$$

Les éléments de la matrice H_{el} sont :

$$\begin{aligned} \langle E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 2 | H_{el} | E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 2 \rangle &= \frac{V_T + V_S}{2} \\ \langle E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 2 | H_{el} | E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 2 \rangle &= \frac{V_T - V_S}{2} \\ \langle E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 2 | H_{el} | E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 2 \rangle &= \frac{V_T + V_S}{2} \end{aligned}$$

On retrouve la même matrice à diagonaliser que dans la bande $5s/5p_{a_1}$, les valeurs propres sont donc $\lambda = V \pm \sqrt{\frac{\alpha^2}{4} + K^2}$.

Considérons les états $\Omega = 1$:

Dans la base triplet/singlet, on trouve :

$$\begin{aligned} |E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 1\rangle &= |1, 1\rangle |1, -1\rangle |T, 1\rangle \\ |E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 1\rangle &= |1, 1\rangle |1, 1\rangle |T, -1\rangle \\ |E_{-\frac{1}{2}}, \Omega = 1\rangle &= |1, -1\rangle |1, 1\rangle |T, 1\rangle \end{aligned}$$

La matrice H_{el} est diagonale, avec V_T en élément diagonal. Les valeurs propres de H sont donc $V_t + \frac{\alpha}{2}$ (racine simple) et $V_t - \frac{\alpha}{2}$ (racine double).

Considérons les états $\Omega = 0$:

Dans la base triplet/singlet, on trouve :

$$\begin{aligned}
 |E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 0\rangle &= |1, 1\rangle|1, 1\rangle \frac{-1}{\sqrt{2}}(|T, 0\rangle + |S, 0\rangle) \\
 |E_{-\frac{3}{2}}, \Omega = 0\rangle &= |1, 1\rangle|1, -1\rangle \frac{1}{\sqrt{2}}(|T, 0\rangle - |S, 0\rangle) \\
 |E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 0\rangle &= |1, 1\rangle|1, -1\rangle \frac{1}{\sqrt{2}}(|T, 0\rangle + |S, 0\rangle) \\
 |E_{-\frac{1}{2}}, \Omega = 0\rangle &= |1, 1\rangle|1, 1\rangle \frac{-1}{\sqrt{2}}(|T, 0\rangle - |S, 0\rangle)
 \end{aligned}$$

On construit la matrice H_{el} :

$$H_{el} = \begin{pmatrix} \frac{V_T+V_S}{2} & 0 & \frac{V_T-V_S}{2} & 0 \\ 0 & \frac{V_T+V_S}{2} & 0 & \frac{V_T-V_S}{2} \\ \frac{V_T-V_S}{2} & 0 & \frac{V_T+V_S}{2} & 0 \\ 0 & \frac{V_T-V_S}{2} & 0 & \frac{V_T+V_S}{2} \end{pmatrix}$$

On voit deux sous-matrices déjà diagonalisées pour la bande $5s/5p_{a_1}$: les valeurs propres sont $\lambda = V \pm \sqrt{\frac{\alpha^2}{4} + K^2}$ (racines doubles).

D'après le calcul d'ordre relatif des états fait pour les bandes $5s/5p_{a_1}$, on déduit :

$$\begin{aligned}
 |E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 3\rangle, |E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 1\rangle &< |E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 2\rangle |E_{\frac{3}{2}}, \Omega = 0\rangle \\
 |E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 1\rangle, |E_{-\frac{1}{2}}, \Omega = 1\rangle &< |E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 2\rangle |E_{\frac{1}{2}}, \Omega = 0\rangle
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

La figure 2.18 schématise ces calculs, à l'asymptote.

Résultats numériques

La prise en compte de l'interaction spin-orbite donne un ensemble de courbes plus complexe, montré par la figure 2.19, dû à une levée de dégénérescence dans chaque bande.

Dans les bandes de Rydberg, l'interaction spin-orbite devient dominante, car l'interaction électrostatique diminue à cause des orbitales de Rydberg, plus diffuses que celle de valence. Elle est importante dans le coeur ionique CH₃Br⁺, et donne des états ${}^2E_{\frac{3}{2}}$ et ${}^2E_{\frac{1}{2}}$, séparés de 0.32 eV [39], ce qui correspond approximativement aux deux tiers de l'écart spin-orbite de CH₃Br. L'interaction électrostatique lève légèrement la dégénérescence entre les deux groupes $E_{\frac{3}{2}}$ et $E_{\frac{1}{2}}$.

Sur la figure Fig. 2.20, on peut voir que chaque bande de Rydberg est structurée en deux groupes d'états séparés d'un gap d'énergie environ égal à l'écart spin-orbite

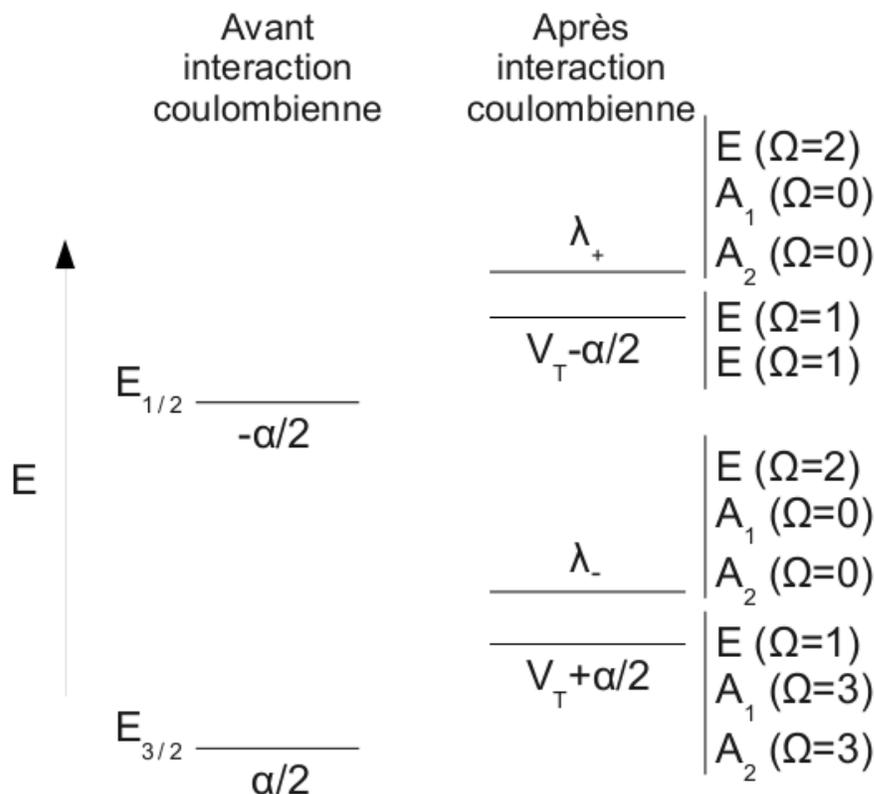


FIGURE 2.18 – Résultat de l'application de l'interaction coulombienne sur la bande $5p_e$, à l'asymptote.

de CH_3Br^+ . L'ordre des états dans chaque groupe dépend de leurs caractères singlet ou triplet.

Par exemple, le groupe $E_{\frac{3}{2}}$ des bandes Rydberg $5s$ et $5p_{a_1}$ se compose de deux états $E(\Omega=2)$ et $1E(\Omega=1)$. L'état $E(\Omega=2)$ est quasiment un pur triplet, et est donc plus bas en énergie que l'état $1E(\Omega=1)$.

De la même façon, dans le groupe $E_{\frac{1}{2}}$, les états $A_1(\Omega=0)$ et $A_2(\Omega=0)$ sont quasiment des purs triplets, et sont donc plus bas en énergie que l'état $2E(\Omega=1)$. Ceci est conforté par le modèle simplifié de la partie précédente.

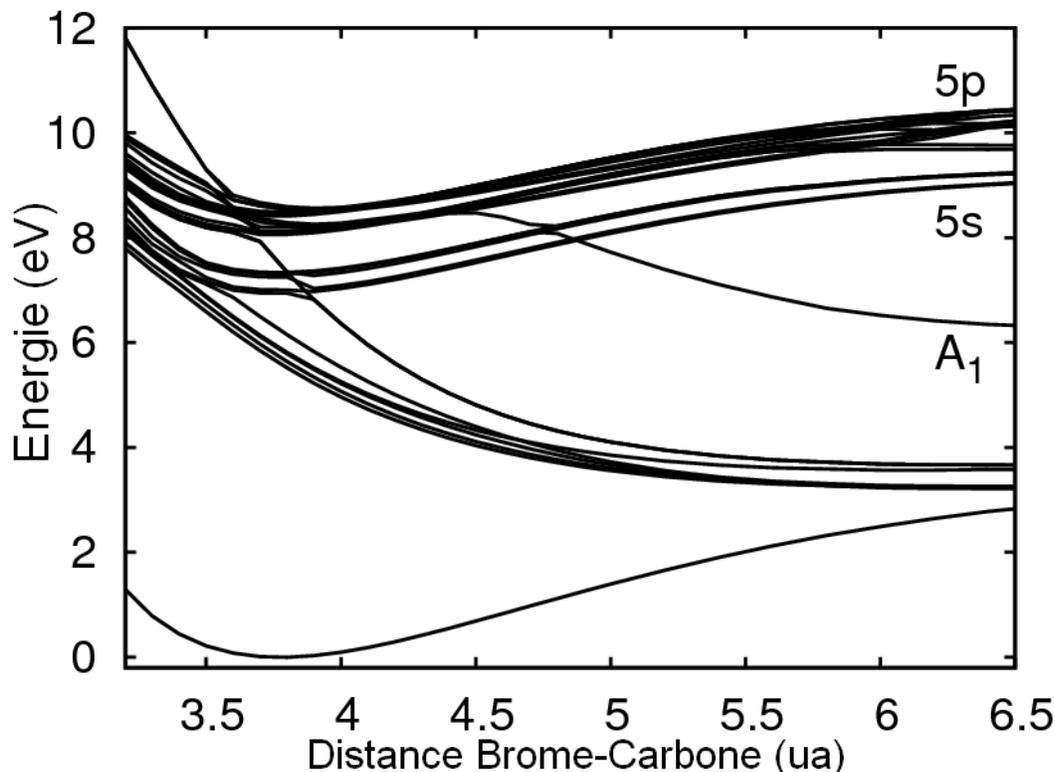


FIGURE 2.19 – Courbes d'énergie potentielle pour les états de valence et de Rydberg, en fonction de la distance méthyle-brome, incluant l'effet de spin-orbite. La géométrie du fragment méthyle est figée dans la position d'équilibre de la molécule.

2.5.3 L'état paire d'ion

A courte distance, l'état excité 1A_1 correspond à un état de la bande de Rydberg $5p_e$, qui donne un premier minimum aux environs de 3.6 ua. Il se transforme en l'état de valence 1A_1 quand la distance brome-méthyle augmente, produisant un potentiel avec une pente négative entre 5 et 6 ua. Après 7 ua, le potentiel avec une pente positive correspond à un état paire d'ion $CH_3^+ - Br^-$. La transition entre l'état de valence et l'état paire d'ion génère un minimum proche de 6.5 ua.

Les produits de cet état ont été observés expérimentalement par excitation UV de CH₃Br à 118.27 nm (10.5 eV) [18, 19] et dans une gamme s'étendant entre 121.4 et 122.7 nm (10.1-10.2 eV) [20]. Ceci correspond à 0.05 eV en dessous de l'énergie d'ionisation de la molécule, et quasiment 1 eV au dessus du seuil de formation de la paire d'ion $CH_3^+ + Br^-$ [18]. La gamme s'étendant entre 127 et 132.1 nm (9.39-9.76 eV) [40] a également été expérimentalement étudiée. L'imagerie des ions indique que les fragments ioniques ont une anisotropie à dominante parallèle. Notre étude

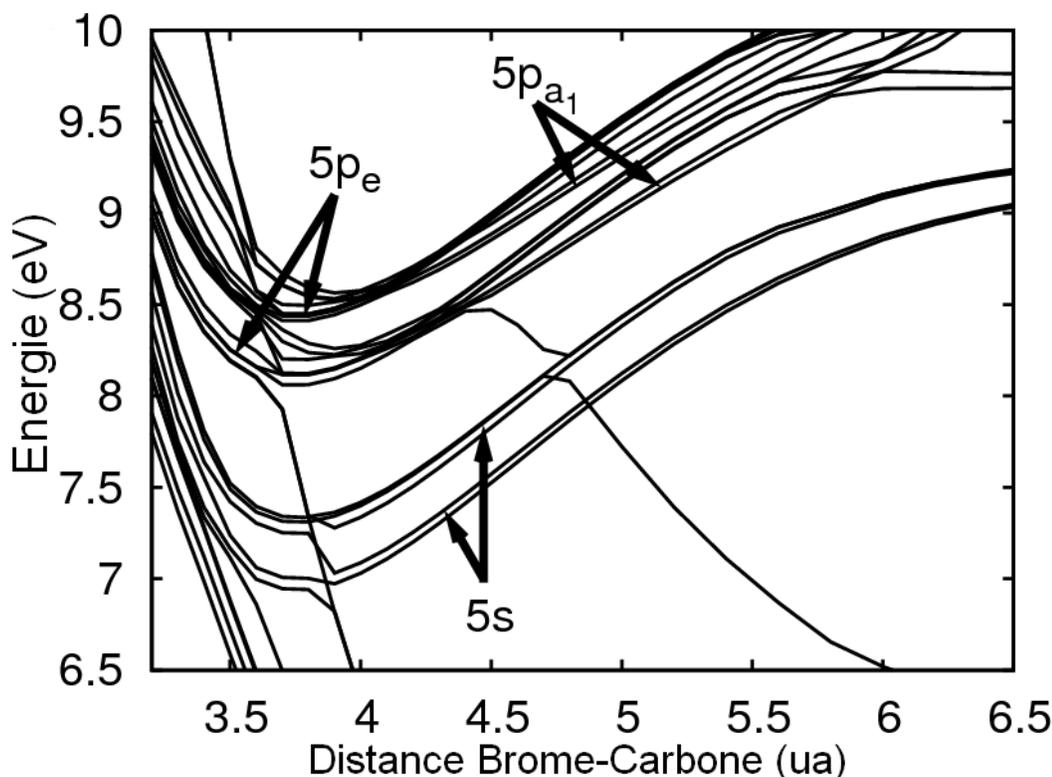


FIGURE 2.20 – Courbes d'énergie potentielle des bandes de Rydberg, en fonction de la distance méthyle-brome, incluant le spin-orbite. La géométrie du fragment méthyle est figée dans la position d'équilibre de la molécule.

apporte des clarifications sur les mécanismes de dissociation et montre que l'état $1A_1(\Omega=0)$ provenant de la bande $5p_e$ joue un rôle clé dans cette dissociation. La figure Fig. 2.24 montre en effet que cet état a un très fort moment dipolaire quand il a un caractère de valence $1A_1$ dominant pour les distances supérieures à 4 ua. L'état correspondant est répulsif. Quand la distance diminue, l'état adiabatique acquiert un caractère Rydberg, et un faible moment de transition à cause des croisements évités avec la bande $5p$. Ceci signifie qu'un état de plus haute énergie (non calculé) émerge au dessus de la bande $5p$, avec un fort caractère de valence $1A_1$, un fort moment de transition, et un potentiel répulsif. On peut prolonger diabatiquement ce potentiel à travers plusieurs bandes de Rydberg. Cet état est responsable du fond dans les spectres d'absorption de photon et de fragment ionique. Il correspond à une absorption parallèle et explique donc l'importante anisotropie parallèle observée dans les photofragments si l'absorption suivant la dynamique de dissociation est suffisamment rapide.

En parallèle de ce mécanisme direct, un mécanisme en deux temps génère les

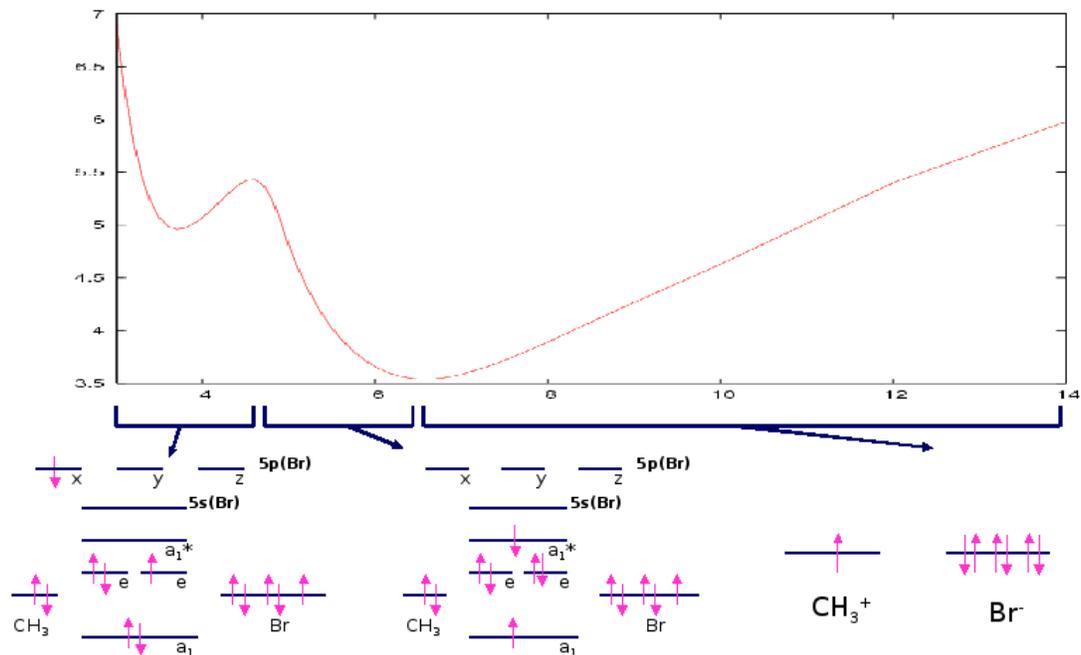


FIGURE 2.21 – Courbe de potentiel de l'état excité 1A_1 .

structures du spectre. Dans toutes les bandes de Rydberg, exceptées les ns, on trouve des états de symétrie A_1 qui peuvent être peuplés significativement par une absorption parallèle. Les croisements évités entre ces états de Rydberg A_1 et celui répulsif à caractère de valence génèrent une barrière de potentiel, à travers laquelle un effet tunnel, suivi d'une transition d'un état de Rydberg vers l'état de valence peut survenir. A grande distance, l'état de valence devient un état paire d'ions, et donne les produits ioniques finaux.

L'état paire d'ions a été observé indirectement à travers les distributions produit d'ions. Dans le cas de HBr , une observation plus directe de l'état paire d'ions (noté $V^1\Sigma^+$) a été possible d'au moins trois façons différentes. Une première manière a été par spectre de fluorescence qui suit l'absorption d'une radiation synchrotron UV [41]. Les états liés vibrationnels paire d'ions correspondent à de très grandes distances interatomiques, où les facteurs Franck-Condon avec l'état fondamental sont défavorables, et la population directe des états paire d'ions est improbable. Les états de Rydberg sont plutôt peuplés par absorption UV, suivi d'un effet tunnel à travers la barrière qui sépare les états Rydberg des puits de l'état paire d'ions dans le potentiel $^1\Sigma^+$. La fluorescence a ensuite lieu depuis le puits de potentiel du paire d'ion.

L'évolution de l'état de Rydberg vers l'état paire d'ions a été étudiée en temps réel par une expérience pompe-sonde [42], ce qui constitue une seconde caractérisa-

tion de cet état dans HBr. La pompe peuple l'état de Rydberg, et la sonde enregistre le dépeuplement de cet état dû à l'interaction Rydberg-paire d'ions. La durée de vie de cet état de Rydberg est de l'ordre de 10 ps.

La troisième caractérisation a été obtenue à partir d'une analyse détaillée des perturbations rotationnelles et vibrationnelles dans les spectres REMPI (Resonance Enhanced Multiphoton Ionization), induites par l'interaction entre les composantes Rydberg et paire d'ion [43, 44]. Il est probable que ce type de caractérisation directe de l'état paire d'ion pourrait être réalisé pour le système CH_3Br .

2.6 Les moments dipolaires

Il y a des interactions importantes entre les bandes : les potentiels de la bande de valence ^1E et ^3E génèrent des croisements évités avec les potentiels de même symétrie de la bande de Rydberg $5s$ aux environs de $3.5 a_0$. De la même façon, les potentiels de la bande $5p_{a_1}$ sont plus hauts en énergie à courte distance et leurs minima sont à plus grande distance comparés aux potentiels de la bande $5p_e$. Cela crée donc des croisements évités entre les états de même symétrie de ces deux bandes. Ces interactions sont clairement visibles sur la donnée la plus sensible de nos calculs : le moment dipolaire.

2.6.1 Sans interaction spin-orbite

Modèle simplifié

Pour déterminer les états qui vont avoir un moment dipolaire de transition non nul avec l'état fondamental, on applique deux règles de sélection :

- *sélection par le spin* : l'état fondamental est singlet, il ne peut donc y avoir de moments de transition que vers des états singlets : ^1E ou ^1A .
- *sélection par symétrie* : le moment de transition parallèle correspond à une symétrie A_1 , et le perpendiculaire à une E . Les états pouvant avoir un moment de transition parallèle avec le fondamental seront donc de symétrie A_1 ($\text{A}_1 * \text{A}_1$), et ceux pouvant avoir une transition perpendiculaire seront de symétrie E ($\text{A}_1 * \text{E}$).

Finalement, les moments parallèles de transitions non nuls seront vers les états $^1\text{A}_1$, les perpendiculaires vers les états ^1E .

Résultats numériques

Comme vu précédemment, les moments de transition perpendiculaire sont non nuls entre le fondamental 1A_1 et les états excités de symétrie 1E uniquement. On en a calculé quatre, mais seulement trois d'entre eux (un dans la bande de valence, un dans la bande $5s$ et un dans la bande $5p_{a_1}$) ont un moment dipolaire significatif. Ceci s'explique par le caractère Π dominant dans ces trois états, contrairement au quatrième (l'état 1E de la bande $5p_e$) qui est approximativement un état Δ . La chute brutale du moment dipolaire de l'état 1E de la bande $5p_{a_1}$ et l'ascension correspondante de l'état 1E de la bande $5p_e$ sont dues à un croisement évité entre ces deux bandes.

Les croisements évités entre les états de Valence 1E et 3E et la bande de Rydberg $5s$ se traduisent de la même façon sur le moment dipolaire.

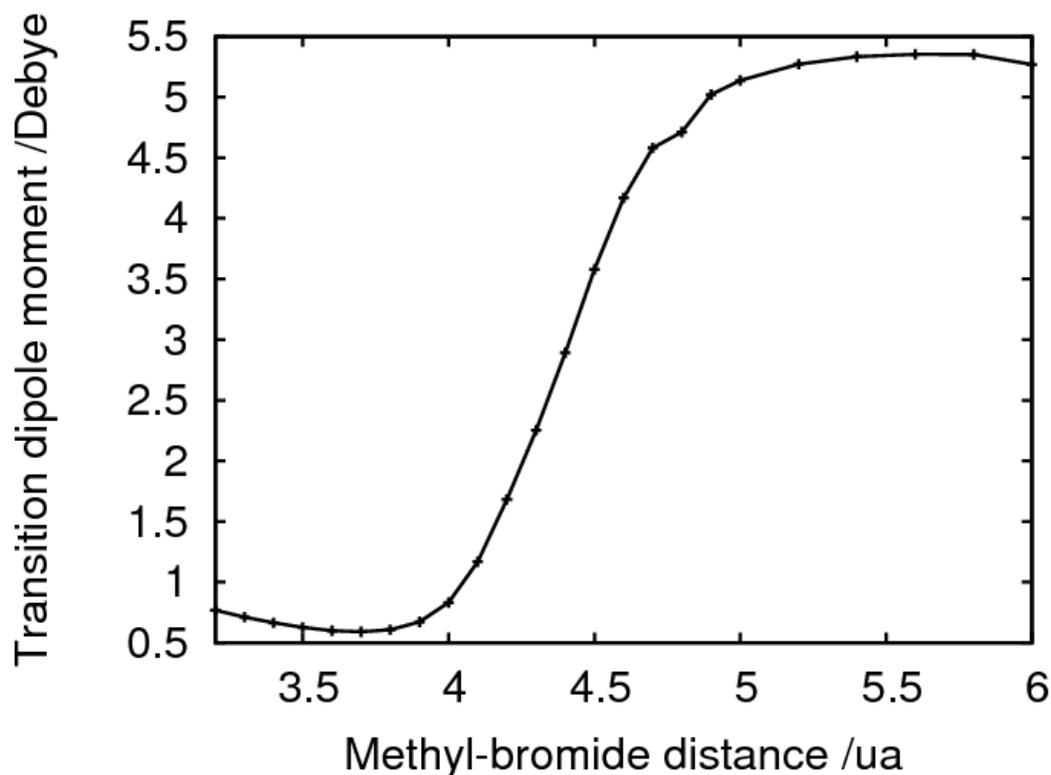


FIGURE 2.22 – Moment de transition parallèle dipolaire électrique entre l'état fondamental et l'état excité 1A_1 , en fonction de la distance méthyle-brome, sans considération de l'effet spin-orbite.

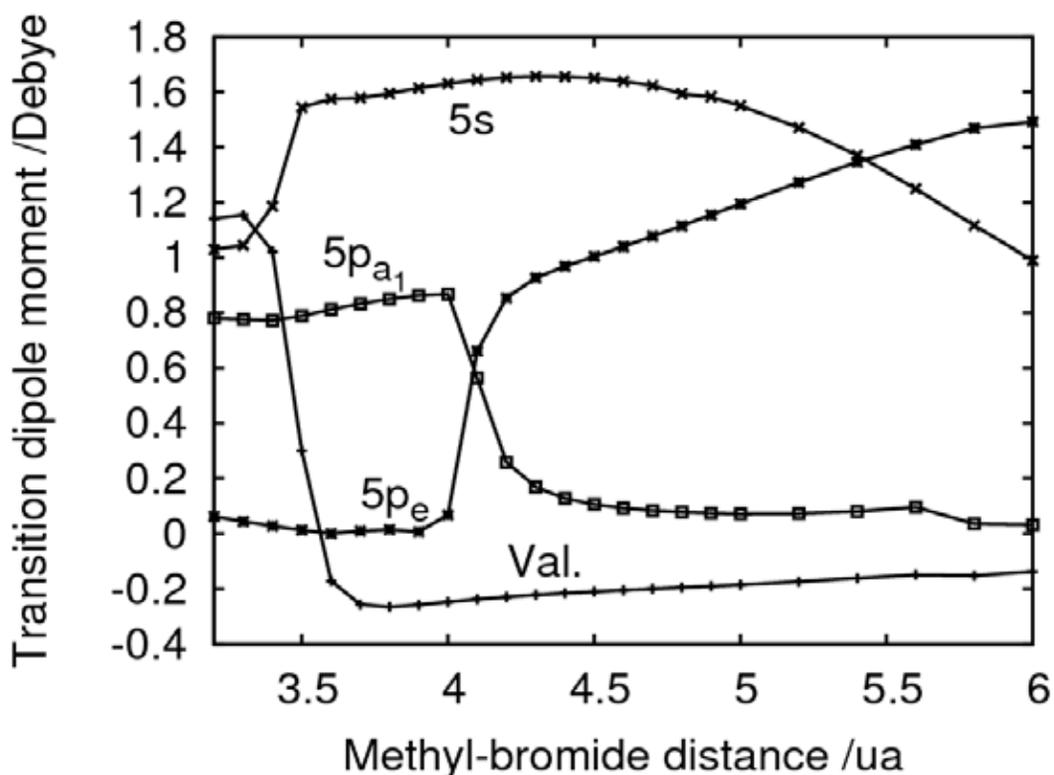


FIGURE 2.23 – Moments de transition perpendiculaire dipolaire électrique entre l'état fondamental et les états excités indiqués par le label de chaque courbe, en fonction de la distance méthyle-brome, sans considération de l'effet spin-orbite.

2.6.2 Avec interaction spin-orbite

Modèle simplifié

Tout comme sans spin-orbite, les règles de sélection par symétrie et par spin s'appliquent. Il faut considérer cette fois-ci la spin-orbitale, qui doit avoir une symétrie (spin + orbitale) A_1 ou E , et un caractère singlet fort.

Bande de valence :

- E ($\Omega=2$) : $\Delta\Omega=2$, pas de moment dipolaire.
- $1E$ ($\Omega=1$) : symétrie E et $\Delta\Omega=1$, moment dipolaire perpendiculaire possible.
- A_1 ($\Omega=0$) : symétrie A_1 et $\Delta\Omega=0$, moment dipolaire parallèle possible.
- $1A_2$ ($\Omega=0$) : symétrie A_2 , pas de moment dipolaire.
- $2E$ ($\Omega=1$) : symétrie E et $\Delta\Omega=1$, moment dipolaire perpendiculaire possible.
- $3E$ ($\Omega=1$) : symétrie E et $\Delta\Omega=1$, moment dipolaire perpendiculaire possible.
- $2A_2$ ($\Omega=0$) : symétrie A_2 , pas de moment dipolaire.

Reprenons les états avec moment de transition perpendiculaire possible. L'hamiltonien à diagonaliser est la somme de l'hamiltonien électronique et de l'hamiltonien spin-orbite :

$$H = H_{el} + H_{SO} = \begin{pmatrix} V_{3E} & 0 & 0 \\ 0 & V_{1E} & 0 \\ 0 & 0 & V_{3A_1} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\alpha}{2} & \frac{\alpha}{2} \\ -\frac{\alpha}{2} & 0 & \frac{\alpha}{2} \\ \frac{\alpha}{2} & \frac{\alpha}{2} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

L'état 3A_1 est plus éloigné en énergie, $3E$ garde donc un caractère triplet fort, son moment de transition dipolaire sera donc quasi nul. Par contre, les états 3E et 1E sont proches, le mélange entre eux est donc important et les états résultants ($1E$ et $2E$) ont une partie non négligeable de singlet, on s'attend donc à ce qu'ils aient un moment dipolaire de transition non nul avec l'état fondamental.

Bande de Rydberg $5s/5p_{a_1}$:

- E ($\Omega=2$) : $\Delta\Omega=2$, pas de moment dipolaire.
- $1E$ ($\Omega=1$) : symétrie E et $\Delta\Omega=1$, moment dipolaire perpendiculaire possible.
- A_1 ($\Omega=0$) : symétrie A_1 et $\Delta\Omega=0$, moment dipolaire parallèle possible.
- $1A_2$ ($\Omega=0$) : symétrie A_2 , pas de moment dipolaire.
- $2E$ ($\Omega=1$) : symétrie E et $\Delta\Omega=1$, moment dipolaire perpendiculaire possible.

Reprenons les états avec moment de transition possible. On a déjà développé ces états sur la base de triplet et de singlet dans la partie 2.5.2 (modèle simplifié pour les bandes de Rydberg). Les états $1E$ et $2E$ sont des mélanges de triplet et de singlet, il peut donc y avoir un moment de transition avec l'état fondamental non nul. L'état A_1 est un triplet pur, il n'aura donc pas de moment de transition avec le fondamental.

Bande de Rydberg $5p_e$:

- $E_{3/2}, A_1$ ($\Omega=3$) : $\Delta\Omega=3$, pas de moment dipolaire.
- $E_{3/2}, A_2$ ($\Omega=3$) : symétrie A_2 et $\Delta\Omega=3$, pas de moment dipolaire.
- $E_{3/2}, 1E$ ($\Omega=1$) : symétrie E et $\Delta\Omega=1$, moment dipolaire perpendiculaire possible.
- $E_{3/2}, 1E$ ($\Omega=2$) : $\Delta\Omega=2$, pas de moment dipolaire.
- $E_{3/2}, 1A_1$ ($\Omega=0$) : symétrie A_1 et $\Delta\Omega=0$, moment dipolaire parallèle possible.
- $E_{3/2}, 1A_2$ ($\Omega=0$) : symétrie A_2 , pas de moment dipolaire.
- $E_{1/2}, 2E$ ($\Omega=1$) : symétrie E et $\Delta\Omega=1$, moment dipolaire perpendiculaire possible.
- $E_{1/2}, 3E$ ($\Omega=1$) : symétrie E et $\Delta\Omega=1$, moment dipolaire perpendiculaire possible.
- $E_{1/2}, 2E$ ($\Omega=2$) : $\Delta\Omega=2$, pas de moment dipolaire.
- $E_{1/2}, 2A_1$ ($\Omega=0$) : symétrie A_1 et $\Delta\Omega=0$, moment dipolaire parallèle possible.

- $E_{1/2}, 2A_2$ ($\Omega=0$) : symétrie A_2 , pas de moment dipolaire.

Reprenons les états avec moment de transition possible. Ces états ont déjà été développés sur la base de triplet et de singlet dans la partie 2.5.2 (modèle simplifié pour les bandes de Rydberg). Les états $1E$, $2E$ et $3E$ sont des triplets purs, ils n'auront donc pas de moment de transition avec l'état fondamental. Les états $1A_1$ et $2A_1$ sont des mélanges de triplet et de singlet, il peut donc y avoir un moment de transition avec l'état fondamental non nul.

Les résultats des modèles simplifiés précédemment vus sont résumés dans le tableau 2.7.

Résultats numériques

Cette dominance de l'interaction d'échange est aussi visible dans les moments de transition montrés sur la Fig. 2.24. Les transitions dipolaires perpendiculaires depuis l'état fondamental ne sont possibles que vers les états E , et ne sont significatifs que vers ceux correspondants à un $\Omega=1$. Cependant, à cause d'un faible mélange, le moment de transition vers l'état 3Q_1 est plus petit que vers l'état 1Q_1 .

Les deux moments chutent brutalement aux alentours de 3.5 ua, à cause d'une interaction valence- Rydberg.

Quand la distance méthyle-brome augmente, l'interaction spin-orbite couple les deux états de symétrie A_1 ($\Omega=0$), à savoir le fondamental et le 3Q_0 . La transition vers le 3Q_0 est maximum à grande distance (6 ua), où le mélange est fort et le moment permanent important.

L'état 3A_1 donne deux états avec interaction spin-orbite : le $3E$ ($\Omega=1$) et le $2A_2$ ($\Omega=0$). L'état $3E$ ($\Omega=1$) a une transition dipolaire non nulle mais faible vers l'état fondamental, car il n'est pas couplé significativement aux deux autres états E ($\Omega=1$).

Les moments de transition dipolaire non négligeables avec l'état fondamental dans chaque bande sont montrés sur la figure Fig. 2.24. Les états avec interaction spin-orbite ayant un moment de transition dipolaire significatif sont ceux qui ont une composante singlet importante. Comme les états avec interaction spin-orbite ayant une forte composante singlet sont plus hauts en énergie que les états quasiment triplets purs, les états ayant un moment de transition significatif appartiennent à la partie de plus haute énergie des groupes $E_{\frac{3}{2}}$ et $E_{\frac{1}{2}}$ de chaque bande.

Dans les bandes $5s$ et $5p_{a_1}$, cela correspond à une paire d'états E ($\Omega=1$) avec des transitions perpendiculaires.

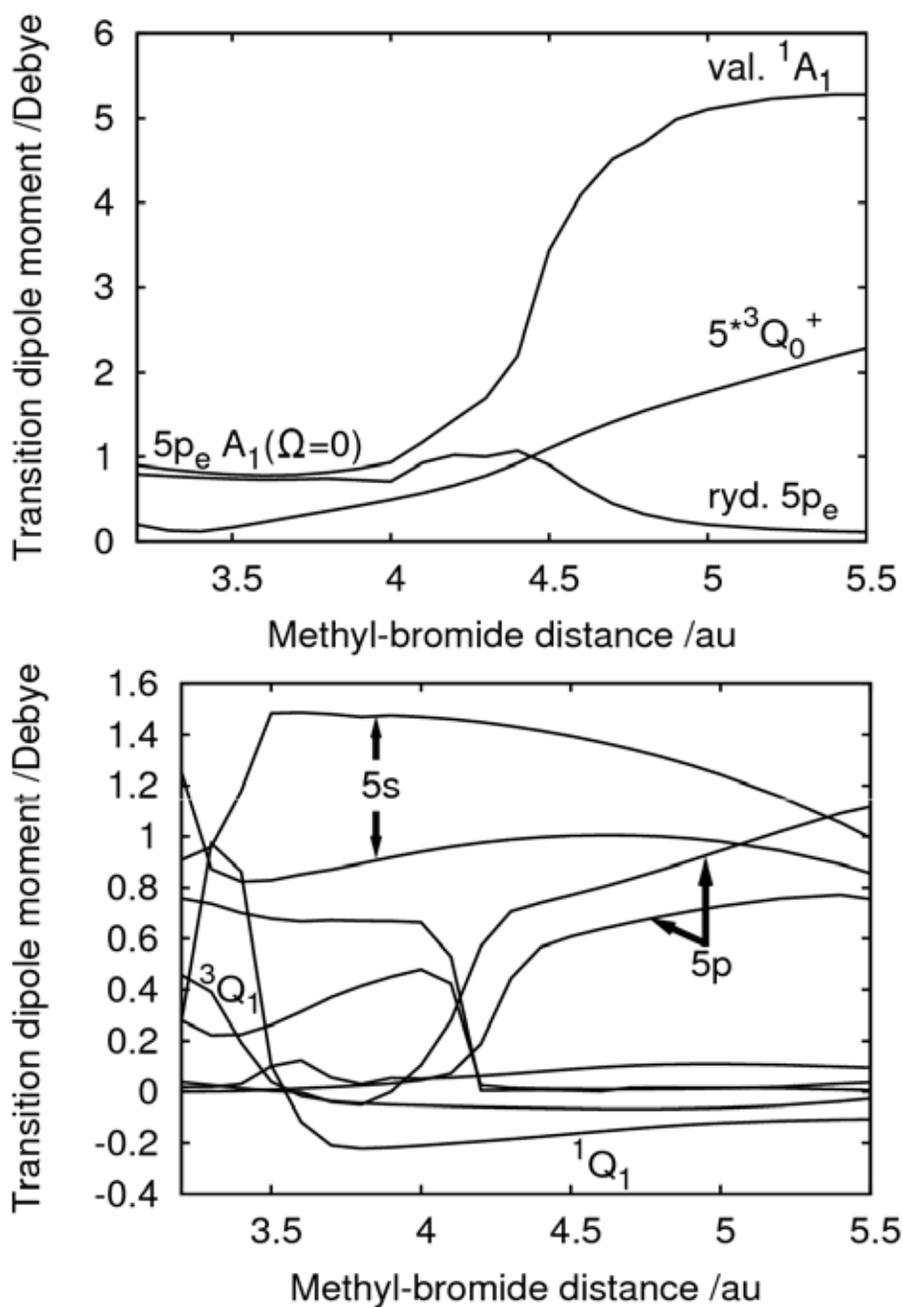


FIGURE 2.24 – Moments de transition dipolaire électrique entre l'état fondamental et les états excités indiqués par leur label sur chaque courbe, en fonction de la distance méthyle-brome, incluant l'interaction spin-orbite. La géométrie du fragment méthyle est figée dans la position d'équilibre de la molécule.

A cause du fort mélange des états triplets et singlets, le rapport des moments de

transition de ces deux états est proche de 1 dans la bande de valence. Comme dans le cas sans spin-orbite (Fig. 2.23), le soudain changement du moment dipolaire près de 4.1 ua pour l'état $5p_{a_1}$ est dû aux croisements évités avec les états $5p_e$ qui ont de faibles moments de transition perpendiculaires.

Dans la bande $5p_e$, la paire d'états ayant un moment de transition dipolaire significatif ont une symétrie $A_1(\Omega=0)$, et correspondent à des transitions parallèles. L'état de Rydberg $A_1(\Omega=0)$ appartenant au groupe $E_{\frac{3}{2}}$ se transforme adiabatiquement en l'état de valence 1A_1 aux environs de 4.5 ua, et la courbe de potentiel correspondante quitte le groupe $5p_e$. Par conséquent, l'état de Rydberg $A_1(\Omega=0)$ appartenant au groupe $E_{\frac{1}{2}}$ se transforme en l'état ${}^3A_2(\Sigma)$ qui a un moment de transition négligeable. La figure Fig 2.24 illustre ce point : à courte distance, la paire de moments de transition parallèle significatifs de la bande $5p_e$ ont des amplitudes comparables, puis vers 4.5 ua, un des moments augmente car l'état correspondant devient un pur singlet, tandis que le second diminue, à cause de la transition de l'état correspondant vers un état triplet.

Nos résultats sur les états de Rydberg peuvent être comparés avec les spectres d'absorption dans le vide UV mesurés dans [4, 6, 7, 8, 9] . Pour chaque excitation vers les $5s$, $5p_{a_1}$ et $5p_e$, on obtient une seule paire de transitions intense (sans vibration), comme trouvé expérimentalement. En particulier, la paire de transitions $5p_{a_1}$ récemment identifiée [9], distincte de celle de $5p_e$, est confirmée dans notre étude. Cependant, nos transitions $5p_{a_1}$ sont plus hautes de 0.1-0.2 eV que celles de $5p_e$ (sans considérer l'énergie de point zéro), tandis qu'expérimentalement, elles sont plus basses de la même quantité.

Les séries de Rydberg sont reproduites dans l'article [9] avec une simple formule d'analyse de défaut quantique. Le nombre quantique $n=6$ (et supérieur), avec un schéma de cas de Hund (c) pur, où l'interaction spin-orbite domine l'interaction d'échange, peut reproduire ces séries expérimentales. Notre analyse donne des résultats consistants avec cette hypothèse. En effet, l'écart singlet-triplet induit par l'interaction d'échange est d'environ 120 meV et 100 meV pour les bandes de Rydberg $5s$ et $5p$, ce qui est plus faible que l'écart spin-orbite de CH_3Br^+ , 319 meV. Ceci suggère que même pour $n=5$, l'interaction spin-orbite domine celle d'échange, et ceci se confirme sur les figures Fig. 2.20 et Fig. 2.24. En particulier, les moments dipolaires pour les deux transitions dans chaque bande ont des amplitudes comparables, ils seraient strictement égaux dans un pur cas de Hund (c). Cependant, les deux interactions spin-orbite et échange sont faibles, et proches de la limite de précision de notre calcul ab-initio. Ce n'est donc pas surprenant que nos résultats concordent seulement qualitativement avec ceux donnés dans l'article [11] . En particulier, cet article donne pour les valeurs des éléments du couplage d'échange (la moitié de l'écart spin-orbite) 110 meV pour la bande $5s$ (nous avons trouvé ≈ 75 meV), 36 meV pour la $5p_{a_1}$ (≈ 50 meV) et 72 meV pour la $5p_e$ (≈ 50 meV).

Dans l'article [10], les auteurs ont fait une analyse vibrationnelle détaillée du spectre d'absorption dans l'UV de la bande de Rydberg 5s. Ce spectre se compose de quatre séries associées aux quatre origines électroniques avec plus ou moins des fréquences vibrationnelles identiques. Les deuxième et quatrième séries sont plus intenses que les deux autres. Ces résultats sont confirmés par dichroïsme circulaire magnétique et des spectres de dérivée première [8]. Nos calculs sont consistants avec les conclusions expérimentales si nous supposons que les états $A_1(\Omega=0)$ et $A_2(\Omega=0)$ sont quasiment dégénérés et non distinguables expérimentalement.

2.7 Résumé

Bande	Sans interaction spin-orbite	Avec interaction spin-orbite
Valence	$^3E(\Pi)$ $^1E(\Pi)^*$ $^3A_1(\Sigma)$	$E(\Omega=2)$, $1E(\Omega=1)^*$, $A_1(\Omega=0)^*$, $1A_2(\Omega=0)$ $2E(\Omega=1)^*$ $3E(\Omega=1)$, $2A_2(\Omega=0)$
Rydberg 5s	$^3E(\Pi)$ $^1E(\Pi)^*$	$E_{\frac{3}{2}} : E(\Omega=2) / 1E(\Omega=1)^*$ $E_{\frac{1}{2}} : A_1(\Omega=0)$, $A_2(\Omega=0) / 2E(\Omega=1)^*$
Rydberg 5p _{a1}	$^3E(\Pi)$ $^1E(\Pi)^*$	$E_{\frac{3}{2}} : E(\Omega=2) / 1E(\Omega=1)^*$ $E_{\frac{1}{2}} : A_1(\Omega=0)$, $A_2(\Omega=0) / 2E(\Omega=1)^*$
Rydberg 5p _e	$^3E(\Delta)$, $^3A_1(\Sigma)$, $^3A_2(\Sigma)$ $^1E(\Delta)$, $^1A_1(\Sigma)^*$, $^1A_2(\Sigma)$	$E_{\frac{3}{2}} : A_1(\Omega=3)$, $A_2(\Omega=3)$, $1E(\Omega=1) /$ $1E(\Omega=2)$, $1A_1(\Omega=0)^*$, $1A_2(\Omega=0)$ $E_{\frac{1}{2}} : 2E(\Omega=1)$, $3E(\Omega=1) /$ $2E(\Omega=2)$, $2A_1(\Omega=0)^*$, $2A_2(\Omega=0)$

TABLE 2.1 – Symétrie des différents états calculés, avec ou sans interaction spin-orbite.

La table 2.1 présente une vue synthétique des symétries des différents états des bandes de valence et Rydberg. Les états sont nommés selon la représentation irréductible du groupe de symétrie ponctuel C_{3v} , et on a rajouté entre parenthèses leur notation approchée dans la représentation $C_{\infty v}$.

Dans la colonne “Sans spin-orbite”, les termes $A_1/A_2/E$ ou $\Sigma/\Pi/\Delta$ font référence à la symétrie de la partie orbitale de la fonction d'onde, tandis que dans la colonne “Avec spin-orbite”, les termes $A_1/A_2/E$ et Ω désignent la symétrie totale de la fonction d'onde (spin + orbitale).

Les états notés avec une * ont un moment dipolaire de transition significatif avec l'état fondamental.

Dans chaque bande, les états appartenant à une même représentation irréductible de C_{3v} et étiquetés avec le même Ω ont un nombre additionnel précédent le symbole de leur représentation, qui correspond au numéro de l'état dans la bande pour la symétrie considérée.

Les états de spin-orbite émergeant des ${}^X E$ ($X = 1$ or 3) sont aussi représentés par ${}^X Q_\Omega$ dans la notation de Mulliken [45].

Les lignes du tableau sont ordonnées par énergie croissante.

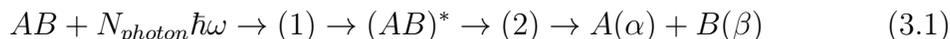
Les bandes de Rydberg se divisent en deux groupes correspondant aux deux états de spin-orbite du coeur ionique CH_3Br^+ , notés $E_{\frac{3}{2}}$ and $E_{\frac{1}{2}}$. Dans ces bandes, chacun de ces deux groupes se séparent encore en deux avec l'interaction d'échange, notée avec le symbole “/”.

Chapitre 3

Dynamique de photodissociation

La fragmentation d'une molécule sous l'effet de l'absorption d'un ou plusieurs photons est appelée photodissociation. L'énergie électromagnétique d'un laser est convertie en énergie interne pour la molécule, et si ce transfert d'énergie est supérieur à l'énergie de la plus faible liaison moléculaire, alors la molécule se casse.

Considérons la dissociation d'une molécule AB en deux produits A et B . La photodissociation s'écrit alors :



où $\hbar\omega$ est l'énergie d'un photon à la fréquence ω , et N_{photon} le nombre de photons absorbés. $(AB)^*$ est l'état excité, après absorption des photons (étape (1)), et α et β représentent les états internes des produits après fragmentation du complexe excité (étape (2)).

Dans le cas du bromure de méthyle, un photon excite la molécule. Si le potentiel de l'état excité de la molécule est répulsif le long de la coordonnée inter-moléculaire $R_{\text{CH}_3-\text{Br}}$, le complexe $(\text{CH}_3\text{Br})^*$ va photodissocier. Une partie de l'énergie $\hbar\omega$ du photon est consommée pour casser la liaison $\text{CH}_3\text{-Br}$ et l'énergie restante E_{exces} se répartit entre l'énergie de translation E_{trans} et l'énergie interne E_{int} des produits :

$$E_{\text{exces}} = \hbar\omega - D_0 = E_{\text{trans}} + E_{\text{int}}. \quad (3.2)$$

3.1 Section efficace de photodissociation

Considérons un rayon laser traversant un gaz selon l'axe z . Les atomes ou molécules du gaz absorbent une partie de l'énergie électromagnétique du rayon pour la convertir en énergie interne, si on se place dans un cas d'absorption linéaire, à champ faible. L'intensité du laser décroît donc, en suivant la loi de Beer :

$$I(z) = I_0 e^{-\sigma\rho z} \quad (3.3)$$

où I_0 représente l'intensité à $z = 0$ et ρ la densité. La section efficace d'absorption (dépendante de la fréquence ω) $\sigma(\omega)$ est une quantité caractéristique des molécules du gaz, elle ne dépend pas de l'intensité du laser à champ faible.

La théorie microscopique de l'interaction lumière-matière relie $\sigma(\omega)$ à un élément de matrice du moment dipolaire électrique \mathbf{d} de la molécule :

$$\sigma(\omega) \propto \omega \delta(\omega_{fi} - \omega) |\langle F_f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{d} | F_i \rangle|^2 \quad (3.4)$$

où $|F_f\rangle$ et $|F_i\rangle$ sont les états initial et final de la molécule avec pour énergies respectives E_f et E_i , $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$ est la fréquence de transition correspondante, et \mathbf{e} est un vecteur unitaire dans la direction de polarisation du champ électrique.

L'équation 3.4 suppose deux choses : l'interaction entre la lumière et la matière doit être faible, et la durée de la perturbation doit être longue.

3.2 Théorie de perturbation dépendante du temps

Les fonctions d'ondes stationnaires $F_\alpha(\mathbf{Q}, \mathbf{q})$ sont solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\left[\hat{H}_{mol}(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) - E_\alpha \right] F_\alpha(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) = 0 \quad (3.5)$$

avec $\hat{H}_{mol}(\mathbf{Q}, \mathbf{q})$ l'hamiltonien moléculaire incluant les coordonnées nucléaires \mathbf{Q} et électroniques \mathbf{q} .

Les $F_\alpha(\mathbf{Q}, \mathbf{q})$ sont orthonormales et obéissent à la relation de fermeture :

- pour des états liés :

$$\langle F_\alpha | F_{\alpha'} \rangle = \int d\mathbf{Q} d\mathbf{q} F_\alpha^*(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) F_{\alpha'}(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) = \delta_{\alpha\alpha'} \quad (3.6)$$

$$\int_\alpha |F_\alpha\rangle \langle F_\alpha| = \int_\alpha F_\alpha(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) F_\alpha^*(\mathbf{Q}', \mathbf{q}') = \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}') \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}'). \quad (3.7)$$

où α désigne les états discrets rotationnels et vibrationnels de la molécule.

- pour des états du continuum :

$$\langle F_\alpha | F_{\alpha'} \rangle = \int d\mathbf{Q} d\mathbf{q} F_\alpha^*(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) F_{\alpha'}(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) = 2\pi\hbar \delta_{\alpha\alpha'} \delta(E_\alpha - E_{\alpha'}) \quad (3.8)$$

$$\int_\alpha |F_\alpha\rangle \langle F_\alpha| = \int_\alpha F_\alpha(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) F_\alpha^*(\mathbf{Q}', \mathbf{q}') = 2\pi\hbar \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}') \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}'). \quad (3.9)$$

où α désigne les états internes vibrationnels et électroniques de la molécule.

Quand on allume le laser à $t = 0$, l'hamiltonien total devient :

$$\hat{H}_{tot}(t) = \hat{H}_{mol} + \hat{h}(t) \quad (3.10)$$

où la perturbation $\hat{h}(t)$ représente l'interaction dépendante du temps du champ électromagnétique avec la molécule. $\hat{h}(t)$ induit des transitions entre les états $|F_\alpha\rangle$ du système moléculaire. Pour résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps incluant la perturbation, la fonction d'onde $\mathcal{F}(\mathbf{Q}, \mathbf{q}; t)$ est développée en terme de $F_\alpha(\mathbf{Q}, \mathbf{q})$:

$$\mathcal{F}(\mathbf{Q}, \mathbf{q}; t) = \sum_{\alpha} a_{\alpha}(t) F_{\alpha}(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) e^{-iE_{\alpha}t/\hbar} \quad (3.11)$$

avec les coefficients $a_{\alpha}(t)$ dépendants du temps inconnus. $|a_{\alpha}(t)|^2$ avec la normalisation $\sum_{\alpha} |a_{\alpha}(t)|^2 = 1$ est la probabilité de trouver la molécule au temps t dans l'état $|F_{\alpha}\rangle$.

Pour déterminer ces coefficients, on insère l'équation 3.11 dans l'équation de Schrödinger dépendante du temps avec \hat{H}_{mol} remplacé par \hat{H}_{tot} . En multipliant par $\langle F_{\alpha}|$ et en utilisant 3.8, on obtient :

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_{\alpha}(t) = \sum_{\alpha'} h_{\alpha\alpha'}(t) a_{\alpha'}(t) e^{i\omega_{\alpha\alpha'}t} \quad (3.12)$$

où les éléments de matrice dépendants du temps de l'opérateur perturbation

$$h_{\alpha\alpha'}(t) = \langle F_{\alpha} | \hat{h}(t) | F_{\alpha'} \rangle = \int d\mathbf{Q} d\mathbf{q} F_{\alpha}^*(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) \hat{h}(t) F_{\alpha'}(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) \quad (3.13)$$

couplent l'état $|F_{\alpha}\rangle$ aux autres états $|F_{\alpha'}\rangle$. Les fréquences de transitions sont définies par :

$$\omega_{\alpha\alpha'} = (E_{\alpha} - E_{\alpha'})/\hbar. \quad (3.14)$$

Le système d'équations 3.12 décrit l'évolution du système moléculaire sous l'effet de la perturbation $\hat{h}(t)$. On peut résoudre ces équations en prenant pour conditions initiales $a_i(0) = 1$ et $a_{\alpha \neq i}(0) = 0$ si la molécule est dans l'état initial $|F_i\rangle$.

3.3 Probabilité de transition

Avec l'approximation dipolaire électrique[46], la perturbation est donnée par :

$$h(t) = \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) \quad (3.15)$$

où \mathbf{d} est l'opérateur dipole électrique de la molécule et \mathbf{E}_0 est le vecteur champ électrique du laser. On néglige les ordres d'interaction supérieurs. Supposons que les

dimensions de la molécule soient beaucoup plus petites que la longueur d'onde du laser, la molécule voit donc un champ électrique approximativement constant.

Insérons l'équation 3.15 dans l'équation 3.13 :

$$h_{\alpha\alpha'}(t) = d_{\alpha\alpha'} \cos(\omega t) \quad (3.16)$$

avec

$$d_{\alpha\alpha'} = \langle F_\alpha | \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_0 | F_{\alpha'} \rangle = E_0 \langle F_\alpha | \mathbf{e} \cdot \mathbf{d} | F_{\alpha'} \rangle. \quad (3.17)$$

\mathbf{e} est un vecteur unitaire dans la direction du champ électrique.

En insérant l'équation 3.16 dans 3.12, les équations couplées deviennent :

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_\alpha(t) = \sum_{\alpha'} d_{\alpha\alpha'} a_{\alpha'}(t) \cos(\omega t) e^{i\omega_{\alpha\alpha'} t} \quad (3.18)$$

En supposant que les éléments de couplage $d_{\alpha\alpha'}$ sont faibles, l'équation 3.18 peut être résolue avec la théorie de perturbation au premier ordre : les coefficients $a_{\alpha'}(t)$ du côté droit de l'équation sont remplacés par leurs valeurs initiales à $t = 0$. Pour chaque état final, on a donc :

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_f(t) = d_{fi} \cos(\omega t) e^{i\omega_{fi} t} \quad (3.19)$$

Avec l'hypothèse des $d_{\alpha\alpha'}$ faibles, les probabilités $|a_\alpha|^2$ ne changent pas significativement quand le laser s'allume :

$$\begin{aligned} |a_i(t)|^2 &\approx 1 \\ \sum_{f \neq i} |a_f(t)|^2 &\ll 1 \end{aligned}$$

Chaque état final $|F_f\rangle$ est couplé uniquement avec l'état initial $|F_i\rangle$.

On va maintenant intégrer l'équation 3.19 :

$$a_f(t) = \frac{d_{fi}}{2\hbar} \left(\frac{1 - e^{i(\omega_{fi} + \omega)t}}{\omega_{fi} + \omega} + \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\omega_{fi} - \omega} \right) \quad (3.20)$$

Puisque la molécule voit un champ électrique avec une fréquence ω constante, rendant la transition résonante $\omega_{fi} \approx \omega$ prédominante, le premier terme devient négligeable, et la probabilité d'avoir une transition de l'état initial $|F_i\rangle$ vers un état final $|F_f\rangle$ avec un photon de fréquence ω est donnée par :

$$P_{fi}(t) = |a_f(t)|^2 = \left(\frac{d_{fi}}{\hbar} \right)^2 \frac{\sin^2(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \quad (3.21)$$

En introduisant la relation suivante :

$$\delta(\omega_{f_i} - \omega) = \frac{2}{\pi} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(\omega_{f_i} - \omega)t/2}{(\omega_{f_i} - \omega)^2 t} \quad (3.22)$$

on obtient finalement pour $t \rightarrow \infty$:

$$P_{f_i}(t) = \frac{\pi}{2} \left(\frac{d_{f_i}}{\hbar} \right)^2 t \delta(\omega_{f_i} - \omega). \quad (3.23)$$

$P_{f_i}(t)$ est donc proportionnel à t , ce qui permet de définir un taux de transition de photon :

$$k_{f_i} = \frac{d}{dt} P_{f_i} = \frac{\pi}{2} \left(\frac{d_{f_i}}{\hbar} \right)^2 \delta(\omega_{f_i} - \omega). \quad (3.24)$$

3.4 La section efficace d'absorption

Reprenons le laser se propageant selon l'axe z dans une cavité de volume V contenant un gaz de N molécules. Le laser est supposé être monochromatique avec une fréquence $\omega = \omega_{f_i}$.

L'énergie du laser traversant une "tranche" perpendiculaire à l'axe z (de largeur dz et de surface A) est $S = Adz\Omega$, où Ω est la densité d'énergie (environ constante dans la tranche). Cette énergie décroît à cause des transitions de l'état initial $|F_i\rangle$ vers l'état final $|F_f\rangle$:

$$dS = -N \frac{Adz}{V} \hbar \omega_{f_i} k_{f_i} dt = Adz d\Omega \quad (3.25)$$

$N \frac{Adz}{V}$ étant le nombre de molécule dans la tranche, $\hbar \omega_{f_i}$ l'énergie absorbée par molécule, et k_{f_i} le taux de transition de photon.

En insérant les équations 3.17 et 3.24 dans 3.25, on obtient :

$$d\Omega = -\omega_{f_i} \delta(\omega_{f_i} - \omega) dt \frac{\pi N E_0^2}{2\hbar V} |\langle F_f | e \cdot \hat{d} | F_i \rangle|^2 \quad (3.26)$$

En posant $E_0^2 = \frac{2\Omega}{\epsilon_0}$:

$$\frac{d\Omega}{dt} = -\omega_{f_i} \delta(\omega_{f_i} - \omega) \frac{\pi N \Omega}{\hbar \epsilon_0 V} |\langle F_f | e \cdot \hat{d} | F_i \rangle|^2 \quad (3.27)$$

L'équation 3.27 donne la dépendance en temps de la densité d'énergie Ω . Avec l'équation de conservation $\frac{d\Omega}{dt} = \frac{dI}{dz}$, la relation courant-intensité $\Omega = \frac{I}{c}$ [46] et la densité du gaz dans la cavité $\rho = \frac{N}{V}$, l'équation 3.3 donne :

$$\frac{dI}{dz} = -\rho \sigma(\omega) I \quad (3.28)$$

La section efficace d'absorption $\sigma(\omega)$ est donc définie par :

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{\hbar \epsilon_0 c} \omega_{f_i} \delta(\omega_{f_i} - \omega) |\langle F_f | e \cdot \hat{d} | F_i \rangle|^2 \quad (3.29)$$

3.5 Base du continuum

Dans l'équation 3.29, l'état initial correspondant à un état lié, et l'état final à un état du continuum, pour construire le paquet d'onde à propager pour calculer les sections efficaces de photodissociation du bromure de méthyle, on a besoin de connaître les fonctions d'ondes de base du continuum.

Considérons la photodissociation d'une molécule AB suivant ce schéma :



avec les fragments A et B dans leur état électronique fondamental. Par exemple, A pourra représenter l'atome de brome, et le fragment B pourra être le groupement méthyl.

L'hamiltonien de la molécule est donné par :

$$H(R, \theta) = -\frac{1}{2\mu} \frac{1}{R} \frac{d^2}{dR^2} R + \frac{l^2}{2\mu R^2} + H_B + H_I \quad (3.31)$$

avec dans le cas du bromure de méthyle (voir détails en annexe B) :

$$H_B = -\frac{1}{2} \frac{1}{3mr^2} \frac{d^2}{d\theta^2} + \frac{(J-l)^2}{2I_{xx}} + (J_z - l_z)^2 \left(\frac{1}{2I_{zz}} - \frac{1}{2I_{xx}} \right) + H_B^{el} \quad (3.32)$$

et

$$H_{el} = H_B^{el} + H_I \quad (3.33)$$

R est la distance entre le brome et le centre de gravité du méthyle, r est la liaison C-H et m la masse de l'hydrogène. μ est la masse réduite définie par :

$$\mu = \frac{m_{CH_3} m_{Br}}{m_{CH_3} + m_{Br}} \quad (3.34)$$

Le couplage entre R et θ , s'annule asymptotiquement, et l'hamiltonien $H(R, \theta)$ tend alors vers un hamiltonien que l'on notera $H_0(R, \theta)$. Les mouvements translationnels et vibrationnels sont donc découplés à l'asymptote.

Les fonctions propres de H_0 pour l'énergie totale E sont les produits d'ondes planes en R avec des fonctions d'ondes des états internes de la molécule B :

$$F_0^\pm(R, \theta, E, n, \mathbf{q}) = \left(\frac{m}{\hbar k_n} \right)^2 e^{\pm i k_n R} \phi_n(\theta, \mathbf{q}) \quad (3.35)$$

où $\phi_n(\theta)$ sont les fonctions d'onde vibroniques de H_B avec les énergies E_n et

$$k_n = \left(\frac{2m(E - E_n)}{\hbar^2} \right)^{1/2}. \quad (3.36)$$

Dans la limite où $R \rightarrow \infty$, $H(R, \theta)$ devient $H_0(R, \theta)$ et les solutions de l'équation de Schrödinger, $F(R, \theta, E, n, \mathbf{q})$, sont des combinaisons linéaires des solutions $F_0^\pm(R, \theta, E, n, \mathbf{q})$. On définit n_{max} solutions linéairement indépendantes régulières à l'origine, en imposant la condition asymptotique suivante : pour avoir une onde plane sortante dans le canal vibrationnel n , on doit avoir une combinaison d'ondes planes entrantes dans tous les canaux vibrationnels :

$$F(R, \theta, E_f, n, \mathbf{q}) = F_0^+(R, \theta, E_f, n, \mathbf{q}) + \sum_{n'=1}^{n_{max}} S_{nn'} F_0^-(R, \theta, E_f, n', \mathbf{q}) \quad (3.37)$$

$S_{nn'}$ est un élément de la matrice de diffusion \mathbf{S} , qui contient toute la dynamique du problème.

3.6 Le paquet d'onde

Pour calculer les sections efficaces, on a fait le choix arbitraire d'utiliser une méthode dépendante du temps :

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H(\mathbf{Q}) \right] \Phi(\mathbf{Q}; t) = \mathbf{0} \quad (3.38)$$

avec Φ , un paquet d'onde dépendant du temps évoluant sur les surfaces d'énergie potentielle des états excités. Au centre de la méthode utilisée, il y a la relation entre la section efficace d'absorption totale $\sigma_{tot}(\omega)$ et la fonction d'autocorrélation $S(t)$:

$$\sigma_{tot}(\omega) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} dt S(t) e^{i\omega t} \quad (3.39)$$

Nous allons utiliser la base du continuum indépendant du temps $F(\mathbf{q}, \mathbf{E}, \mathbf{n})$ (section 3.5) pour construire le paquet d'onde.

3.6.1 Fonction d'autocorrélation et spectre d'absorption total

Un paquet d'onde est une superposition cohérente d'états stationnaires, multipliés par le facteur évolution du temps $e^{-iEt/\hbar}$. Un paquet d'onde général est construit avec :

$$\Phi_f(R, \theta, \mathbf{q}, t) = \int dE_f \sum_{n=1}^{n_{max}} c(E_f, n) F(R, \theta, E_f, n, \mathbf{q}) e^{-iE_f t/\hbar} \quad (3.40)$$

Les coefficients $c(E_f, n)$ sont indépendants du temps et des coordonnées.

On impose la condition initiale :

$$\Phi_f(R, \theta, \mathbf{q}, t = 0) = \mathbf{d}F_i(R, \theta, E_i, \mathbf{q}) \quad (3.41)$$

Au départ, le paquet d'onde est donc égal à la fonction d'onde de la molécule parente $F_i(R, \theta, E_i, \mathbf{q})$ multipliée par le moment de transition dipolaire $\mathbf{d}(R, \theta, \mathbf{q})$.

En insérant la partie droite de 3.40 à $t = 0$ dans la condition initiale 3.41 et en utilisant l'orthonormalité des fonctions de base $F(R, \theta, E_f, n, \mathbf{q})$, on obtient :

$$c(E_f, n) = \frac{1}{2\pi\hbar} \langle F(R, \theta, E_f, n, \mathbf{q}) | \mathbf{d} | F_i(R, \theta, E_i, \mathbf{q}) \rangle = \rho t(E_f, n) \quad (3.42)$$

où $t(E_f, n)$ est l'amplitude partielle de photodissociation définie par

$$t(E_f, n) = \langle F(R, \theta, E_f, n, \mathbf{q}) | \mathbf{d}(R, \theta) | F_i(R, \theta, E_i, \mathbf{q}) \rangle. \quad (3.43)$$

En multipliant 3.40 par $\Phi_f^*(0)$ et en intégrant sur les coordonnées, on a :

$$\begin{aligned} S(t) &= \langle \Phi_f(0) | \Phi_f(t) \rangle \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dE_f \sum_{n=0}^{n_{max}} t(E_f, n) \langle \Phi_f(0) | F(R, \theta, E_f, n, \mathbf{q}) \rangle e^{-iE_f t/\hbar} \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dE_f \sum_{n=0}^{n_{max}} |t(E_f, n)|^2 e^{-iE_f t/\hbar} \end{aligned} \quad (3.44)$$

$S(t)$ est la fonction d'autocorrélation. En multipliant 3.44 par $e^{iE_f' t/\hbar}$ et en intégrant sur t , on obtient l'expression finale pour la section efficace d'absorption totale :

$$\sigma_{tot}(E_f) = C \omega_{fi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{iE_f t/\hbar} S(t) \quad (3.45)$$

avec ω_{fi} , l'énergie du photon, et $C = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{\pi}{\hbar \epsilon_0 c}$.

La section efficace d'absorption totale est donc proportionnelle à la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation dépendante du temps $S(t)$.

3.6.2 Sections efficaces partielles

Pour calculer les sections efficaces partielles de photodissociation à partir du paquet d'ondes dépendant du temps, on suit le formalisme décrit dans [47].

On projette le paquet d'onde à chaque pas de temps sur les fonctions d'ondes asymptotiques $\phi_n(\theta, \mathbf{q})$:

$$\Phi(R_\infty, \theta, t, \mathbf{q}) = \sum_n C_n(R_\infty, t) \phi_n(\theta, \mathbf{q}) \quad (3.46)$$

avec

$$C_n(R_\infty, t) = \langle \phi_n(\theta, \mathbf{q}) | \Phi(R_\infty, \theta, t, \mathbf{q}) \rangle. \quad (3.47)$$

On prend la demi-transformée de Fourier des coefficients $C_n(R_\infty, t)$:

$$A_n(R_\infty, E) = \frac{1}{2\pi} \int_{t=0}^{\infty} C_n(R_\infty, t) e^{iEt/\hbar} dt \quad (3.48)$$

On introduit une fonction delta, et une intégration sur R

$$A_n(R_\infty, E) = \frac{1}{2\pi} \int_{t=0}^{\infty} \int_{R=0}^{\infty} e^{iEt/\hbar} \delta(R - R_\infty) \langle \phi_n(\theta, \mathbf{q}) | \Phi(R, \theta, t, \mathbf{q}) \rangle dR dt \quad (3.49)$$

A l'aide des définitions du paquet d'ondes initial (eq 3.41) et de sa propagation

$$\Phi_f(R, \theta, t, \mathbf{q}) = e^{-iHt/\hbar} \Phi_i(R, \theta, t = 0, \mathbf{q}) \quad (3.50)$$

Balint-Kurti et al.[47] démontrent que :

$$A_n(R_\infty, E) \propto \langle F(R, \theta, E_f, n, \mathbf{q}) | \mathbf{d}(R, \theta, \mathbf{q}) | F_i(R, \theta, E_i, \mathbf{q}) \rangle \quad (3.51)$$

Sachant que :

$$\sigma_{i \rightarrow f}(n) \propto |\langle F(R, \theta, E_f, n, \mathbf{q}) | \mathbf{d}(R, \theta, \mathbf{q}) | F_i(R, \theta, E_i, \mathbf{q}) \rangle|^2 \quad (3.52)$$

on peut donc exprimer la section efficace partielle $\sigma_{i \rightarrow f}(n)$ en fonction de $A_n(R_\infty, E)$:

$$\sigma_{i \rightarrow f}(n) \propto |A_n(R_\infty, E)|^2. \quad (3.53)$$

Les sections efficaces partielles sont donc proportionnelles à la valeur absolue au carré de la demi-transformée de Fourier des coefficients $C_n(R_\infty, t)$.

3.7 La propagation du paquet d'onde

Pour le calcul de dynamique, on a besoin de discrétiser la fonction d'onde, et de calculer l'action de l'hamiltonien sur celle-ci. Cette partie décrit les méthodes utilisées pour cela.

3.7.1 Méthode "Fourier Grid"

On considère une particule de masse m se déplaçant sous l'influence d'un potentiel V (à une dimension). L'hamiltonien H peut être écrit comme la somme des opérateurs énergies cinétique et potentielle :

$$H = \hat{T} + V(\hat{x}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) \quad (3.54)$$

Les vecteurs seront notés sous forme de kets ($|x\rangle$) et sont fonctions propres de l'opérateur position \hat{x} :

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle. \quad (3.55)$$

Les relations d'orthogonalité et de fermeture sont :

$$\langle x|x'\rangle = \delta_{xx'} \quad (3.56)$$

$$\hat{I}_x = \int_{-\infty}^{+\infty} |x\rangle\langle x|dx. \quad (3.57)$$

Le potentiel $V(\hat{x})$ est diagonal dans cette représentation :

$$\langle x'|V(\hat{x})|x\rangle = V(\hat{x})\delta_{xx'} \quad (3.58)$$

Les fonctions propres de l'opérateur moment sont :

$$\hat{p}|k\rangle = k\hbar|k\rangle. \quad (3.59)$$

L'opérateur énergie cinétique est diagonal dans la représentation des moments :

$$\langle k'|\hat{T}|k\rangle = T_k\delta_{kk'} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\delta_{kk'}. \quad (3.60)$$

Nous avons également les relations d'orthogonalité et de fermeture suivantes :

$$\langle k|k'\rangle = \delta_{kk'} \quad (3.61)$$

$$\hat{I}_k = \int_{-\infty}^{+\infty} |k\rangle\langle k|dk. \quad (3.62)$$

Les éléments de la matrice transformation entre les représentations coordonnées et moments sont donnés par :

$$\langle k|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-ikx}. \quad (3.63)$$

Reprenons l'hamiltonien :

$$\langle x|H|x'\rangle = \langle x|\hat{T}|x'\rangle + V(x)\delta_{xx'} \quad (3.64)$$

En utilisant la relation de fermeture 3.62 à droite de l'opérateur \hat{T} , on obtient :

$$\begin{aligned} \langle x|H|x'\rangle &= \langle x|\hat{T} \int_{-\infty}^{+\infty} dk|k\rangle\langle k||x'\rangle + V(x)\delta_{xx'} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \langle x|k\rangle\hat{T}\langle k|x'\rangle dk + V(x)\delta_{xx'} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x-x')} T_k dk + V(x)\delta_{xx'} \end{aligned} \quad (3.65)$$

L'équation 3.65 est au coeur de la méthode Fourier Grid.

3.7.2 Discrétisation

On veut remplacer les valeurs continues des coordonnées x par une grille de valeurs discrètes x_i . On utilisera une grille discrète uniforme : $x_i = i\delta x$, où δx est l'espace uniforme entre les points de grille.

Considérons la discrétisation d'une intégrale de normalisation pour une fonction d'onde $\Phi(x)(=\langle x|\Phi\rangle)$. La condition de normalisation pour cette fonction est :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi^*(x)\Phi(x)dx = 1. \quad (3.66)$$

En discrétisant avec notre grille de x_i , on a :

$$\sum_{i=1}^N \Phi^*(x_i)\Phi(x_i)\Delta x = 1 \quad (3.67)$$

ou

$$\Delta x \sum_{i=1}^N |\Phi_i|^2 = 1 \quad (3.68)$$

avec $\Phi_i = \Phi(x_i)$.

La taille de la grille et l'espacement entre les coordonnées x déterminent la grille dans l'espace des moments. La longueur totale couverte par les N points de grille x est $N\Delta x$, elle détermine la longueur d'onde la plus grande :

$$\Delta k = \frac{2\pi}{\lambda_{max}} = \frac{2\pi}{N\Delta x}. \quad (3.69)$$

Nous avons donc l'espacement des points de grille de la représentation moment. Le point central de cette grille est pris à $k = 0$. On définit maintenant n comme :

$$2n = (N - 1) \quad (3.70)$$

où N est le nombre de point de grille coordonnées.

Les bras et kets basiques (fonctions propres de l'opérateur position) de notre espace de coordonnées discrétisé donnent la valeur d'une fonction d'onde aux points de grille :

$$\langle x_i|\Phi\rangle = \Phi(x_i) = \Phi_i \quad (3.71)$$

L'opérateur identité devient :

$$\hat{I}_x = \sum_{i=1}^N |x_i\rangle\Delta x\langle x_i| \quad (3.72)$$

et la condition d'orthogonalité :

$$\Delta x \langle x_i | x_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.73)$$

Voyons maintenant l'hamiltonien :

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \langle x_i | H | x_j \rangle \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{2\pi}{N\Delta x} \sum_{I=-n}^n e^{iI(2\pi/N\Delta x)(i-j)} \Delta x T_I + \frac{V(x_i)\delta_{ij}}{\Delta x} \\ &= \frac{1}{\Delta x} \left[\sum_{I=-n}^n \frac{e^{iI2\pi(i-j)/N}}{N} T_I + V(x_i)\delta_{ij} \right] \end{aligned} \quad (3.74)$$

où

$$T_I = \frac{\hbar^2}{2m} (I\Delta k)^2 \quad (3.75)$$

L'expression pour les éléments de matrice de l'opérateur hamiltonien peut être simplifiée en combinant les valeurs des positions positives et négatives de I :

$$H_{ij} = \frac{1}{\Delta x} \left[\sum_{I=1}^n \frac{2 \cos(2\pi I(i-j)/n)}{N} T_I + V(x_i)\delta_{ij} \right] \quad (3.76)$$

3.7.3 Propagation du paquet d'ondes

Le calcul d'une solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps se déroule en trois étapes :

- discrétiser la fonction d'onde φ (cf. 3.7.1)
- calculer l'action de l'hamiltonien H sur φ : pour cela, on utilise une méthode de Fourier, dans laquelle l'énergie cinétique est calculée dans l'espace des moments grâce à une transformée de Fourier discrète. On multiplie alors la fonction par $-k^2$, et on revient dans l'espace des coordonnées avec une transformée de Fourier inverse.
- propager la fonction d'onde dans le temps : pour connaître $|\Phi_f(t)\rangle$, on doit évaluer :

$$|\Phi_f(t)\rangle = e^{\frac{-iHt}{\hbar}} |\Phi_f(0)\rangle \quad (3.77)$$

Une façon d'exprimer l'opérateur évolution dans le temps $e^{\frac{-iHt}{\hbar}}$ serait d'en faire un développement de Taylor :

$$e^{\frac{-iHt}{\hbar}} = 1 + \frac{-iHt}{\hbar} + \frac{1}{2} \left(\frac{-iHt}{\hbar} \right)^2 + \dots \quad (3.78)$$

En injectant ce développement dans 3.77, on trouve des polynômes de H (on sait calculer $H|\Phi_f(0)\rangle$) :

$$|\Phi_f(t)\rangle = |\Phi_f(0)\rangle - \frac{-it}{\hbar} H|\Phi_f(0)\rangle - \frac{1}{2} \frac{t^2}{\hbar^2} H(H|\Phi_f(0)\rangle) + \dots \quad (3.79)$$

Plutôt que Taylor, une meilleure approximation est de développer l'opérateur évolution dans le temps $e^{\frac{-iHt}{\hbar}}$ en séries polynomiales de l'opérateur $-iHdt$. Cela consiste à approcher la fonction scalaire e^z par une expansion polynomiale dans laquelle z appartient au domaine qui inclue toutes les valeurs propres de l'opérateur $iHdt$. Un développement basé sur les polynômes complexes de Chebychev P_k sera utilisé[48] :

$$e^{-iHt} \approx \sum_{k=0}^N a_k P_k(-iHdt/\hbar) \quad (3.80)$$

où a_k sont les coefficients du développement et P_k sont les polynômes complexes de Chebychev définis par :

$$P_k(\mu) = T_k(-i\mu), \mu \in [-i, i] \quad (3.81)$$

T_k sont les polynômes de Chebychev.

Le domaine des valeurs propres de l'hamiltonien $H = \frac{p^2}{2m} + V$ dépend de la discrétisation : le moment maximum P_{max} représenté sur la grille est défini par la taille de la grille Δx :

$$P_{max} = \frac{\pi}{\Delta x} \quad (3.82)$$

L'énergie cinétique maximale est donc $P_{max}^2/(2m)$. Si le minimum du potentiel représenté sur la grille est V_{min} et le maximum V_{max} , le domaine des valeurs propres de H est :

$$\lambda \in \left[V_{min}, V_{max} + \frac{\pi^2}{2m\Delta x^2} \right] \quad (3.83)$$

La fonction scalaire z est choisie de sorte à être dans le domaine des $i\lambda dt$.

Définissons :

$$R = \frac{\left(\frac{\pi^2}{2m\Delta x^2} + V_{max} - V_{min} \right) dt}{2} \quad (3.84)$$

$$G = V_{min} dt \quad (3.85)$$

et

$$\omega = \frac{-iHdt - i(R + G)}{R} \quad (3.86)$$

On obtient alors :

$$e^z = e^{i(R+G)} e^{R\omega}, \omega \in [-i, i] \quad (3.87)$$

e^z est développée en séries de Chebychev :

$$e^z \approx \sum_{k=0}^N a_k P_k(\omega) \quad (3.88)$$

où

$$a_k = -ie^{i(R+G)} \int_{-i}^i \frac{e^{R\omega} P_k(\omega)}{\sqrt{1-|\omega|^2}} d\omega = e^{i(R+G)} C_k J_k(R) \quad (3.89)$$

$C_k=1$ pour $k=1$ et $C_k=2$ pour $k>1$. Les J_k sont les fonctions de Bessel de première espèce d'ordre k . On remplace maintenant z par $-iHdt$ dans l'équation 3.88, et en utilisant l'équation 3.89 on a :

$$e^{-iHdt} \approx \sum_{k=0}^N a_k P_k\left(\frac{-iHdt}{R}\right) \quad (3.90)$$

où les polynômes de Chebychev obéissent à la relation de récurrence :

$$P_k(X) = 2XP_{k-1}(X) + P_{k-2}(X) \quad (3.91)$$

avec

$$P_0(X) = 1, P_1(X) = X \quad (3.92)$$

où X est l'opérateur $-iHdt/R$.

Dans la pratique, N est déterminé par les coefficients a_k , qui doivent devenir nul. En effet, il faut que pour le rayon spectral de l'opérateur R_∞ , les fonctions de Bessel soient quasiment nulles (cf fig. 3.1, on voit que plus k augmente, plus la fonction reste nulle longtemps).

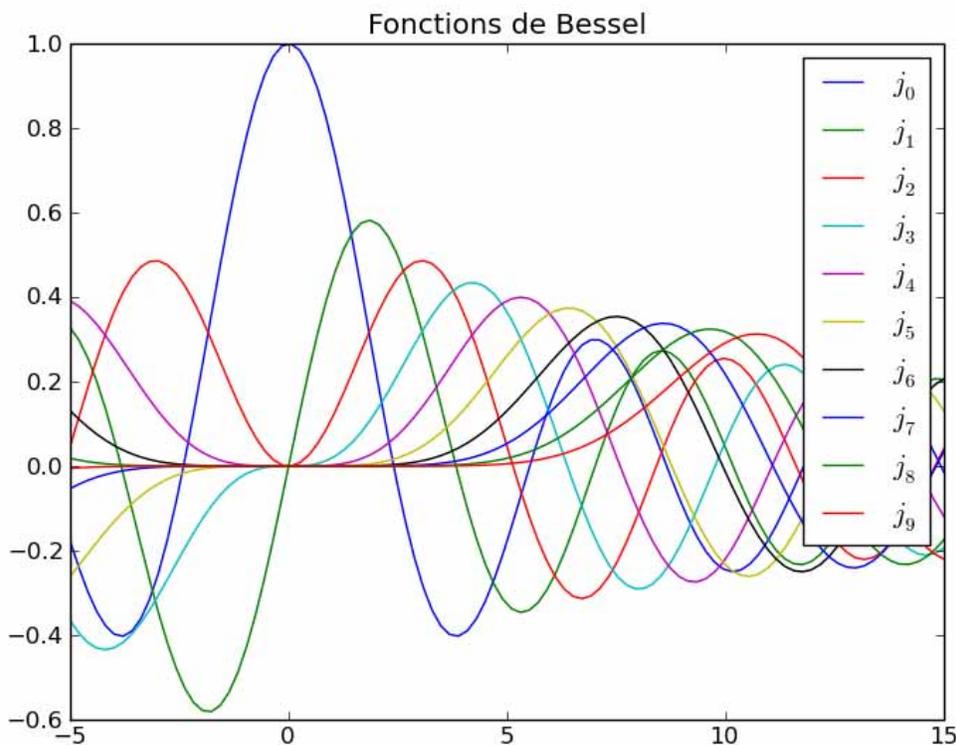


FIGURE 3.1 – Fonctions de Bessel pour différents k .

3.7.4 Programmes utilisés

Trois programmes sont utilisés pour réaliser les calculs de dynamique. Voici schématiquement le rôle de chacun :

- Calcul de l'état lié :

Construction de la grille en r_{C-Br}

↓

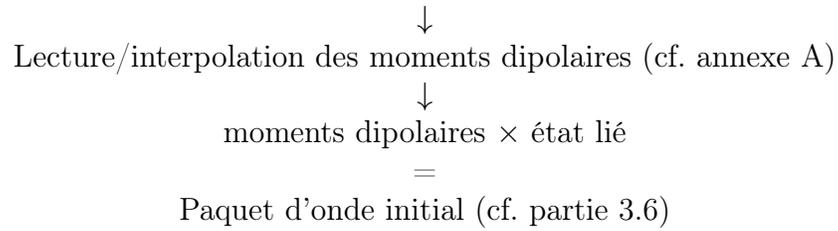
Lecture/interpolation des surfaces de potentiel (cf. annexe A)

↓

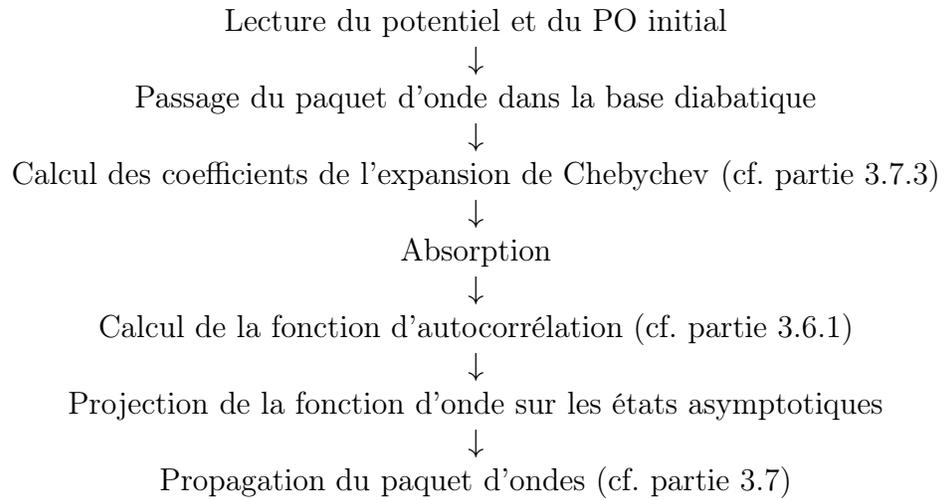
$$H = -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r) \quad (3.93)$$

↓

Diagonalisation de $H \rightarrow$ obtention de l'état lié dans le fondamental



– Propagation du paquet d'ondes



– analyse

Demi-transformée de Fourier pour trouver les sections
efficaces partielles (cf. partie 3.6.2).

Chapitre 4

Dynamique dans la bande de valence

4.1 Degrés de liberté de l'étude

Ce chapitre va s'intéresser à la dynamique dans la bande de valence avec un, puis deux degrés de liberté. Dans un premier temps, on considèrera la molécule CH_3Br figée dans sa position d'équilibre avec la distance Carbone-Brome variable. En effet, on sait grâce aux expériences [12, 13, 14, 15, 16, 17] que la majorité de l'énergie disponible dans la photodissociation se retrouve dans le mode ν_3 correspondant au stretch de la liaison C-Br (environ 3 eV). Vient ensuite le mode ν_2 (environ 0.3 eV) qui correspond au mode de parapluie, ce sera donc le deuxième degré de liberté étudié dans ce chapitre. On ne considèrera pas l'énergie rotationnelle des fragments (observée dans les expériences [15, 16]) car elle est faible comparée aux modes ν_2 et ν_3 (< 0.1 eV).

4.2 Etats diabatiques et couplages spin-orbite

Nous allons faire des calculs de dynamique sur les blocs de symétries A_1 et E. Plutôt que d'utiliser les spin-orbitales qui sont les vecteurs propres de l'hamiltonien électronique total, incluant le spin-orbite, il est plus simple pour un calcul de dynamique de se placer dans une base diabatique, qui consiste en des états spin-orbitaux qui sont les vecteurs propres de la partie électrostatique de l'hamiltonien. Le spin-orbite donne alors les éléments de couplage hors-diagonaux. Cette matrice peut être extraite des données Molpro [23].

Le bloc A_1 contient deux états, le fondamental A_1 couplé à l'état ${}^3E(M_s=\pm 1)$. La diagonalisation de l'hamiltonien électronique total incluant le spin-orbite donne deux états adiabatiques : le fondamental $A_1(\tilde{X})$ et le 3Q_0 (cf. chap. 2).

Le bloc E contient trois états : ${}^3E(M_s=0)$, ${}^1E(M_s=0)$ et 3A_1 . Le quatrième état E provenant du 3E n'est pas pris en compte dans le calcul de dynamique car la projec-

tion de son moment angulaire approché $\Omega=2$ est différente de celle des autres états E ($\Omega=1$). Il est donc faiblement couplé avec les autres états. La diagonalisation de l'hamiltonien électronique total incluant le spin-orbite donne les états adiabatiques 3Q_1 , 1Q_1 et 4E (cf. chap. 2).

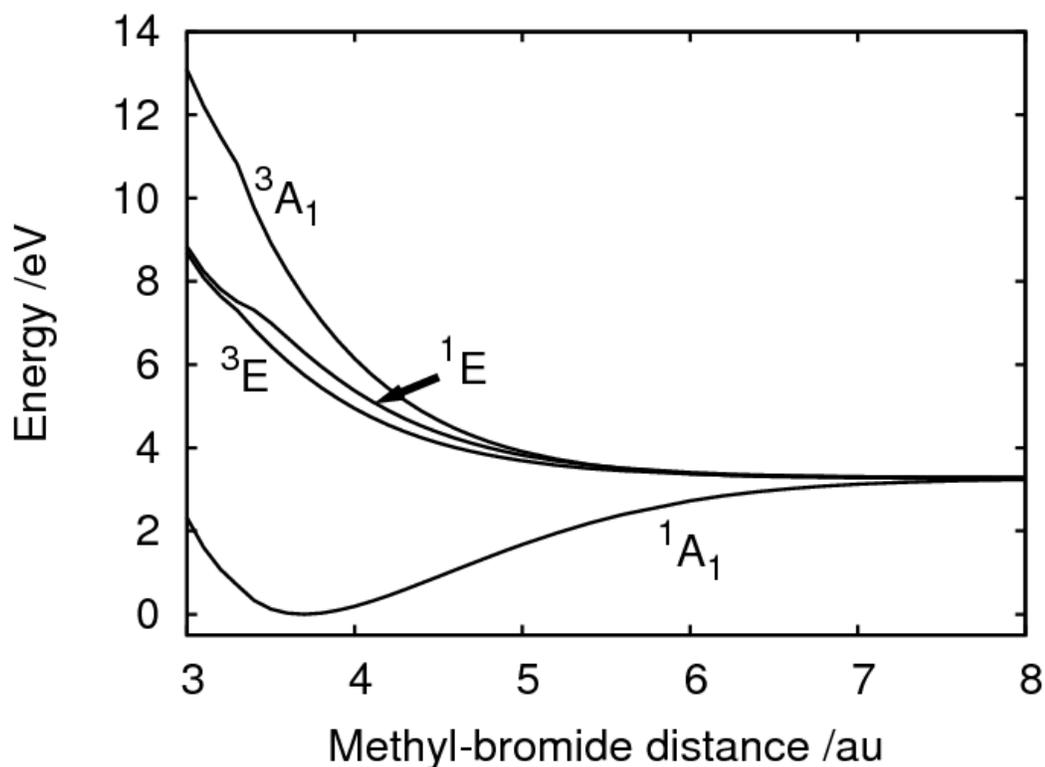


FIGURE 4.1 – Courbes d'énergies potentielles diabatiques utilisées dans le calcul, qui correspondent aux valeurs propres de la partie électrostatique de l'hamiltonien électronique, sans l'opérateur spin-orbite.

Les énergies des états de valence considérés dans cette étude sont montrées sur la figure Fig.4.1 en fonction de la distance méthyle-brome quand l'interaction spin-orbite n'est pas inclu.

Les éléments de couplage spin-orbite entre ces états diabatiques sont calculés par Molpro[23] et tracés sur la Fig. 4.2. A grande distance, ces couplages deviennent constants. Ces valeurs constantes peuvent être obtenues par des considérations de couplage de moments angulaires à partir de l'écart spin-orbite δ de l'état fondamental du brome atomique.

Dans le bloc de symétrie A_1 , on obtient la matrice spin-orbite suivante, dans la

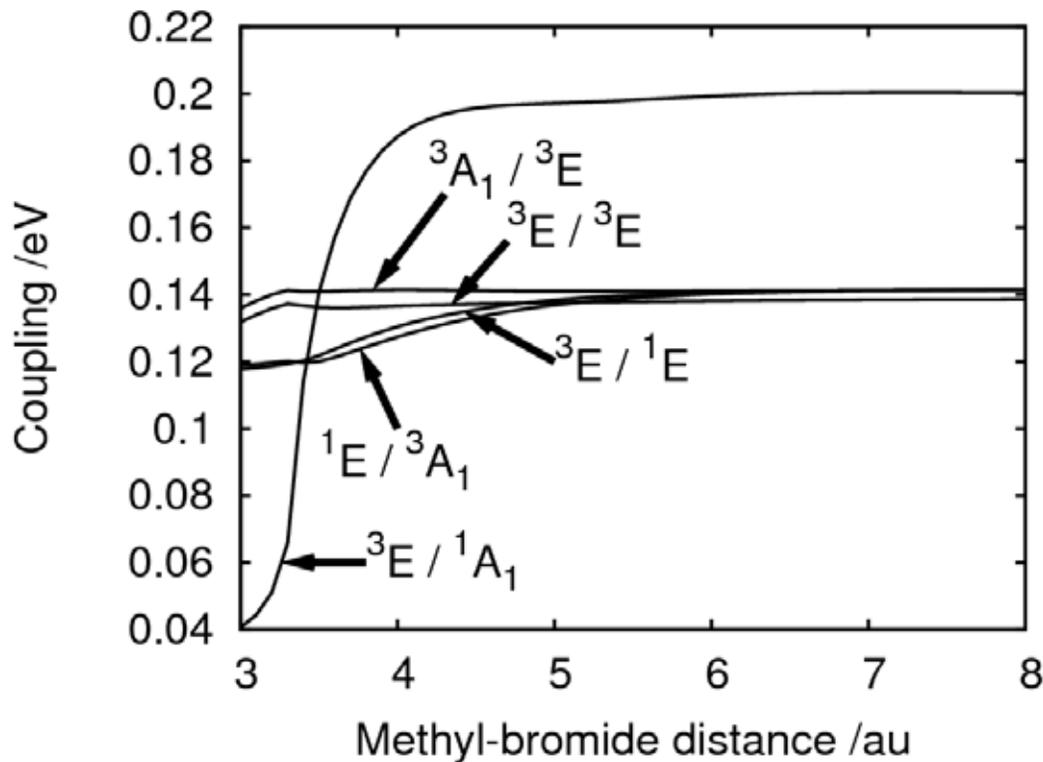


FIGURE 4.2 – Elements de couplage spin-orbite dans la base diabatique.

base ($^1A_1, ^3E$) (cf. chap. 2) :

$$H_{so}^{A_1} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\sqrt{2}\delta}{3} \\ \frac{\sqrt{2}\delta}{3} & \frac{\delta}{3} \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

La diagonalisation de cette matrice donne un état fondamental $A_1(\tilde{X})$ corrélé à $\text{Br}(^2P_{\frac{3}{2}})$ et l'état excité 3Q_0 corrélé à $\text{Br}^*(^2P_{\frac{1}{2}})$. De la même façon, pour le bloc de symétrie E, la matrice spin-orbite dans la base ($^3E, ^1E, ^3A_1$) est :

$$H_{so}^E = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta}{3} & \frac{\delta}{3} \\ \frac{\delta}{3} & 0 & \frac{\delta}{3} \\ \frac{\delta}{3} & \frac{\delta}{3} & 0 \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

La diagonalisation donne deux états corrélés à $\text{Br}(^2P_{\frac{3}{2}})$ (3Q_1 et 1Q_1 correspondant à la projection du moment angulaire total du fragment Br $\omega = \frac{1}{2}$ et $\frac{3}{2}$) et un état corrélé à $\text{Br}^*(^2P_{\frac{1}{2}})$ ($4E$).

De plus, comme montré par la figure Fig. 4.2, à grande distance, les couplages $^3E/^1E$, $^1E/^3A_1$, $^3E/^3A_1$ comme le terme diagonal $^3E/^3E$ ($M_s = \pm 1$) ont tous la même valeur, tandis que le couplage $^1A_1/^3E$ est $\sqrt{2}$ fois plus grand. Les couplages sont faiblement dépendants de la distance brome-méthyle, sauf pour le $^1A_1/^3E$.

4.3 Dynamique de photodissociation

Les transitions parallèles et perpendiculaires depuis l'état fondamental peuplent les états des blocs de symétrie A_1 et E .

La figure 4.3 montre le produit entre la fonction d'onde vibrationnelle fondamentale dans l'état $A_1(\tilde{X})$ et les moments de transition dipolaire électrique entre le fondamental et les différents états électroniques adiabatiques excités.

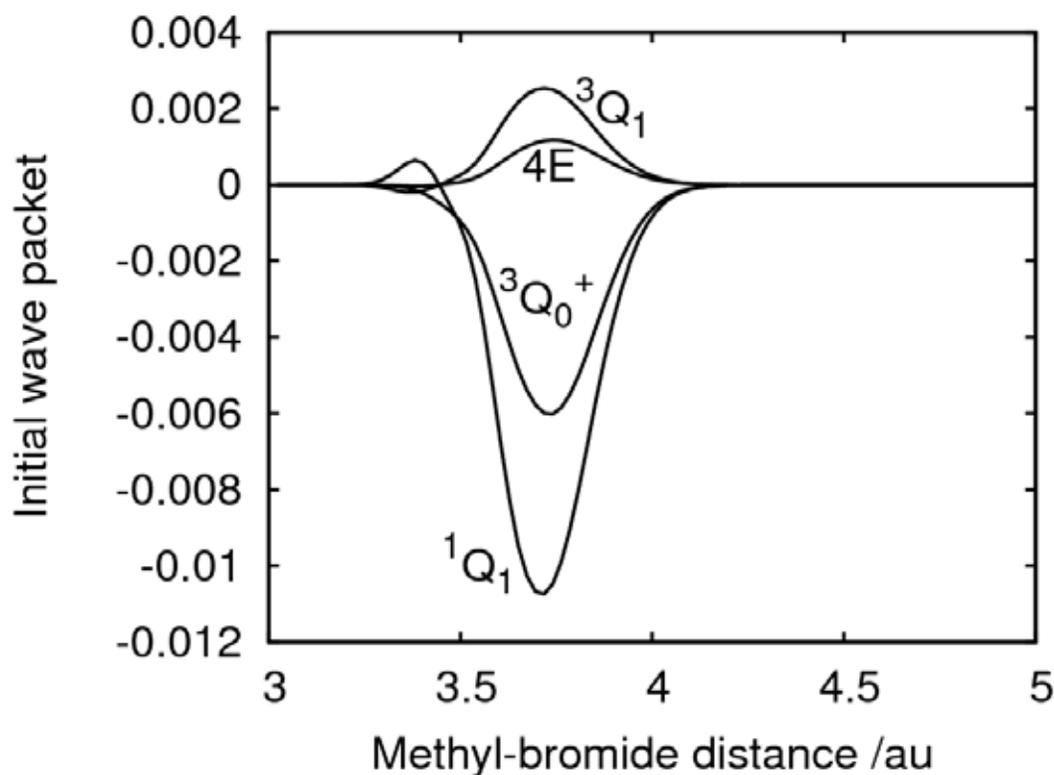


FIGURE 4.3 – Produits entre la fonction d'onde vibrationnelle fondamentale dans l'état $A_1(\tilde{X})$ et les moments de transition dipolaire électrique entre le fondamental et les différents états électroniques adiabatiques excités, indiqués par le nom de chaque courbe, en fonction de la distance méthyle-brome. Ces produits sont les états initiaux pour la propagation du paquet d'ondes.

Ces produits peuvent être considérés comme le résultat du processus de photoexcitation, et l'état initial pour la dynamique du paquet d'onde sur les surfaces d'énergie potentielle électronique couplées par l'interaction spin-orbite. Ces produits reflètent la forme de l'état vibrationnel fondamental, une courbe en forme de cloche, et celle du moment de transition dipolaire.

En particulier, les moments de transition entre le fondamental et les états 3Q_1 et 1Q_1 diminuent fortement vers 3.5 ua, à cause du mélange avec les états de Rydberg

5s [51]. Ceci induit des maxima secondaires pour les paquets d'ondes initiaux de 3Q_1 et 1Q_1 vers 3.4 ua, ce qu'on s'attend à retrouver dans les maxima secondaires des sections efficaces d'absorption à grande énergie (ces maxima sont aux alentours de 7-7.5 eV, et sont faibles, voir Fig. 4.4)

Le paquet d'onde initial de l'état 1Q_1 a une grande amplitude, c'est la contribution la plus importante à l'absorption. La seconde est celle de l'état 3Q_0 , tandis que l'absorption vers les états 3Q_1 et 4E sont plus faibles.

Ces produits ensuite transformés dans la base diabatique forment la condition initiale pour la propagation du paquet d'ondes. Les transitions parallèles peuplent l'état 3Q_0 , et induisent de possibles transferts de population entre le 3Q_0 et l'état fondamental grâce à l'interaction spin-orbite. Les transitions perpendiculaires excitent les états 3Q_1 , 1Q_1 et 4E, et à nouveau, le spin-orbite peut induire des transferts de population entre ces états.

La figure 4.4 montre les sections efficaces d'absorption totale expérimentales [52] et celles de notre calcul.

Les sections efficaces partielles d'absorption pour les transitions parallèles et perpendiculaires sont également tracées. Les sections efficaces totales calculées sont en très bon accord avec les expérimentales. Toutefois, elles ont été décalées de 0.07 eV pour optimiser cet accord. Ce décalage prend en compte les petites différences entre les énergies de point zéro des modes vibrationnels non inclus dans ce modèle et associées aux états électroniques excités et fondamental. Toutes les données de dynamique calculées dans cette étude ont été corrigées de cette même quantité.

La section efficace partielle perpendiculaire est plus grande que la parallèle pour quasiment toutes les énergies d'excitation excepté dans l'aile rouge de la bande d'absorption où les deux processus ont des amplitudes comparables (Fig. 4.4). Ceci est consistant avec les amplitudes du paquet d'onde initial (Fig. 4.3) et du principe de réflexion [53].

La forte absorption perpendiculaire est induite par le moment de transition important de l'état 1Q_1 . L'absorption parallèle est significative dans l'aile rouge car le potentiel 3Q_0 est plus bas en énergie que le 1Q_1 dans la région de Franck-Condon.

La figure 4.5 montre les sections efficaces partielles pour former du Br et du Br*.

Dans notre modèle, Br est formé uniquement par des excitations perpendiculaires des états 3Q_1 et 1Q_1 car la relaxation vers le fondamental à partir de l'excitation parallèle du 3Q_0 est négligeable. Br* peut être formé à la fois par excitation parallèle du 3Q_0 et par excitation perpendiculaire de l'état 4E.

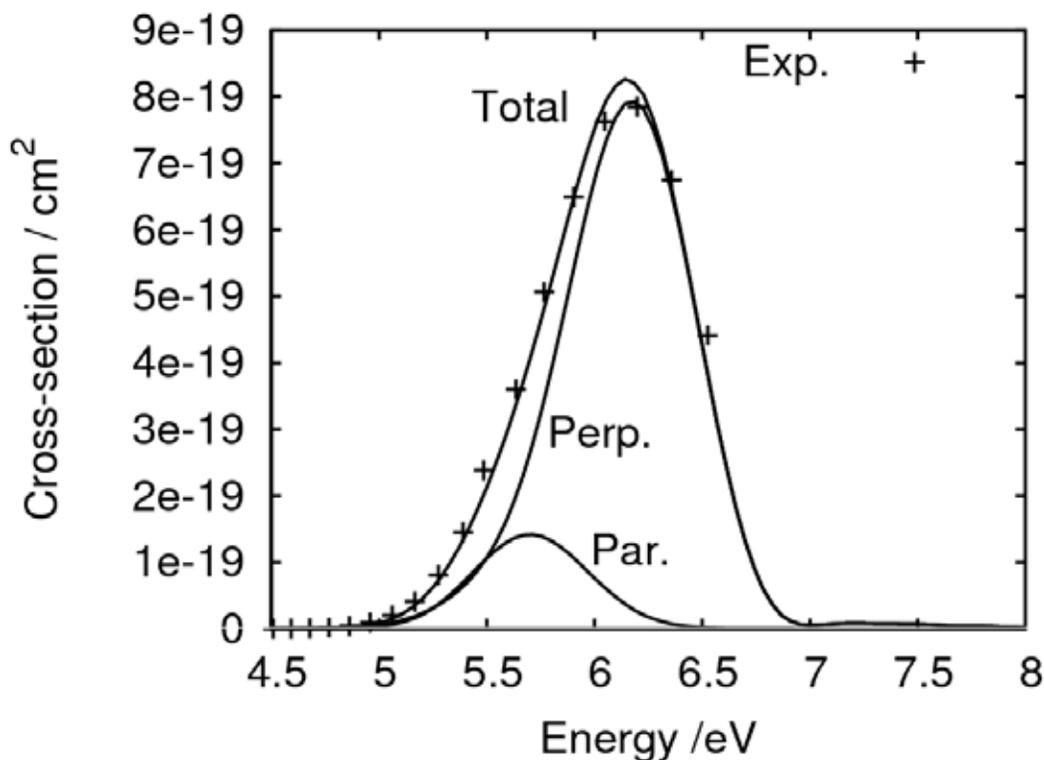


FIGURE 4.4 – Sections efficaces d’absorption totale, expérimentale [52] et calculée dans notre étude. Les sections efficaces d’absorption partielles correspondant aux excitations parallèle et perpendiculaire (sommées sur les états finaux Br et Br* sont également tracées. Les résultats calculés ont été décalés de 0.07 eV vers les hautes énergies.

Le premier maximum pour l’état 4E vers 6 eV est dû à l’absorption vers le 1Q_1 suivie par de faibles transitions non-adiabatiques vers le 4E, tandis que le second vers 7.5 eV correspond à l’absorption directe vers le 4E.

Le couplage spin-orbite induit de fortes transitions non-adiabatiques entre la paire d’états 3Q_1 et 1Q_1 . Ceci est illustré sur la figure 4.6, qui montre les populations pour ces états dans le paquet d’onde cohérent, en fonction de la distance méthyle-brome. Une distance dépendante du temps est définie en moyennant l’opérateur de distance méthyle-brome sur le paquet d’onde dépendant du temps. La figure 4.6 est alors obtenue en substituant cette distance au temps dans la dépendance des populations.

Dans la région de Franck-Condon, le système est principalement dans l’état 1Q_1 , comme attendu d’après le paquet d’onde initial (Fig. 4.3). Cependant, d’importants transferts de populations se produisent vers 6 ua. Ceci correspond au point où le

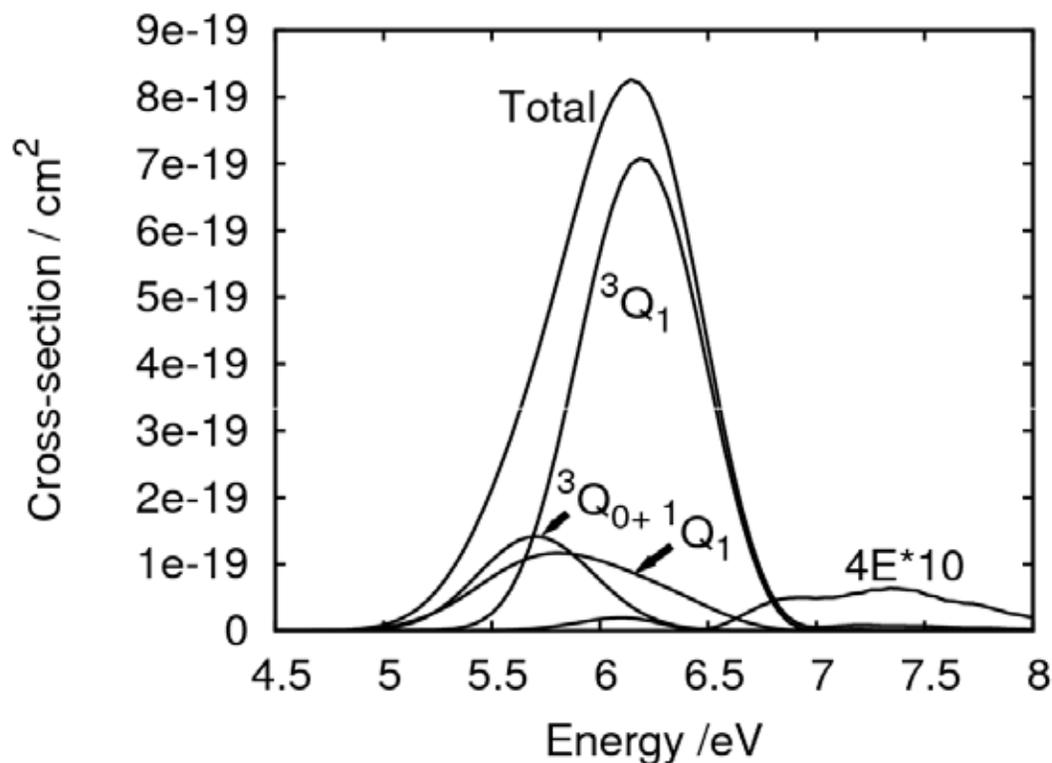


FIGURE 4.5 – Section efficace d’absorption totale et sections efficaces partielles pour la production de $\text{CH}_3+\text{Br}(^1\text{Q}_1)$, $\text{CH}_3+\text{Br}(^3\text{Q}_1)$, $\text{CH}_3+\text{Br}^*(^3\text{Q}_0)$ et $\text{CH}_3+\text{Br}^*(4\text{E})$. La section partielle pour la production de $\text{CH}_3+\text{Br}^*(4\text{E})$ est multipliée par 10.

critère de Massey est le plus faible[54].

Ce critère est le rapport entre le gap d’énergie ΔE entre les états couplés et le produit de la vitesse locale V avec les couplages non adiabatiques P :

$$M = \frac{VP}{\Delta E} \quad (4.3)$$

Ce paramètre donne donc une mesure de l’adiabaticité du problème.

La plupart des transitions non-adiabatiques arrivent à des distances supérieures à celle de l’intersection conique entre les potentiels de $^1\text{Q}_1$ et $^3\text{Q}_0$. Cette intersection a lieu à 4.66 ua dans notre calcul, en excellent accord avec la valeur 4.63 ua de la référence[38].

Cette intersection est supposée jouer un rôle crucial dans la dynamique de photodissociation puisque les transitions non-adiabatiques entre le $^3\text{Q}_0$ et le $^1\text{Q}_1$ peuvent avoir lieu à son voisinage, et peupler l’état fondamental final Br à partir d’une

transition initiale perpendiculaire ou l'état excité final Br^* à partir d'une excitation initiale parallèle. Ceci peut avoir un fort impact sur les paramètres d'anisotropie. Si le transfert de population entre $^3\text{Q}_1$ et $^1\text{Q}_1$ a lieu à une distance inférieure de celle de l'intersection conique, cela peut avoir un effet sur les distributions des états produits, en dépeuplant la population du $^1\text{Q}_1$, puis celle du $^3\text{Q}_0$, et finalement celle de l'état excité Br^* .

Mais puisque le transfert de population entre $^3\text{Q}_1$ et $^1\text{Q}_1$ se produit à une distance supérieure à celle de l'intersection conique, il n'y a pas d'impact sur les populations finales de Br et Br^* .

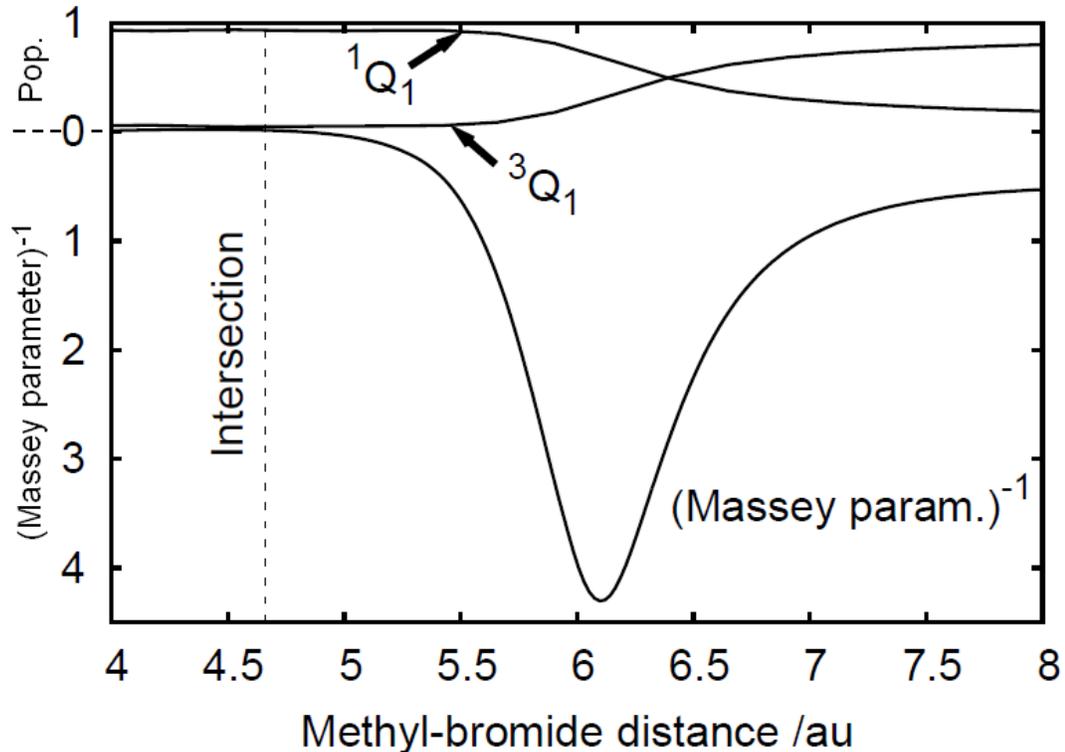


FIGURE 4.6 – Population des états $^3\text{Q}_1$ et $^1\text{Q}_1$, en fonction de la distance méthylebrome (moyennée sur le paquet d'ondes dépendant du temps). L'inverse du critère de Massey [54] est également tracé. La ligne verticale “Intersection” montre la position de l'intersection conique entre les potentiels $^3\text{Q}_0$ et $^1\text{Q}_1$. Le paramètre de Massey est minimal quand les probabilités de transitions non adiabatiques sont maximales.

Le transfert de population entre les états $^3\text{Q}_1$ et $^1\text{Q}_1$ peut aussi être observé si on suppose une simple excitation vers ces états (voir Fig 4.7). Les deux populations finales sont montrées, chacun correspondant à l'excitation initiale d'un seul état, soit $^3\text{Q}_1$ soit $^1\text{Q}_1$. L'excitation initiale de l'état $^1\text{Q}_1$ donne une population prédominante finale $^3\text{Q}_1$, et vice versa.

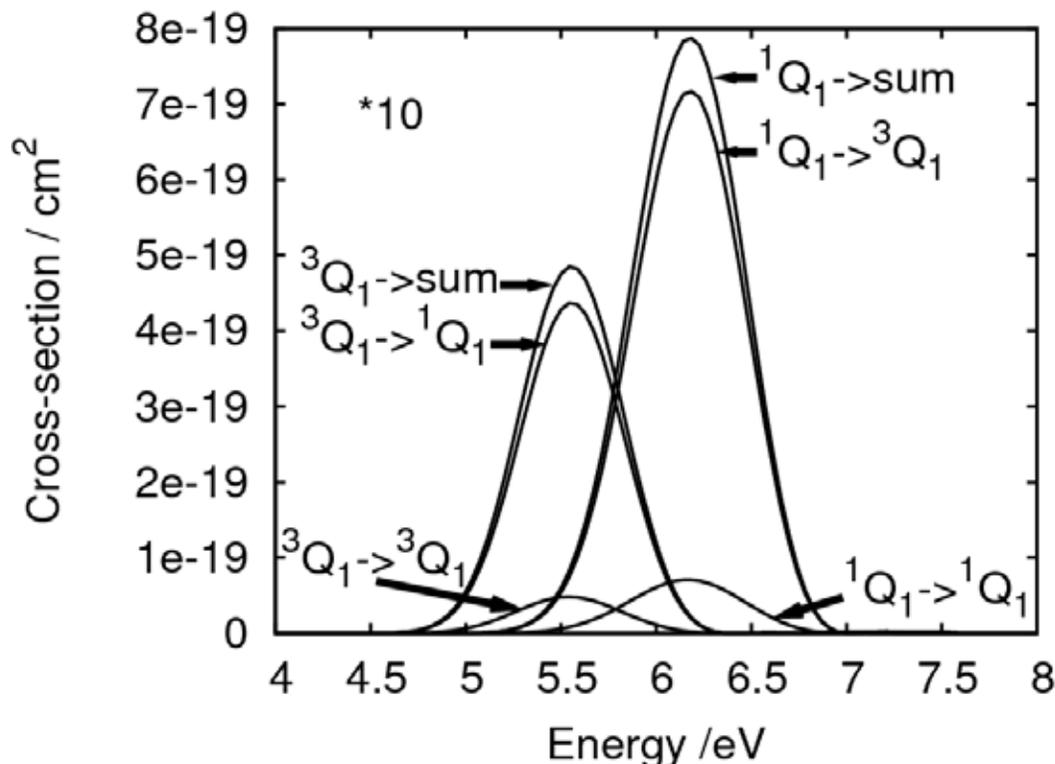


FIGURE 4.7 – Sections efficaces d’absorption partielles. On considère deux cas d’excitation : le premier est l’excitation du 1Q_1 seul, le second est l’excitation du 3Q_1 seul. Pour chaque cas, les sections efficaces partielles pour la production de $\text{CH}_3 + \text{Br}(^3Q_1)$, $\text{CH}_3 + \text{Br}(^1Q_1)$, et la somme des deux sont tracées. Les trois courbes correspondant à l’excitation de 3Q_1 sont multipliées par 10.

La fig. 4.8 compare les populations de Br dans 3Q_1 ou 1Q_1 pour deux types d’excitation. La première est une excitation cohérente de tous les états accessibles par une transition perpendiculaire. La seconde est une excitation initiale indépendante incohérente de chacun des états 3Q_1 et 1Q_1 . Dans ce cas, on somme les populations finales de chaque état sur les deux excitations indépendantes. La différence entre les deux ensembles d’excitations donne des informations sur les effets d’interférence entre les différentes excitations qui surviennent pour l’excitation cohérente. Ces interférences induisent une augmentation de la population finale de 1Q_1 et une baisse de celle de 3Q_1 , en particulier dans l’aile rouge de la bande d’absorption.

4.3.1 Rapport de branchement

Comme on peut voir sur Fig. 4.9, le rapport de branchement $[\text{Br}^*]/([\text{Br}^*] + [\text{Br}])$ est proche de $\frac{1}{2}$ dans l’aile rouge de la bande d’absorption. Ceci reflète une compétition entre l’absorption parallèle vers le 3Q_0 , qui crée du Br^* , et l’absorption

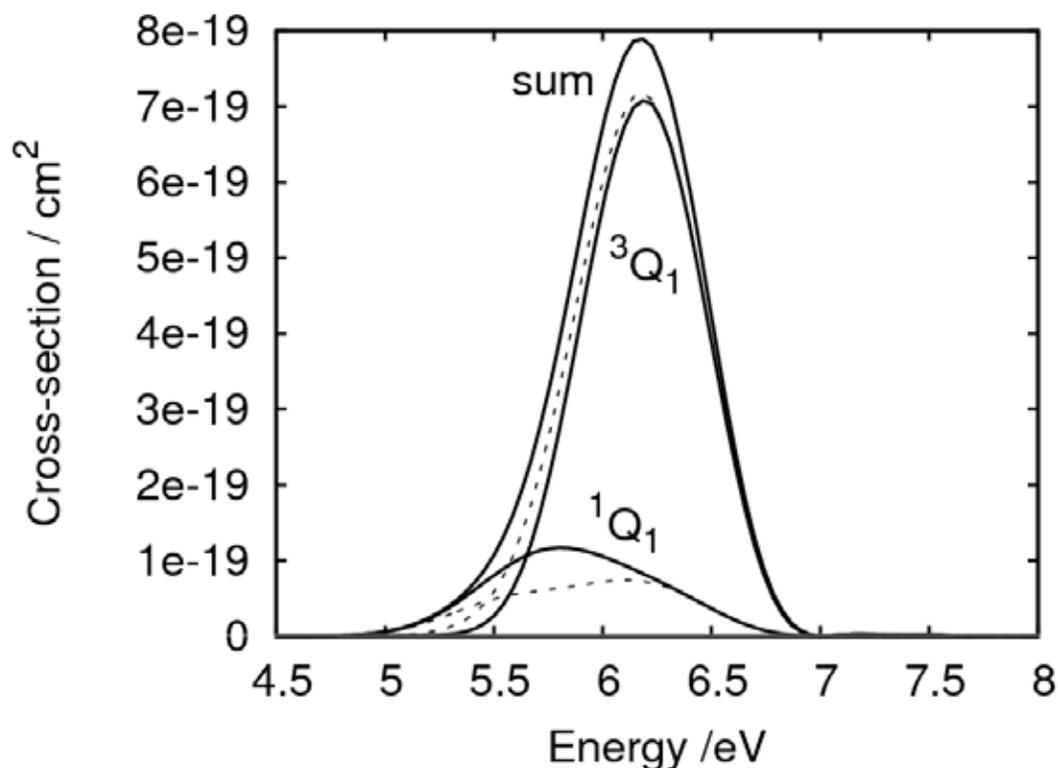


FIGURE 4.8 – Sections efficaces d’absorption partielles. On considère deux cas d’excitation : le premier est l’excitation cohérente des trois états accessibles par une transition perpendiculaire (3Q_1 , 1Q_1 et $4E$). Ceci correspond au cas physique et est tracé en ligne continue. Les populations finales $\text{CH}_3+\text{Br}(^3Q_1)$, $\text{CH}_3+\text{Br}(^1Q_1)$, et la somme des deux sont présentées.

Le second cas d’excitation est une excitation incohérente des états 3Q_1 et 1Q_1 . Les populations finales correspondant à $\text{CH}_3+\text{Br}(^3Q_1)$ et $\text{CH}_3+\text{Br}(^1Q_1)$ sont les sommes des populations obtenues par excitation du 3Q_1 et du 1Q_1 (voir Fig. 4.7) et sont montrées en ligne pointillée.

La différence entre les résultats en continu ou en pointillé vient des effets d’interférence dans le cas de l’excitation cohérente.

perpendiculaire qui donne du Br. Quand l’énergie augmente, le rapport diminue, à cause de la dominance de l’absorption perpendiculaire. Dans l’aile bleue du spectre, néanmoins, l’absorption perpendiculaire vers le $4E$, certes faible, devient dominante et le rapport de branchement vaut quasiment 1. Les oscillations au delà de 7 eV sont dues aux seconds maxima des paquets d’ondes de 3Q_1 et 1Q_1 (Fig. 4.3), liés à l’augmentation des moments de transition dipolaire et aux interactions valence-Rydberg à courte distance.

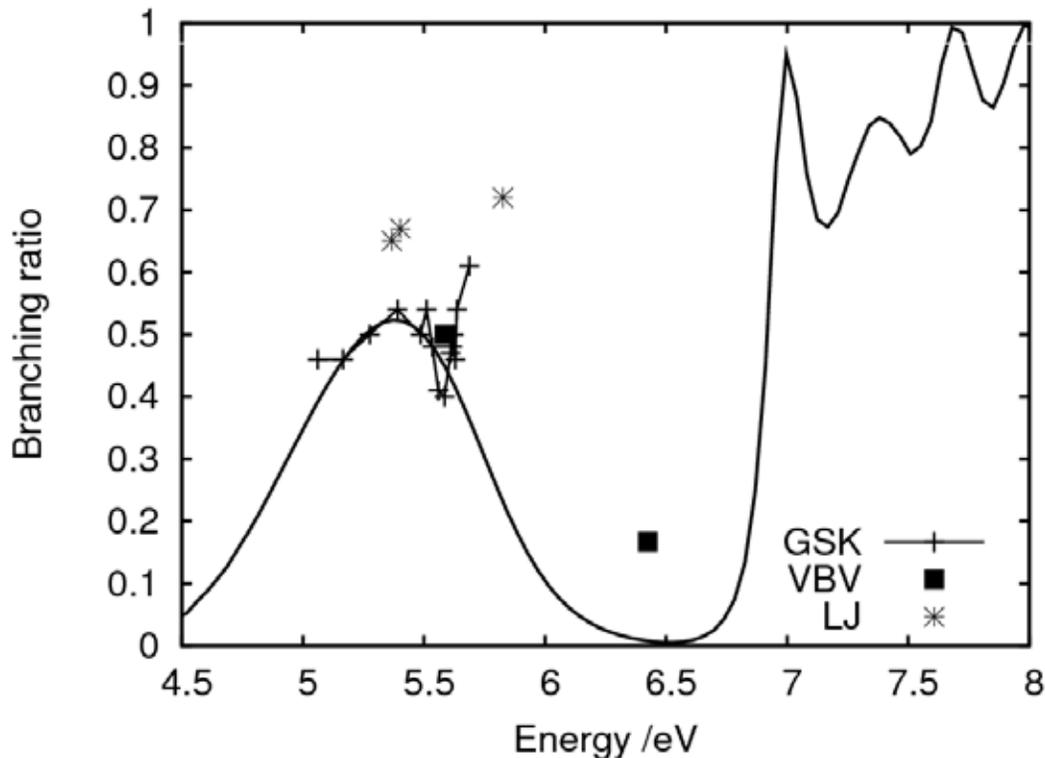


FIGURE 4.9 – Le rapport de branchement calculé $\frac{\sigma_{Br^*}}{\sigma_{Br} + \sigma_{Br^*}}$ en fonction de l'énergie d'excitation. Les symboles correspondent ux résultats expérimentaux issu de : GSK - Gougousi et al (ref.[14]), VBV - van Veen et al (ref.[12]), LJ - Lipciuc et al (ref.[16]).

4.3.2 Paramètre d'anisotropie

Les paramètres d'anisotropie de la figure 4.10 sont obtenus à partir des sections efficaces partielles pour former X=Br ou Br* à partir d'excitations parallèles ou perpendiculaires [55] :

$$\beta_X = \frac{2\sigma_{\parallel}^X - \sigma_{\perp}^X}{\sigma_{\parallel}^X + \sigma_{\perp}^X} \quad (4.4)$$

Br est formé (presque) exclusivement par des transitions perpendiculaires vers 3Q_1 et 1Q_1 dans notre modèle, donc on trouve $\beta_{Br} = -1$. Br* est formé de façon prédominante par une transition parallèle vers 3Q_0 à basse énergie et par une perpendiculaire vers le 4E à haute énergie, ceci explique le passage de $\beta_{Br^*} = 2$ à $\beta_{Br^*} = -1$ aux environs de 6.5 eV.

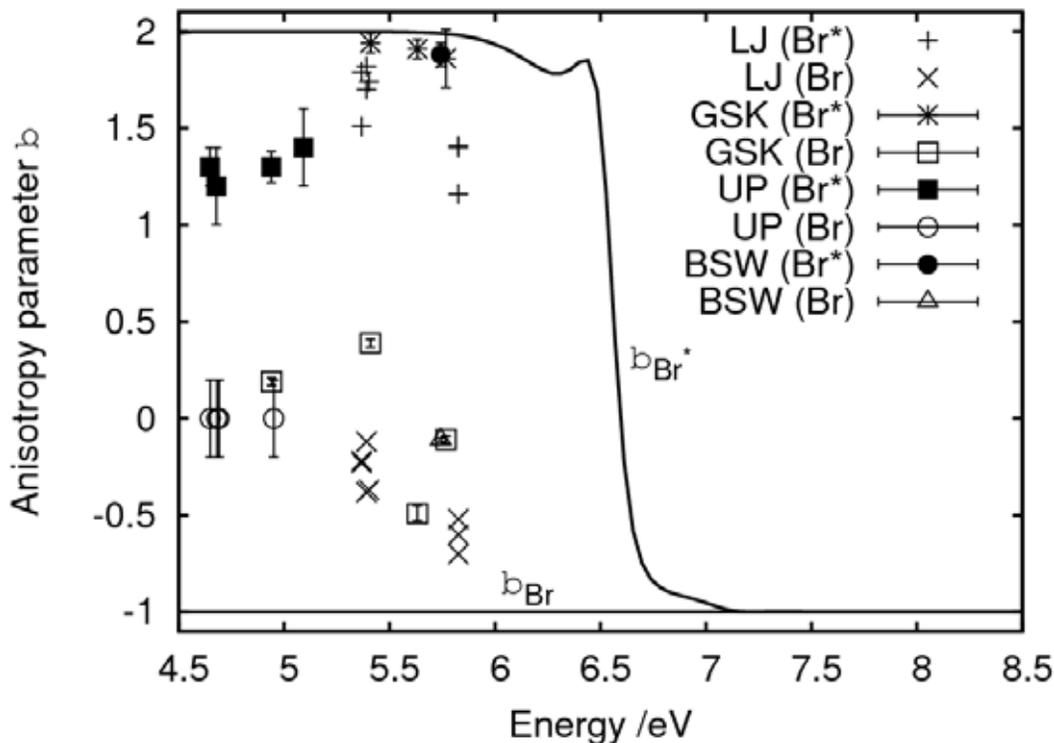


FIGURE 4.10 – Paramètres d’anisotropie pour la formation Br et Br* en fonction de l’énergie d’excitation. Les symboles représentent les résultats expérimentaux : LP(Br) et LP(Br*) : issus de Lipciuc et cie (ref. [16]). GSK(Br) and GSK(Br*) : issus de Gougousi et cie (ref. [14]). UP(Br) and UP(Br*) : issus de Underwood et cie (ref. [15]) .

4.4 Ajout d’un deuxième degré de liberté : l’angle parapluie [74]

Les expériences [12, 13, 14, 15, 16, 17] sur le bromure de méthyle convergent sur le fait que les produits CH₃ sont vibrationnellement plus chauds, surtout dans le mode parapluie ν_2 , quand ils sont formés en conjonction avec le brome dans son état de spin-orbite fondamental que lorsqu’ils sont formés avec le Br*. Ce phénomène est également observé dans d’autres halides de méthyle comme CH₃I [65], mais reste moins prononcé que dans le cas du CH₃Br [62, 63, 64]. Cependant, il n’y a pas de consensus sur son explication physique, et on peut trouver au moins quatre interprétations dans la littérature :

1. En utilisant la mécanique classique, Amatatsu et al [49, 50] proposent que les trajectoires dissociant dans le canal I et venant de l’état 3Q_0 subissent un changement soudain lorsqu’elles passent de la surface de potentiel 3Q_0 à la

surface 1Q_1 et gagnent une importante énergie vibrationnelle à cause de l'angle parapluie différent dans ces surfaces.

2. Hess et al [13] ont corrélé des mesures plus importantes d'énergies d'excitations internes du méthyle dans le canal Br aux formes relatives des surfaces de potentiel 1Q_1 et 3Q_0 en fonction de la distance méthyle-brome. Comme la surface 1Q_1 est plus raide, le brome et le méthyle se séparent plus rapidement que sur la surface 3Q_0 . La molécule a donc moins de temps pour la relaxation durant la dissociation, et produit des fragments méthyle plus excités vibrationnellement.
3. Guo et al [61, 63] ont interprété ce phénomène avec les différences dans la dépendance de l'angle parapluie par rapport au potentiel dans la région de Franck-Condon. La surface de potentiel 3Q_0 a son minimum pour un angle de parapluie très proche de la géométrie de l'état fondamental et le CH_3 pyramidal va passer doucement à la géométrie plane au cours de la dissociation et donner des distributions vibrationnelles froides. A contrario, la surface de potentiel 1Q_1 a un angle de parapluie à son minimum très différent de la géométrie de l'état fondamental et la dissociation dans cet état va produire des fragments plus excités.
4. Contrairement aux interprétations précédentes, les récents calculs ab-initio d'Alekseyev et al [21, 22] montrent que le minimum en fonction de l'angle parapluie, pour des distances fixées C-Br, est quasiment le même pour les états fondamental, 1Q_1 , 3Q_1 et 3Q_0 (différences de l'ordre de 1°), concluant que l'absorption de lumières dans la bande A ne devraient pas provoquer de changements significatifs dans l'angle parapluie.

4.4.1 Bref résumé de la méthode

La méthode utilisée est la même que celle présentée dans le chapitre 2. Les 10 électrons de coeur de Br sont décrits par un pseudopotentiel relativiste du groupe Stuttgart/Cologne[25].

Les 34 électrons restants sont traités avec une base quadruple zeta (AVQZ)[25, 31] incluant de la polarisation (spd pour C, sp pour H et spdf pour Br), et des orbitales diffuses s et p (d'exposants 0.015 et 0.011 respectivement) pour C et Br, utiles pour prendre en compte plus précisément le mélange entre les états de valence et de Rydberg présent dans ce système.

L'état fondamental du système est obtenu par un calcul SCF (12 états de symétrie A' et 5 de symétrie A"). La corrélation statique est introduite avec un CASSCF moyenné sur les états ($2^1A'$, $2^3A'$, $1^1A''$ et $1^3A''$)[32, 33]. L'espace actif comprend toutes les orbitales de valence ($13 A'$ et $5 A''$), les autres orbitales restant fermées.

On fait ensuite un calcul d'interaction de configuration multi-références (MRCI[34, 35]) et un calcul du spin-orbite[25].

Pour le calcul MRCI, l'espace de référence est constitué de l'espace actif du CASSCF avec tous les électrons de valence corrélés.

Une grille à deux dimensions de points ab-initio pour la géométrie C_{3v} figée a été générée : 44 distances méthyle-brome entre 3 et 12 ua, et 32 angles de parapluie entre 54° et 132° (0° correspondant à l'angle parapluie fermé du côté Br, et 180° dans la direction opposée). Le potentiel (ainsi que les moments dipolaires obtenus dans le même calcul) est ensuite interpolé à l'aide de splines cubiques à deux dimensions [67].

Le paquet d'onde est propagé en utilisant la représentation diabatique électronique et le propagateur dans le temps Chebychev[48].

Une représentation "Fourier-grid"[56] de l'hamiltonien augmentée par un potentiel optique est utilisée. Une grille à deux dimensions 128×128 est utilisée et la convergence des résultats a été vérifiée en doublant la taille de cette grille.

La diagonalisation directe de l'hamiltonien dans cette représentation donne l'état vibrationnel associé au potentiel électronique fondamental, qui est multiplié par les moments de transitions dipolaires ab-initio appropriés pour former le paquet d'onde initial à propager sur les potentiels électroniques diabatiques couplés. Les sections efficaces partielles sont obtenues par des demi-transformées de Fourier du paquet d'ondes à grande distance[47] et donnent les distributions produit.

4.4.2 Résultats

La figure 4.11 montre les coupes du potentiel pour la distance $r_{GM-Br}=3.8$ ua figée. Cette distance correspond à la région Franck-Condon pour le potentiel de l'état fondamental.

La figure 4.12 montre les coupes de ces potentiels pour des distances plus grandes. On notera les positions relatives des minima en fonction de θ sur les différents potentiels qui sont aussi montrées sur la figure 4.13.

Si les potentiels sont tracés en fonction de θ pour une distance Brome-Carbone figée, les minima sont à peu près à la même valeur de θ pour tous les potentiels, dans la région de Franck-Condon.

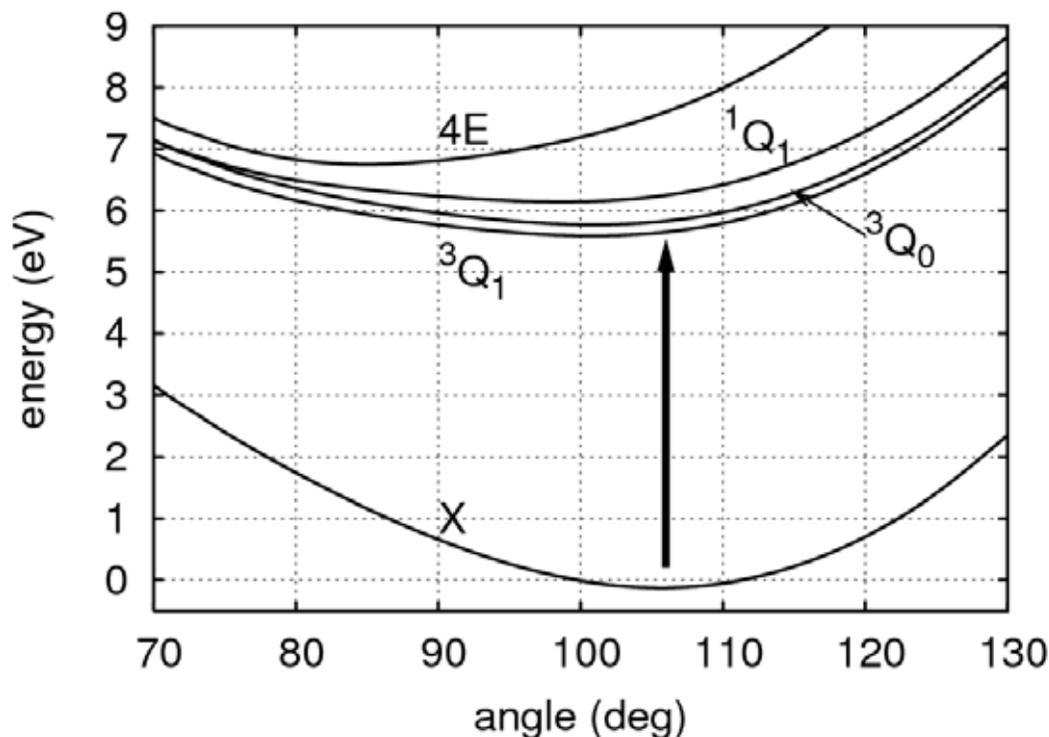


FIGURE 4.11 – Energies des potentiels adiabatiques en fonction de l’angle parapluie, pour $r = r_{G_M-Br} = 3.8$ ua fixé (G_M est le centre de masse du méthyle). Le zéro en énergie est celui de l’état lié vibrationnel fondamental. La flèche symbolise l’absorption du photon dans la région de Franck-Condon.

A r_{G_M-Br} fixée, les potentiels les plus raides en r_{C-Br} ont des minima en θ pour des angles plus petits.

Sur la figure 4.11 pour $r_{G_M-Br} = 3.8$ ua, le potentiel 4E est le plus raide, et décroît rapidement avec r_{C-Br} . C’est également le potentiel avec le plus petit angle minimum avec $\theta = 85^\circ$ (on le voit aussi sur la figure 4.13, cadre du bas). Le potentiel 1Q_1 est le second plus rapide à décroître par rapport à r_{C-Br} et son minimum est pour le second plus petit angle $\theta = 97^\circ$. Les courbes 3Q_1 et 3Q_0 ont des pentes plus douces, et sont minimum pour le même angle : $\theta = 101^\circ$.

Enfin, le potentiel fondamental est plat dans cette région, et est minimum pour $\theta = 106^\circ$.

Cette corrélation entre angle parapluie minimum et raideur des potentiels en fonction de r_{C-Br} est due à la géométrie de la molécule : augmenter la distance r_{C-Br} et l’angle θ simultanément pour maintenir fixée la distance r_{G_M-Br} est énergiquement avantageux si la diminution en énergie induite par l’augmentation de r_{C-Br} est plus grande que l’augmentation en énergie induite par l’angle θ grandissant. Quand

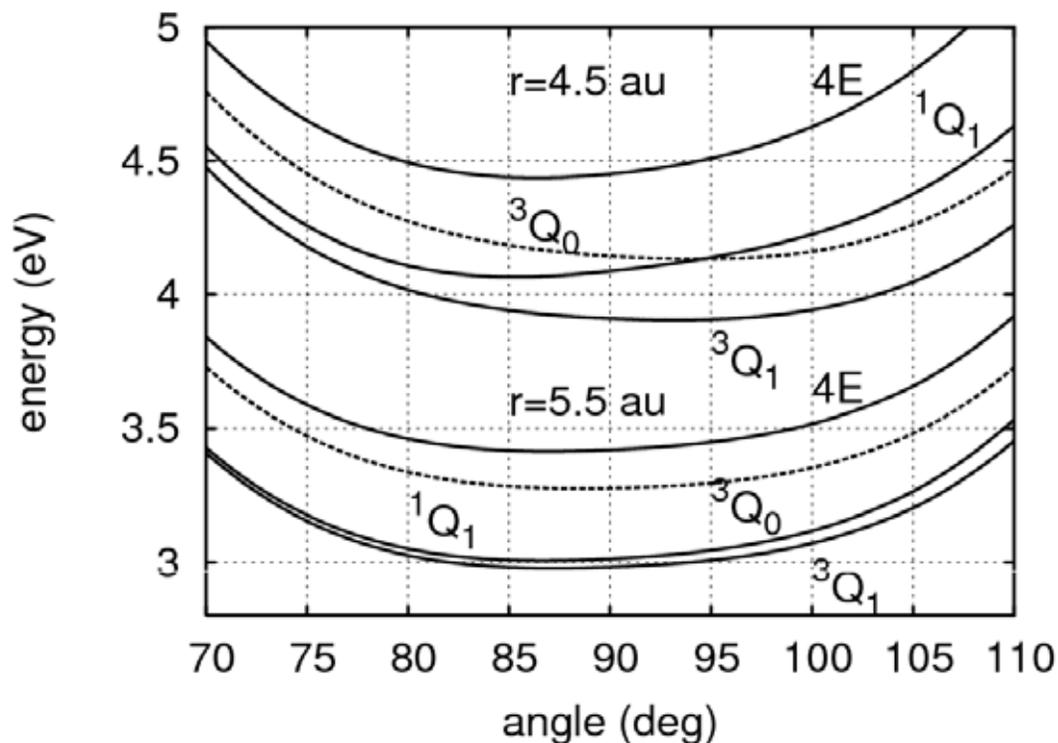


FIGURE 4.12 – Etats adiabatiques de valence excités pour $r = r_{GM-Br} = 4.5$ ua et 5.5 ua. La ligne pointillée correspond à l'état 3Q_0 . Le zéro en énergie est celui de l'état vibrationnel fondamental.

la distance r_{GM-Br} augmente, les différences entre les pentes des potentiels et entre les minima d'angles parapluies diminuent. Sur la figure 4.13 (cadre du bas), autour de 5 ua, on voit que les minima des quatre potentiels de valence excités deviennent proches les uns des autres, et tendent vers leur valeur asymptotique de 90° .

Le croisement entre les potentiels 3Q_0 et 1Q_1 est montré sur les figures 4.12 et 4.13 (cadre du bas).

Dans le système CH_3I , des transitions non-adiabatiques importantes ont lieu entre ces deux états au voisinage de cette intersection conique pour des géométries déformées (c'est à dire hors C_{3v}) et ces transitions sont le contributeur principal à la formation de l'iode dans son état fondamental $\text{I}(^2P_{3/2})$ [57].

Dans le système CH_3Br , nous avons vu que ce mécanisme est moins important que l'excitation vers l'état 1Q_1 qui conduit directement vers l'état fondamental du brome. L'angle de croisement θ_c augmente avec r_{GM-Br} . L'angle minimum du potentiel 1Q_1 est plus faible que celui du potentiel de 3Q_0 et le potentiel 1Q_1 est plus bas

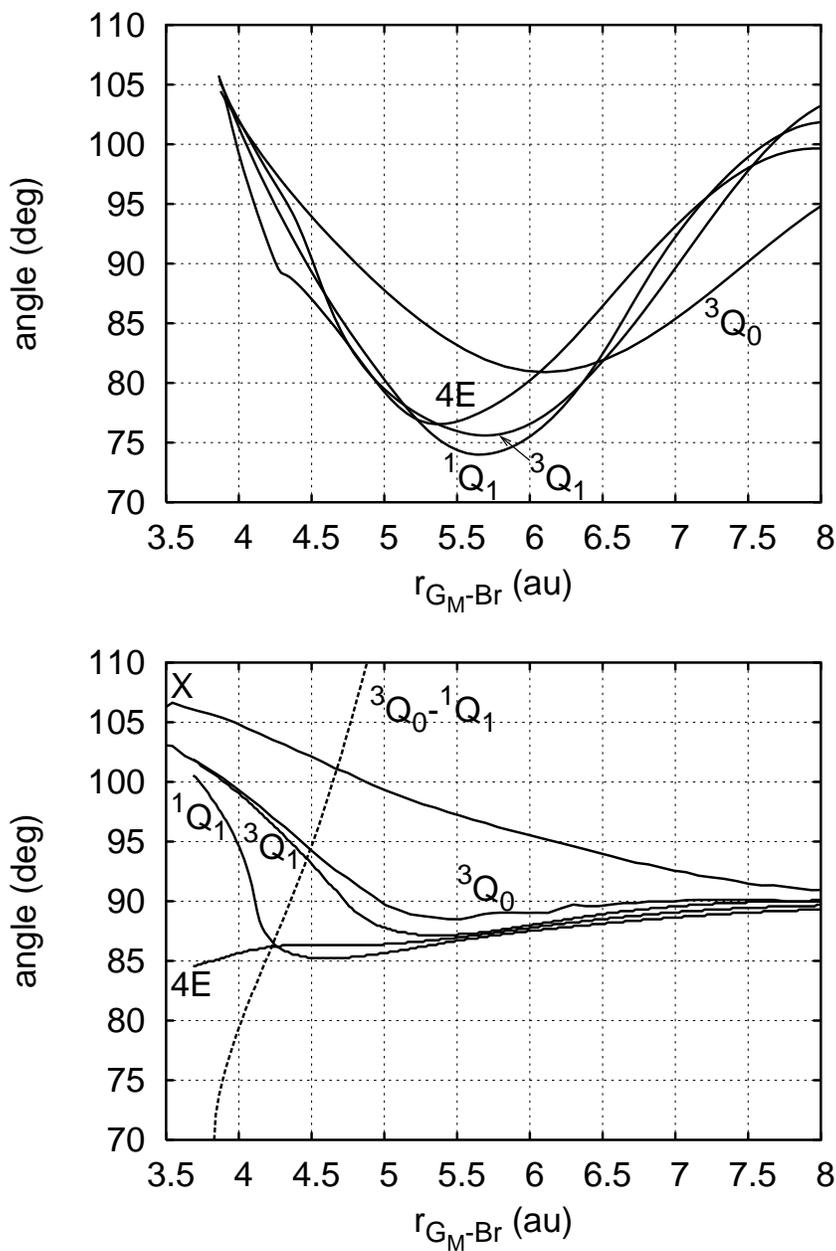


FIGURE 4.13 – Cadre du haut : trajectoires correspondants aux valeurs moyennes de la distance et de l'angle $\langle r_{GM-Br} \rangle(t)$, $\langle \theta_{GM-Br} \rangle(t)$ par rapport aux composantes du paquet d'ondes sur les états électroniques $3Q_1$, $3Q_0$, $1Q_1$ et $4E$.

Cadre du bas : minima par rapport à l'angle parapluie θ des potentiels de valence excités et fondamental pour des distances r_{GM-Br} fixées. La ligne pointillée labellée $3Q_0-1Q_1$ est la ligne d'intersection entre les potentiels.

que celui du 3Q_0 pour $\theta < \theta_c$, et plus haut pour $\theta > \theta_c$ (fig. 4.12 pour $r_{GM-Br}=4.5$ ua).

La figure 4.13 (cadre du haut) montre également les valeurs moyennes des coordonnées par rapport aux composantes du paquet d'ondes $\langle r_{GM-Br} \rangle (t) = \langle \psi_i(t) | r_{GM-Br} | \psi_i(t) \rangle$ et $\langle \theta \rangle (t) = \langle \psi_i(t) | \theta | \psi_i(t) \rangle$, avec i étant l'un des quatre états 3Q_0 , 3Q_1 , 1Q_1 et 4E.

Les paires $(\langle r_{GM-Br} \rangle (t), \langle \theta \rangle (t))$ définissent des trajectoires dans l'espace des coordonnées qui donnent un aperçu physique du mouvement des paquets d'ondes. L'état 3Q_0 est initialement peuplé depuis le fondamental par une transition parallèle à l'axe de symétrie, et les trois autres états par une transition perpendiculaire.

Le moment de transition perpendiculaire est le plus fort pour 1Q_1 , et le plus faible pour 4E[58]. Dans un premier temps, la distance augmente et l'angle parapluie se referme. Le taux de diminution de l'angle parapluie est lié aux différences entre minima d'angles parapluies des potentiels (fig. 4.11) : la diminution est plus rapide pour 4E, plus lente pour 3Q_0 et 3Q_1 , et intermédiaire pour 1Q_1 . Les trajectoires sont influencées par les formes des PES et simultanément par les transferts de populations entre les états électroniques. Par exemple, le noeud sur la trajectoire 4E aux environs de $r_{GM-Br}=4.3$ ua et $\theta = 89^\circ$ est dû à un transfert de population depuis le 3Q_1 vers le 4E. Il existe d'importants transferts de population entre les états 1Q_1 et 3Q_1 [58] : sur la figure fig. 4.13 (cadre du haut) les trajectoires 1Q_1 et 3Q_1 restent donc proches l'une de l'autre et se croisent à plusieurs reprises.

Dans l'ensemble, les trois trajectoires correspondant à l'excitation perpendiculaire ont une plus grande amplitude de mouvement en angle parapluie que la trajectoire 3Q_0 qui correspond à l'excitation parallèle. Ceci est dû au fait que l'excitation du mode parapluie pour les états 3Q_1 , 1Q_1 et 4E est plus haute que pour l'état 3Q_0 . Comme l'état 4E est moins peuplé que les autres, et que 3Q_1 et 1Q_1 dissocient vers CH_3+Br tandis que 3Q_0 conduit à CH_3+Br^* , les distributions les plus chaudes du mode parapluie sont supposées être quand le méthyle est produit avec Br plutôt qu'avec Br^* . Ceci est consistant avec l'expérience qui montre que l'énergie interne du méthyle est plus importante dans le canal Br que dans le canal Br^* .

La figure 4.14 montre la comparaison entre les distributions mesurées et calculées pour deux énergies d'excitation où les résultats expérimentaux étaient connus, et qui correspondent aux ailes bleues et rouges du profil d'absorption[52]. Les distributions calculées sont en bon accord avec les mesurées pour ces deux énergies. Pour la plus faible, les distributions récemment mesurées ([17]) et les calculées sont maximum pour le nombre quantique du mode parapluie $\nu_2=1$ quand Br^* est formé et $\nu_2=2-3$ quand Br est formé. A plus haute énergie, les distributions sont légèrement plus

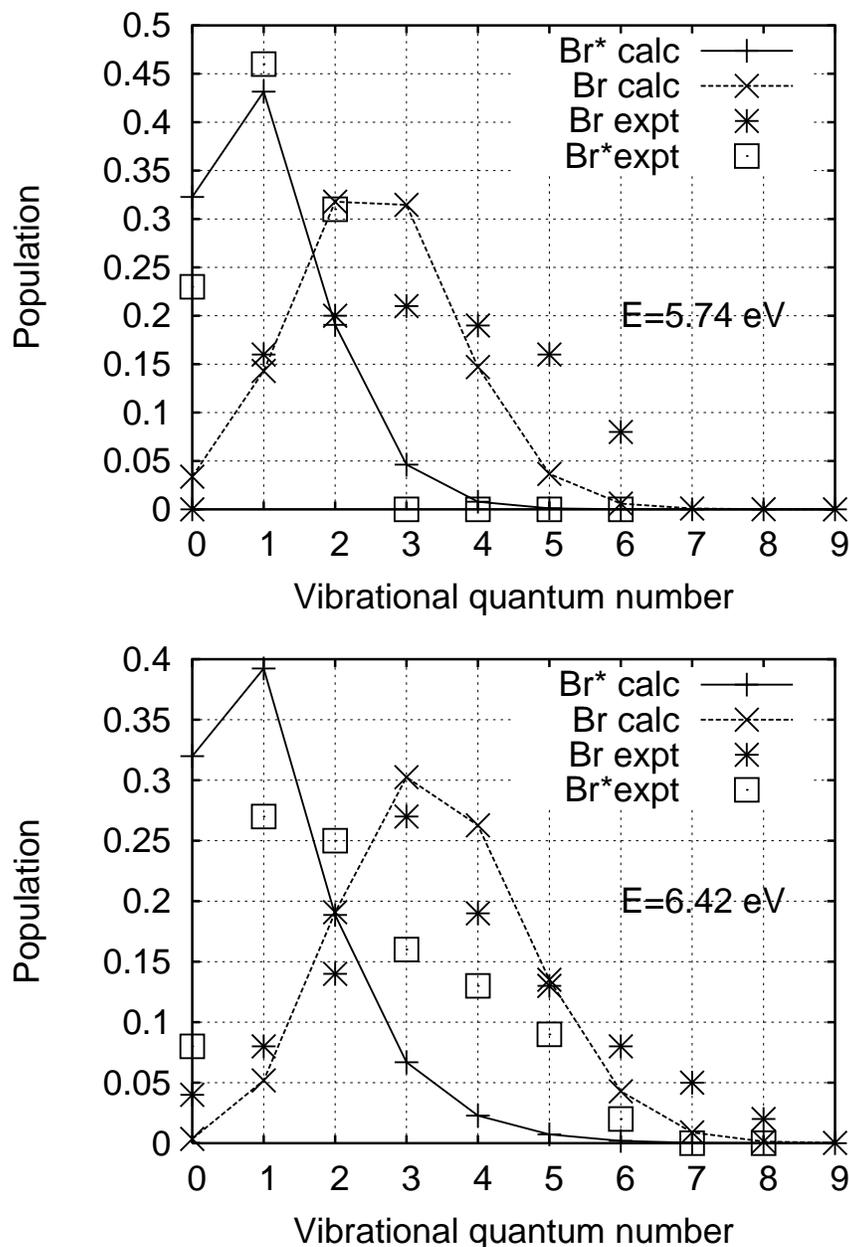


FIGURE 4.14 – Distributions vibrationnelles normalisées des méthyles produits formés avec les états spin-orbite du brome $\text{Br}(^2\text{P}_{3/2})$ et $\text{Br}^*(^2\text{P}_{1/2})$. Cadre du haut : l'énergie d'excitation vaut 5.74 eV (longueur d'onde : 215.9 nm). calc : calcul présent, expt : expérience tirée de [17]. Cadre du bas : l'énergie d'excitation vaut 6.42 eV (longueur d'onde : 193 nm). calc : calcul présent, expt : expérience tirée de [12].

chaudes et ont un maximum à $\nu_2=1$ et $\nu_2=3-4$ respectivement (l'expérimentale[12] étant plus ancienne et probablement moins précise que celle à basse énergie). Ce-

pendant, la distribution calculée à 5.74 eV (215.9 nm) est plus étroite que l'expérimentale. Une explication possible pour cette divergence peut être l'influence des modes vibrationnels négligés dans ce calcul à dimension réduite. En effet, on sait d'après l'expérience[16] qu'une fraction significative de méthyle produit peut être excitée dans les modes vibrationnels ν_1 et ν_4 . Inclure ces modes de vibrations requiert une extension de notre modèle avec des surfaces d'énergie potentielle électronique ab-initio à plus grand nombre de degrés de liberté.

4.5 Discussion

4.5.1 Comparaison avec le système HBr

Le système CH_3Br présente des similarités qualitatives avec le mieux connu HBr (ref.[59, 60]). Les labels utilisés pour HBr sont ceux du groupe de symétrie $C_{\infty v}$. Les équivalents des états ${}^3\text{Q}_0$, ${}^3\text{Q}_1$, ${}^1\text{Q}_1$ et 4E sont $\text{a}^3\Pi_0$, $\text{a}^3\Pi_1$, $\text{A}^1\Pi_1$ et $\text{t}^3\Sigma_1$ respectivement. Les potentiels, couplages spin-orbite et moments dipolaires sont qualitativement similaires aux résultats présentés sur les figures 4.1, 4.2 et 4.3.

Cependant, il y a deux différences principales dans les absorptions relatives des différents états. La première est la contribution importante de l'état $\text{t}^3\Sigma_1$ dans HBr, comparée à celle du 4E de CH_3Br : $\text{t}^3\Sigma_1$ a une contribution significative même dans les parties rouges et centrale de la bande d'absorption de HBr, tandis que 4E joue un rôle non négligeable seulement dans la partie bleue du spectre d'absorption de CH_3Br . Par conséquent, le ratio $[\text{Br}^*]/([\text{Br}^*]+\text{[Br]})$ dans la partie centrale de la bande d'absorption est plus grand dans HBr que dans CH_3Br (quasiment nul). De plus, le paramètre d'anisotropie de Br^* passe de 2 à -1 dans la partie rouge du spectre de HBr, dans la partie bleue pour CH_3Br . La seconde différence est la plus faible contribution de l'état $\text{a}^3\Pi_0$ dans l'absorption de HBr, comparée à celle du ${}^3\text{Q}_0$ dans CH_3Br . Le rapport de branchement $[\text{Br}^*]/([\text{Br}^*]+\text{[Br]})$ est donc plus faible dans la partie rouge du spectre de HBr que pour CH_3Br , dû à la plus faible absorption de ${}^3\Pi_0$ qui n'est pas compensée par celle, importante, du $\text{t}^3\Sigma_1$.

Un important point commun entre HBr et CH_3Br est la similarité des transferts de populations entre les états $\text{a}^3\Pi_1$ et $\text{A}^1\Pi_1$ dans HBr, et les états ${}^3\text{Q}_1$ et ${}^1\text{Q}_1$ dans CH_3Br . Ce transfert est expérimentalement observé dans HBr sur les propriétés d'alignement du fragment HBr[59]. En effet, $\text{A}^1\Pi_1$ a une force d'absorption plus forte et est corrélé asymptotiquement à $\text{Br } \omega = \pm\frac{3}{2}$. Cependant, la population du fragment Br mesuré est principalement dans l'état $\omega = \pm\frac{1}{2}$. Ceci montre que des transitions non-adiabatiques de l'état $\text{A}^1\Pi_1$ vers le $\text{a}^3\Pi_1$ (qui est corrélé à $\omega = \pm\frac{1}{2}$) se produisent dans HBr. Des effets d'alignement similaires dans CH_3Br , induits par le fort transfert de population entre ${}^3\text{Q}_1$ et ${}^1\text{Q}_1$, devraient être observables expérimentalement.

4.5.2 Comparaison avec le système CH₃I

Les principales différences entre CH₃Br et CH₃I proviennent de l'interaction spin-orbite plus faible dans CH₃Br.

Pour le système CH₃I, l'absorption parallèle vers l'état ³Q₀ est le processus dominant [57]. L'absorption perpendiculaire vers ³Q₁ et ¹Q₁ est significative seulement dans les ailes du spectre[22]. Par conséquent, le rapport de branchement $[X^*]/([X]+[X^*])$ a un comportement pour X=I opposé à celui de X=Br : il est maximal dans la partie centrale de la bande d'absorption, et diminue sur les ailes.

Le paramètre d'anisotropie correspond à l'absorption parallèle dominante pour I et I*. Ceci suggère que l'iode dans son état fondamental est formé principalement par l'excitation du ³Q₀, suivie par des transitions non-adiabatiques vers le ¹Q₁ au voisinage de l'intersection conique entre ¹Q₁ et ³Q₀, pour des géométries s'éloignant du C_{3v}. Dans CH₃Br, au contraire, Br est formé principalement par excitation directe et dissociation de l'état ¹Q₁ (couplé au ³Q₁).

Les distributions vibrationnelles présentes sont plus chaudes que dans la photodissociation de CH₃I. Comme dans CH₃Br, les distributions du mode parapluie du méthyle pour CH₃I sont plus chaudes pour l'état fondamental spin-orbite de l'halogène que pour l'état excité, mais significativement moins que dans notre système. Les calculs [61, 62, 63, 64] et expériences[65] sur CH₃I convergent sur des pics de distributions pour I* à $\nu_2=0$ et pour I à $\nu_2 = 1$ seulement. Cette différence significative entre les distributions vibrationnelles de CH₃I et de CH₃Br est le signe que les mécanismes dominants pour former l'état fondamental de l'halogène sont différents dans ces deux systèmes. En effet, l'iode est présumée formée principalement par l'absorption du ³Q₀ suivie par des transitions électroniques à grande distance méthyle-iode. Ce système ne subit pas de grande excitation vibrationnelle liée à l'état ¹Q₁ (qui forme le Br avec le méthyle le plus excité) comme décrit dans le bromure de méthyle.

4.5.3 Comparaison avec les données expérimentales de CH₃Br

Les données expérimentales de CH₃Br que l'on peut comparer à notre calcul sont le rapport de branchement et les paramètres d'anisotropie[12, 13, 14, 15, 16, 17] . Ces comparaisons sont tracées sur les figures 4.9 et 4.10. Il y a une dispersion entre les différents ensembles de résultats expérimentaux, qui reflète les différences dans la façon avec laquelle ils ont été obtenus. Les résultats ont d'abord été obtenus avec un système de détection non sélectif sur les états par rapport aux états quantiques produits. Par exemple, les données de la ref.[12, 14] sont non sélectifs par rapport à l'état interne des fragments méthyle. Les contributions de Br et Br* sont obtenus avec les spectres de temps de vol, résultant de l'ionisations par impact électronique[12] ou avec imagerie de vitesse des fragments méthyle produits par ionisation multiphoton

non-résonant[14]. D'un autre côté, une ionisation résonante du brome qui n'est pas sélective pour le méthyle est utilisée dans [13]. Dans [15], les spectres de temps de vol sont obtenus par REMPI (resonance enhanced multiphoton ionization) sélective sur l'état du méthyle. Dans [16], la photodissociation sélective sur les états rotationnels des molécules parents est étudiée, et les rapports de branchement pour les fragments de méthyle sélectionnés par état sont mesurés. Plus récemment[17], les paramètres d'anisotropie sélectifs sur les états ont été obtenus avec une technique d'imagerie de vitesse pour des fragments détectés par REMPI. Nos rapports de branchement sont en excellent accord en particulier avec ceux de la ref.[14], mais il y a quelques différences entre les paramètres d'anisotropie expérimentaux et calculés. L'accord sur les rapports de branchement est remarquable, vu que notre calcul n'incluait pas les transferts de population entre les états 3Q_0 et 1Q_1 au voisinage de l'intersection conique. Ceci suggère que ces transitions non-adiabatiques ne sont pas dominantes dans notre système. Cependant, les différences sur les paramètres d'anisotropie montrent qu'on ne peut pas complètement négliger ce processus.

Il est possible de raffiner le modèle en estimant la contribution des effets non-adiabatiques par un modèle incluant les données expérimentales afin d'améliorer les paramètres d'anisotropie. On suppose que les transitions non-adiabatiques peuvent avoir lieu au voisinage de l'intersection conique, les excitations parallèles et perpendiculaires peuvent donc former des fragments Br dans les deux états spin-orbite :

$$\sigma_{\parallel} = \sigma_{\parallel}^{Br} + \sigma_{\parallel}^{Br^*} \quad \sigma_{\perp} = \sigma_{\perp}^{Br} + \sigma_{\perp}^{Br^*} \quad (4.5)$$

σ_{\parallel}^{Br} résulte d'une excitation parallèle initiale suivie d'une transition du 3Q_0 vers les états 1Q_1 et 3Q_1 , et on appelle P_{01} la probabilité de transition. Ce processus non-adiabatique induit simultanément une décroissance de la population Br^* , et nous avons :

$$\sigma_{\parallel}^{Br} = P_{01}\sigma_{\parallel} \quad \sigma_{\parallel}^{Br^*} = (1 - P_{01})\sigma_{\parallel} \quad (4.6)$$

De la même façon, $\sigma_{\perp}^{Br^*}$ résulte des transitions de 1Q_1 et 3Q_1 vers 3Q_0 , et on appelle P_{10} la probabilité correspondante. Nous avons donc :

$$\sigma_{\perp}^{Br^*} = P_{10}\sigma_{\perp} \quad \sigma_{\perp}^{Br} = (1 - P_{10})\sigma_{\perp} \quad (4.7)$$

Le rapport de branchement est donné par :

$$\frac{[Br^*]}{[Br] + [Br^*]} = \frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\parallel} + \sigma_{\perp}} + \frac{P_{10}\sigma_{\perp} - P_{01}\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\parallel} + \sigma_{\perp}} \quad (4.8)$$

En utilisant eq. 4.4, les paramètres d'anisotropie pour Br et Br^* sont donnés par :

$$\beta_{Br} = \frac{2P_{01}\sigma_{\parallel} - (1 - P_{10})\sigma_{\perp}}{P_{01}\sigma_{\parallel} + (1 - P_{10})\sigma_{\perp}} \quad (4.9)$$

$$\beta_{Br^*} = \frac{2(1 - P_{01})\sigma_{\parallel} - P_{10}\sigma_{\perp}}{(1 - P_{01})\sigma_{\parallel} + P_{10}\sigma_{\perp}} \quad (4.10)$$

On suppose que σ_{\parallel} et σ_{\perp} sont connus grâce aux calculs et les trois quantités $[Br^*]/([Br] + [Br^*])$, β_{Br} et β_{Br^*} grâce à l'expérience. Puis, deux des trois équations linéaires 4.8-4.10 sont suffisantes pour obtenir les deux inconnues P_{01} et P_{10} .

A partir de la figure 4.9, on peut voir que le rapport de branchement expérimental est bien approché par le $\frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\parallel} + \sigma_{\perp}}$ calculé. Ceci signifie que le second terme du côté droit de l'équation 4.8 est négligeable et donc :

$$P_{10}\sigma_{\perp} = P_{01}\sigma_{\parallel} \quad (4.11)$$

Les deux transferts de populations non-adiabatiques s'annulent l'un l'autre.

Notons que cette équation ne pourrait pas être obtenue avec un modèle 1D Landau-Zener [66]. Ce modèle impliquerait la relation de réversibilité $P_{01} = P_{10}$ à la place de β_{Br} . On a vérifié que l'équation de réversibilité donne de trop faibles probabilités de transition et par conséquent de trop faibles améliorations de β_{Br} . Ne pas satisfaire cette équation est possible dans une dynamique multi-dimensionnelle, dans laquelle le paquet d'ondes approche l'intersection conique de façon différente selon les surfaces d'énergies potentielles.

Avec cette condition de balance, les eqs. 4.9-4.10 se simplifient en :

$$\beta_{Br} = -1 + 3P_{10} \quad (4.12)$$

$$\beta_{Br^*} = 2 - 3P_{01} \quad (4.13)$$

L'eq. 4.13 utilisée avec le paramètre d'anisotropie expérimental β_{Br^*} donne P_{01} , l'équation 4.11 donne ensuite P_{10} et finalement, eq. 4.12 donne un β_{Br} amélioré qui peut être comparé aux données expérimentales.

Quand on compare aux résultats expérimentaux, ce modèle donne un rapport de branchement en très bon accord, et un β_{Br^*} en accord exact. Cette amélioration sur β_{Br} est montrée dans le tableau 4.1, avec les probabilités de transition P_{01} et P_{10} . Ces probabilités sont faibles (généralement inférieures à 0,1, sauf dans l'aile rouge), ce qui confirme que négliger les transitions non-adiabatiques à l'intersection conique est raisonnable dans une approximation à l'ordre zéro. La tendance attendue pour les probabilités de transition est une baisse avec les énergies croissantes (une adiabaticité complète est obtenue aux basses énergies et correspond à $P_{01} = P_{10} = 1$ pour un système avec une intersection conique).

Les probabilités de transition de la table 4.1 montrent quelques fluctuations autour de cette tendance moyenne, à la fois pour les résultats du modèle mêlant calculs/expériences et pour ceux de [14]-[17]. Notons aussi que les différents ensembles

λ (nm)	E (eV)	β_{Br} (exp)	β_{Br^*} (exp)	P_{10} (exp)	P_{01} (exp)	Γ (calc)	P_{10} (mix)	P_{01} (mix)	β_{Br} (mix)
277.74 ^b	4.46		1.20			0.04	0.01	0.27	-0.97
266.71 ^b	4.65		1.30			0.11	0.03	0.23	-0.91
266.65 ^b	4.65	0.00				0.11			
264.95 ^b	4.68		1.20			0.12	0.04	0.27	-0.89
264.85 ^b	4.68	0.00				0.12			
264.24 ^b	4.69	0.00				0.13			
251.00 ^b	4.94		1.30			0.30	0.10	0.23	-0.70
250.98 ^b	4.94	0.00				0.30			
250.98 ^a	4.94	0.19				0.30			
250.43 ^b	4.95	0.00				0.31			
243.52 ^b	5.09		1.40			0.41	0.14	0.20	-0.58
231.00 ^c	5.37	-0.22	1.51		0.17	0.52	0.18	0.16	-0.47
231.00 ^c	5.37	-0.23	1.79		0.17	0.52	0.08	0.07	-0.77
230.00 ^c	5.39	-0.12	1.82	0.92		0.52	0.07	0.06	-0.76
230.00 ^c	5.39	-0.38	1.70	0.92		0.52	0.11	0.10	-0.68
230.00 ^a	5.39				0.25	0.52			
229.50 ^c	5.40	-0.37	1.74			0.52	0.09	0.09	-0.72
229.22 ^a	5.41	0.39	1.94			0.52	0.02	0.02	-0.94
229.00 ^c	5.41			0.74		0.52			
220.25 ^a	5.63				0.22	0.40			
220.14 ^a	5.63	-0.49	1.91			0.40	0.02	0.03	-0.94
215.90 ^d	5.74	-0.11	1.88	0.07	0.18	0.30	0.02	0.04	-0.95
215.00 ^a	5.77	-0.11	1.86			0.27	0.02	0.05	-0.95
212.80 ^c	5.83	-0.70	1.16	0.47	0.08	0.22	0.08	0.28	-0.76
212.80 ^c	5.83	-0.60	1.40	0.47	0.08	0.22	0.06	0.20	-0.83
212.80 ^c	5.83	-0.52	1.41	0.47	0.08	0.22	0.06	0.20	-0.83

TABLE 4.1 – λ (nm) et E (eV) : longueur d’onde d’excitation et énergie issues de a : ref.[14], b : ref. [15], c : ref. [16], d : ref. [17].

β_{Br} (exp) and β_{Br^*} (exp) : paramètres d’anisotropie expérimentaux à énergie donnée.

P_{10} (exp) and P_{01} (exp) : probabilités de transitions issues de ref. [14]-[17].

Γ (calc) : $\Gamma = \frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\parallel} + \sigma_{\perp}}$ issu du calcul présent.

P_{01} (mix) : probabilité de transitions issue du modèle mêlant expérience (β_{Br^*} expérimental) et théorie (eq. 4.13).

P_{10} (mix) : probabilité de transitions issue de P_{01} (mix) et eq. 4.11.

β_{Br} (mix) : paramètre d’anisotropie obtenu à partir de P_{10} (mix) et eq. 4.12.

de résultats ne sont pas toujours consistants. Par exemple, les P_{10} de [16] sont très différents, à la fois des données expérimentales de [17] et de celles de notre modèle.

De plus, l'évaluation de ces probabilités mériterait plus d'investigations expérimentales et théoriques.

Finalement, il est intéressant de noter que dans une récente étude sur CH_3I [22], le spectre de photodissociation et les rapports de branchement en excellent accord avec les données expérimentales ont été obtenus sans inclure les processus non-adiabatiques dans le modèle. Nous parvenons à une conclusion similaire pour CH_3Br , en moins inattendu car les paramètres d'anisotropie sont plus consistants avec un processus de photodissociation avec de faibles transitions non-adiabatiques à l'intersection conique.

Conclusion

Le bromure de méthyle, comme tous ses autres dérivés halogénés, joue un rôle important dans la destruction de la couche d’ozone. Le brome est moins présent que le chlore dans la stratosphère, mais il est cinquante à soixante fois plus rapide pour détruire l’ozone.

En terme d’études théoriques et expérimentales, l’iodure de méthyle est de loin le plus étudié des dérivés halogénés du méthyle, contrairement au bromure de méthyle. Néanmoins, une étude expérimentale récente[17] réalisée par un membre du laboratoire CAR de Toulouse a motivé le présent travail.

Ma thèse a pour but d’interpréter ces résultats expérimentaux et de mieux comprendre la photodissociation de ce système en utilisant des calculs ab-initio suivis de simulations de dynamique par paquet d’ondes.

Pour celà, dans une première partie, les méthodes théoriques de chimie quantique ont été présentées. Le package Molpro[23] a été utilisé pour calculer les états de la bande de valence et de Rydberg de CH_3Br , sans puis avec prise en compte de l’interaction de spin-orbite qui joue un rôle fondamental dans ce système.

Dans une seconde partie, les résultats des calculs ab-initio ont été présentés[51]. A l’aide de modèles simplifiés, on a détaillé l’ordre des états attendus, leur configurations électroniques, ainsi que la force présumée des moments dipolaires de transition avec l’état fondamental. La bande de valence comprend six états (de symétrie $^1\text{A}_1$, ^1E , ^3E et $^3\text{A}_1$) sans interaction spin-orbite, et douze avec. Les états optiquement actifs de cette bande sont les états notés $^1\text{Q}_1$, $^3\text{Q}_1$ et $^3\text{Q}_0^+$ dans la notation de Mulliken et l’état 4E provenant du $^3\text{A}_1$. Les états $^1\text{Q}_1$ et $^3\text{Q}_1$ tendent vers $\text{CH}_3+\text{Br}(^2\text{P}_{3/2})$, tandis que $^3\text{Q}_0^+$ tend vers $\text{CH}_3+\text{Br}^*(^2\text{P}_{1/2})$, avec une intersection conique entre $^1\text{Q}_1$ et $^3\text{Q}_0^+$. En ouvrant les orbitales $5s$ et $5p$ du brome, on obtient les bandes de Rydberg $5s$, $5p_{a_1}$ et $5p_e$ comprenant respectivement 8, 8 et 16 états avec spin-orbite.

Dans une troisième partie, on a présenté les méthodes théoriques de dynamique par paquets d’ondes utilisées pour calculer les sections efficaces de photodissociation du bromure de méthyle. La section efficace de photodissociation a été obtenue par transformée de Fourier de la fonction d’autocorrélation dépendant du temps. Le

paquet d'ondes a été propagé sur les surfaces d'énergies potentielles avec un propagateur de Chebychev.

Dans le dernier chapitre, on a présenté les résultats des calculs de dynamique dans la bande valence[58]. Les transitions parallèles et perpendiculaires depuis l'état fondamental peuplent les blocs de symétries A_1 et E . La section efficace totale de photodissociation obtenue est en très bon accord avec les résultats expérimentaux. Dans ce modèle, le brome dans son état fondamental est formé par des excitations perpendiculaires des états 1Q_1 et 3Q_1 , et le brome excité par une excitation parallèle vers l'état $^3Q_0^+$ et perpendiculaire vers l'état $4E$. Un transfert de population a lieu entre les états 1Q_1 et 3Q_1 , bien après l'intersection conique, qui n'a donc pas d'impact sur les populations finales de Br et Br^* . Le rapport de branchement $[Br^*]/([Br^*]+[Br])$ indique une formation du Br par un mécanisme direct d'excitation et de dissociation dans l'état 1Q_1 (contrairement au cas de CH_3I , où l'intersection conique joue un rôle significatif) et est en très bon accord avec les données expérimentales[17]. Le paramètre d'anisotropie est également comparé aux résultats expérimentaux. Les différences observées montrent que les transferts de populations entre le $^3Q_0^+$ et le 1Q_1 ne peuvent pas être complètement négligés.

Le rajout d'un degré de liberté supplémentaire, l'angle parapluie du méthyle, a permis d'obtenir les populations vibrationnelles[74]. Les résultats sont en bon accord avec les données expérimentales, avec quelques différences explicables par l'influence des modes vibrationnels négligés dans ce modèle. Les distributions sont comparées à celles de CH_3I et les différences significatives entre ces deux systèmes confirment que les mécanismes pour former l'état fondamental des halogènes sont différents.

L'ensemble des calculs a été réalisé avec un modèle à dimensionalité réduite dans lequel la molécule est maintenue dans la symétrie C_{3v} , qui ne prend pas en compte les transitions non adiabatiques possibles entre les états 1Q_1 et 3Q_0 (symétrie A_1 et E respectivement). La suite naturelle de ce travail de thèse consisterait à relaxer la géométrie du système de façon à lui permettre d'explorer des géométries où ces transitions seraient possibles. Ceci est obtenu en permettant le pliage de la molécule, c'est-à-dire en permettant au brome de dévier de l'axe du groupement méthyle.

Remerciements

Je commencerai par remercier l'ensemble du personnel du laboratoire Collisions Agrégats et Réactivité de Toulouse pour leur accueil chaleureux. Merci également à Marie-France Rolland et Agnès Cloutour, pour leur disponibilité et leur gentillesse.

Je remercie ensuite Marius Lewerenz et Laurent Bonnet d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon travail.

Après presque quatre années passées dans le même bureau, un grand merci à Bruno Lepetit, mon directeur de thèse, pour sa patience et sa pédagogie. Pour avoir su me trouver de la place dans un emploi du temps ministériel, m'avoir initiée aux joies du programme Molpro et accepté d'être président du Jury de ma soutenance, merci à Thierry Leininger. Pour m'avoir fait enfiler une blouse blanche et des chaussons assortis afin de visiter les coulisses de ses résultats expérimentaux, et pour nos discussions scientifiques ou non, merci à Valérie Blanchet.

Enfin, un grand merci à mes parents Edmond et Colette, ma soeur Laura, mes amis et mon cher et tendre Fabien, qui m'ont tous apportée chacun à leur manière le soutien et les encouragements dont j'avais besoin pour mener à bien ce travail. Je vous dois la concrétisation de mes études.

Annexe A

L'interpolation par splines cubiques

Pour interpoler les valeurs des potentiels électroniques à partir des valeurs tabulées données par Molpro, nous allons utiliser une interpolation splines cubiques[67].

Soit une fonction tabulée $y_i=y(x_i)$, $i=1, \dots, N$. On se place dans l'intervalle $[x_j; x_{j+1}]$. Si on fait une interpolation linéaire dans cet intervalle, on trouve la formule suivante :

$$y = Ay_j + By_{j+1} \quad (\text{A.1})$$

avec

$$A = \frac{x_{j+1} - x}{x_{j+1} - x_j} \quad (\text{A.2})$$

$$B = 1 - A = \frac{x - x_j}{x_{j+1} - x_j} \quad (\text{A.3})$$

Supposons que nous avons également accès aux valeurs tabulées d'une autre fonction notée y'' . On décide d'utiliser les valeurs y''_j et y''_{j+1} comme les coefficients linéaires de deux termes polynomiaux cubiques linéairement indépendants, qui n'altèrent pas l'accord avec les valeurs tabulées y_i et y_{j+1} aux points x_i et x_{j+1} (quelque soit le choix de y''_j et y''_{j+1}). Cette condition impose :

$$y = Ay_j + By_{j+1} + Cy''_j + Dy''_{j+1} \quad (\text{A.4})$$

avec

$$C = \frac{A^3 - A}{6}(x_{j+1} - x_j)^2 \quad (\text{A.5})$$

$$D = \frac{B^3 - B}{6}(x_{j+1} - x_j)^2 \quad (\text{A.6})$$

Les y'' sont en fait les dérivées secondes du polynôme d'interpolation. On dérive l'équation A.4 par rapport à x en utilisant les définitions A, B, C et D, pour calculer

$\frac{dA}{dx}$, $\frac{dB}{dx}$, $\frac{dC}{dx}$ et $\frac{dD}{dx}$:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{y_{j+1} - y_j}{x_{j+1} - x_j} - \frac{3A^2 - 1}{6}(x_{j+1} - x_j)y_j'' + \frac{3B^2 - 1}{6}(x_{j+1} - x_j)y_{j+1}'' \quad (\text{A.7})$$

et

$$\frac{d^2y}{dx^2} = Ay_j'' + By_{j+1}'' \quad (\text{A.8})$$

Comme $A=1$ à x_j , $A=0$ à x_{j+1} , $B=0$ à x_j et $B=1$ à x_{j+1} , l'équation A.8 montre bien que les y'' sont les dérivées secondes de la fonction d'interpolation, et la dérivée seconde doit être continue au passage entre les intervalles (x_{j-1}, x_j) et (x_j, x_{j+1}) .

L'idée importante de l'interpolation splines cubiques est d'assurer cette continuité et de l'utiliser pour déterminer les équations pour les nombres y''_i .

On égalise l'équation A.7 évaluée pour $x=x_j$ dans l'intervalle (x_{j-1}, x_j) et la même équation avec $x=x_j$ dans l'intervalle (x_j, x_{j+1}) . Pour $j=2, \dots, N-1$, on obtient :

$$\frac{x_j - x_{j-1}}{6}y_{j-1}'' + \frac{x_{j+1} - x_{j-1}}{3}y_j'' + \frac{x_{j+1} - x_j}{6}y_{j+1}'' = \frac{y_{j+1} - y_j}{x_{j+1} - x_j} - \frac{y_j - y_{j-1}}{x_j - x_{j-1}} \quad (\text{A.9})$$

Pour une solution unique, on doit spécifier deux conditions supplémentaires, typiquement pour les conditions aux limites à x_1 et x_N :

- on prend y''_1 et/ou $y''_N=0$
- ou bien, on choisit y''_1 et y''_N de façon à avoir une valeur spécifique pour la dérivée première de la fonction d'interpolation à une ou deux des extrémités de l'intervalle.

Concrètement, on appelle un premier programme (spline [67]) une seule fois pour construire une fonction tabulée en tableaux x_i et y_i . Une fois cette étape faite, les valeurs de la fonction interpolée pour n'importe quelle valeur x sont obtenues par des appels d'un second programme (splint [67]) (un appel par point voulu).

Annexe B

Hamiltonien pour le groupe méthyle

B.1 Hamiltoniens pour le groupe méthyle

B.1.1 Modèle diatomique

On considère la droite tri-sectrice aux trois liaisons CH (i.e. celle qui forme le même angle avec les trois liaisons). On décrit le groupe méthyle avec deux pseudo-particules : l'atome de carbone et une particule de masse $3m$ (m : masse de l'hydrogène) correspondant à la projection des trois atomes d'hydrogène sur la tri-sectrice. Le méthyle est alors décrit comme une molécule diatomique, paramétrisée par deux angles sphériques et une distance r . L'hamiltonien s'écrit :

$$H = -\frac{1}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hat{j}^2}{2\mu r^2} \quad (\text{B.1})$$

avec $\mu = 3m(1 - \frac{3m}{M})$. Dans ce qui suit, on utilise le formalisme décrit par Lauvergnat et al [68] pour obtenir des hamiltoniens en dimensionnalité réduite.

B.1.2 Modèle distance-parapluie

On paramétrise CH_3 supposé de symétrie C_3 avec une seule coordonnée interne, la distance z entre la projection des trois atomes H sur la tri-sectrice et l'atome de C. La distance CH (r) est supposée figée. Le référentiel moléculaire est défini par les deux angles sphériques de la tri-sectrice ϕ, θ ainsi qu'un troisième angle d'Euler χ choisi tel que l'une des trois liaisons CH (disons par convention CH_1) est dans le plan (X, Z) du référentiel moléculaire. Les douze coordonnées atomiques sont données par :

$$\begin{aligned} x_1 &= \sqrt{r^2 - z^2}, & x_2 &= -\sqrt{r^2 - z^2} \cos \alpha, & x_3 &= -\sqrt{r^2 - z^2} \cos \alpha, & x_c &= 0 \\ y_1 &= 0, & y_2 &= -\sqrt{r^2 - z^2} \sin \alpha, & y_3 &= \sqrt{r^2 - z^2} \sin \alpha, & y_c &= 0 \\ z_1 &= z, & z_2 &= z_1, & z_3 &= z_1, & z_c &= -3\frac{m}{M}z_1 \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

où m est la masse de l'hydrogène et M la masse totale du système et $\alpha = \frac{\pi}{3}$.

On multiplie ensuite chaque coordonnée par la racine carrée de la masse atomique correspondante. Cela donne la matrice 3×12 \tilde{R} et, par dérivation, la matrice 1×12 \tilde{J} . On obtient alors la matrice 1×1 $S = \tilde{J}^t \tilde{J}$:

$$S = 3m \frac{r^2 - \frac{3m}{M}(r^2 - z^2)}{r^2 - z^2} \quad (\text{B.3})$$

La matrice Σ a un seul élément donné par : $\Sigma = \frac{1}{S}$. La matrice 3×3 I est diagonale :

$$I_{xx} = I_{yy} = 3m \left(\frac{M - 3m}{M} z^2 + \frac{r^2 - z^2}{2} \right) \quad (\text{B.4})$$

$$I_{zz} = 3m(r^2 - z^2) \quad (\text{B.5})$$

La matrice de Coriolis C est nulle. La matrice \tilde{g} obtenue à partir de S , I et C est diagonale, la racine carrée de son déterminant est notée J donné par : $J = \sqrt{SI_{xx}I_{yy}I_{zz}}$.

L'hamiltonien pour la norme de Wilson (eq. 14b de [68]) :

$$\begin{aligned} H_W = J^{1/2} H J^{-1/2} &= -\frac{1}{2} \Sigma \frac{d^2}{dz^2} - \frac{1}{2} \frac{d\Sigma}{dz} \frac{d}{dz} + \frac{j_x^2}{2I_{xx}} \\ &+ \frac{j_y^2}{2I_{yy}} + \frac{j_z^2}{2I_{zz}} + V(z) + V_{sup}(z) \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

La fonction d'onde correspondante ψ_W est : $\psi_W = J^{1/2} \psi$, on doit comprendre la renormalisation de H comme : $H_W \psi_W = J^{1/2} H \psi$.

Le potentiel supplémentaire de Wilson $V_{sup}(z)$ est donné par (eq. 15 de [68]) :

$$V_{sup}(z) = M \frac{\alpha_0 r^8 + \alpha_2 r^6 z^2 + \alpha_4 r^4 z^4 + \alpha_6 r^2 z^6 + \alpha_8 z^8}{24m((3m - M)r^2 - 3mz^2)^3(-6mz^2 + M(r^2 + z^2))^2} \quad (\text{B.7})$$

avec :

$$\alpha_0 = -2M(-3m + M)(36m^2 - 15mM + 2M^2)$$

$$\alpha_2 = 3M(-360m^3 + 249m^2M - 50mM^2 + 4M^3)$$

$$\alpha_4 = 1944m^4 - 972m^3M + 63m^2M^2 - 42mM^3 + 8M^4 \quad (\text{B.8})$$

$$\alpha_6 = 27m(-6m + M)(-2m + M)(-9m + 2M)$$

$$\alpha_8 = 27m^2(-6m + M)^2$$

On peut ensuite renormaliser l'hamiltonien pour supprimer le terme en dérivée première. On obtient :

$$\begin{aligned} \bar{H}_W = \Sigma^{1/2} H_W \Sigma^{-1/2} &= -\frac{1}{2} \Sigma \frac{d^2}{dz^2} + \frac{j_x^2}{2I_{xx}} + \frac{j_y^2}{2I_{yy}} + \frac{j_z^2}{2I_{zz}} + V(z) \\ &+ V_{sup}(z) + V_{reno}(z) \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

où le potentiel de renormalisation est donné par :

$$\begin{aligned} V_{reno}(z) &= \frac{1}{4} \Sigma^{\frac{1}{2}} \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{\Sigma^{\frac{1}{2}}} \frac{d\Sigma}{dz} \right) \\ &= \frac{1}{4} \frac{d^2 \Sigma}{dz^2} - \frac{1}{8\Sigma} \left(\frac{d\Sigma}{dz} \right)^2 \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

La fonction d'onde renormalisée est : $\bar{\psi}_W = (\Sigma J)^{1/2} \psi$. Le potentiel de renormalisation est :

$$V_{reno}(z) = \frac{M^2 r^2 ((-3m + M)r^4 - 6mr^2 z^2 + 9mz^4)}{6m(r^2 - z^2)((3m - M)r^2 - 3mz^2)^3} \quad (\text{B.11})$$

Les potentiels supplémentaires sont tracés sur la figure B.1 pour $m=1822.88$ ua, $M=15*1822.88$ ua, $r=2$ ua. Le potentiel de renormalisation diverge pour $z = \pm r$ et dépend peu de z .

B.1.3 Modèle angle-parapluie

On paramétrise CH_3 supposé de symétrie C_3 avec une seule coordonnée interne, l'angle θ entre chaque liaison et la trisectrice. La distance CH (r) est supposée figée. Le référentiel moléculaire est défini par les deux angles sphériques de la tri-sectrice ϕ, θ ainsi qu'un troisième angle d'Euler χ choisi tel que l'une des trois liaisons CH (disons par convention CH_1) est dans le plan (X,Z) du référentiel moléculaire. Les douze coordonnées atomiques sont données par :

$$\begin{aligned} x_1 &= r \sin \theta, & x_2 &= -r \sin \theta \cos \alpha, & x_3 &= -r \sin \theta \cos \alpha \\ y_1 &= 0, & y_2 &= -r \sin \theta \sin \alpha, & y_3 &= r \sin \theta \sin \alpha \\ z_1 &= r \cos \theta, & z_2 &= z_1, & z_3 &= z_1 \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

$$\begin{aligned} x_c &= 0 \\ y_c &= 0 \\ z_c &= -3 \frac{m}{M} z_1 \end{aligned}$$

où m est la masse de l'hydrogène et M la masse totale du système et $\alpha = \frac{\pi}{3}$.

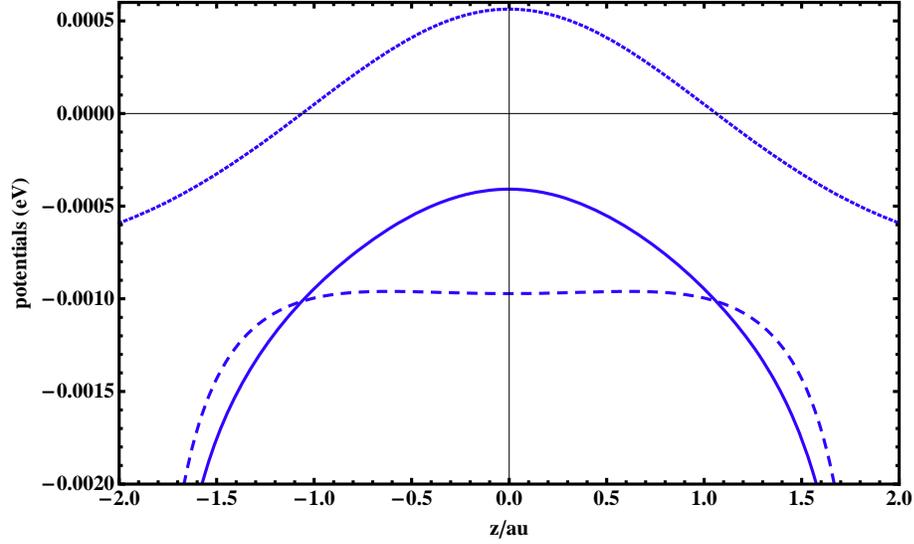


FIGURE B.1 – Potentiels de Wilson (pointillés courts), de renormalisation (pointillés longs) et total (ligne continue) en eV et en fonction de la distance parapluie.

On multiplie ensuite chaque coordonnée par la racine carrée de la masse atomique correspondante. Cela donne la matrice 3×12 \tilde{R} et, par dérivation, la matrice 1×12 \tilde{J} . On obtient alors la matrice 1×1 $S = \tilde{J}^t \tilde{J}$:

$$S = 3mr^2 \left(1 - \frac{3m}{M} \sin^2 \theta \right) \quad (\text{B.13})$$

La matrice Σ a un seul élément donné par : $\Sigma = \frac{1}{S}$. La matrice 3×3 I est diagonale :

$$I_{xx} = I_{yy} = \frac{3}{2}mr^2 \left(1 + \cos^2 \theta - \frac{6m}{M} \cos^2 \theta \right) \quad (\text{B.14})$$

$$I_{zz} = 3mr^2 \sin^2 \theta \quad (\text{B.15})$$

La matrice de Coriolis C est nulle. La matrice \tilde{g} obtenue à partir de S , I et C est diagonale, la racine carrée de son déterminant est notée J donné par : $J = \sqrt{SI_{xx}I_{yy}I_{zz}}$. L'hamiltonien pour la norme de Wilson (eq. 14b de [68]) :

$$\begin{aligned} H_W = J^{1/2} H J^{-1/2} &= -\frac{1}{2} \Sigma \frac{d^2}{d\theta^2} - \frac{1}{2} \frac{d\Sigma}{d\theta} \frac{d}{d\theta} + \frac{j_x^2}{2I_{xx}} \\ &+ \frac{j_y^2}{2I_{yy}} + \frac{j_z^2}{2I_{zz}} + V(\theta) + V_{sup}(\theta) \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

La fonction d'onde correspondante ψ_W est : $\psi_W = J^{1/2}\psi$, on doit comprendre la renormalisation de H comme : $H_W\psi_W = J^{1/2}H\psi$. On a vérifié que cet hamiltonien est rigoureusement identique à celui donné par la ref. [69].

Le potentiel supplémentaire de Wilson $V_{sup}(\theta)$ est donné par (eq. 15 de [68]) :

$$V_{sup}(\theta) = -M \frac{\alpha_0 + \alpha_2 \cos(2\theta) + \alpha_4 \cos(4\theta) + \alpha_6 \cos(6\theta) + \frac{\beta}{\sin^2\theta}}{192mr^2 (M - 3m \sin^2 \theta)^3 (6m - 2M + (M - 6m) \sin^2 \theta)^2} \quad (\text{B.17})$$

avec :

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= 1296m^4 - 2160m^3M + 1512m^2M^2 - 402mM^3 + 31M^4 \\ \alpha_2 &= 648m^4 - 2376m^3M + 2466m^2M^2 - 852mM^3 + 88M^4 \\ \alpha_4 &= -3(432m^4 - 720m^3M + 216m^2M^2 + 2mM^3 - 3M^4) \\ \alpha_6 &= -6m(3m - 2M)(-6m + M)^2 \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

$$\beta = 32M^2(-3m + M)^2$$

On peut ensuite renormaliser l'hamiltonien pour supprimer le terme en dérivée première. On obtient :

$$\begin{aligned} \bar{H}_W = \Sigma^{1/2} H_W \Sigma^{-1/2} &= -\frac{1}{2} \Sigma \frac{d^2}{d\theta^2} + \frac{j_x^2}{2I_{xx}} + \frac{j_y^2}{2I_{yy}} + \frac{j_z^2}{2I_{zz}} \\ &+ V(\theta) + V_{sup}(\theta) + V_{reno}(\theta) \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

où le potentiel de renormalisation est donné par :

$$\begin{aligned} V_{reno}(\theta) &= \frac{1}{4} \Sigma^{\frac{1}{2}} \frac{d}{d\theta} \left(\frac{1}{\Sigma^{\frac{1}{2}}} \frac{d\Sigma}{d\theta} \right) \\ &= \frac{1}{4} \frac{d^2 \Sigma}{d\theta^2} - \frac{1}{8\Sigma} \left(\frac{d\Sigma}{d\theta} \right)^2 \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

La fonction d'onde renormalisée est : $\bar{\psi}_W = (\Sigma J)^{1/2} \psi$. Le potentiel de renormalisation est :

$$V_{reno}(\theta) = \frac{M (15m + 4(2M - 3m) \cos(2\theta) - 3m \cos(4\theta))}{16r^2 (M - 3m \sin^2 \theta)^3} \quad (\text{B.21})$$

Les potentiels supplémentaires sont tracés sur la figure B.2 pour $m=1822.88$ ua, $M=15*1822.88$ ua, $r=2$ ua. Le potentiel de Wilson diverge pour $\theta = 0$ ou π . Le potentiel de renormalisation dépend peu de θ .

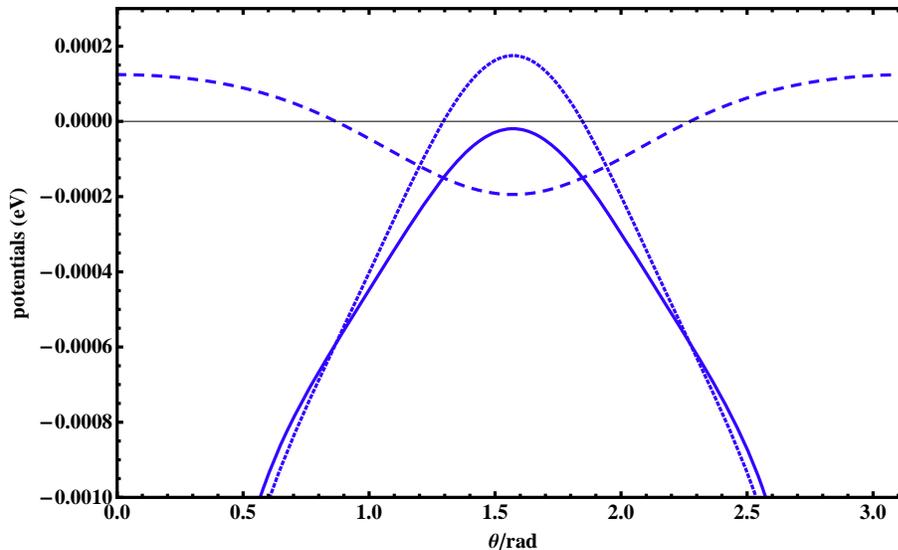


FIGURE B.2 – Potentiels de Wilson (pointillés courts), de renormalisation (pointillés longs) et total (ligne continue) en eV et en fonction de l'angle parapluie.

B.1.4 Modèle Radau

Ces coordonnées sont définies dans [70]. On appelle H le centre de gravité des trois atomes d'hydrogène, G le centre de gravité du méthyle, C la position du carbone. On suppose pour le moment que les trois H n'ont pas nécessairement la même masse. On définit un point canonique R tel que :

$$\overline{CH}.\overline{GH} = \overline{RH}^2 \quad (\text{B.22})$$

les quatre points C, R, G et H étant alignés. Comme $\overline{GH} = \frac{m_c}{M}\overline{CH} = \alpha_0^2\overline{CH}$ par définition du centre de gravité, avec : $\alpha_0 = \sqrt{\frac{m_c}{M}}$, la relation B.22 donne : $\overline{RH} = \alpha_0\overline{CH}$. Par conséquent : $\overline{CR} = \overline{CH} + \overline{HR} = (1 - \alpha_0)\overline{CH}$. Par définition du centre de gravité, $\overline{CG} = \frac{M-m_c}{M}\overline{CH} = (1 - \alpha_0^2)\overline{CH}$. D'où : $\overline{CR} = (1 - \alpha_0)\frac{1}{1-\alpha_0^2}\overline{CG}$ et au final :

$$\overline{CG} = (1 + \alpha_0)\overline{CR} \quad (\text{B.23})$$

Les vecteurs \overline{RH}_i reliant R à chaque atome d'hydrogène ($i = 1 - 3$) s'appellent les vecteurs de Radau. Ils sont reliés aux vecteurs liaisons \overline{CH}_i par : $\overline{RH}_i = \overline{CH}_i - \overline{CR} = \overline{CH}_i - \frac{1}{1+\alpha_0}\overline{CG}$ c'est à dire :

$$\overline{RH}_i = \overline{CH}_i - \frac{1}{1 + \alpha_0} \sum_{j=1}^3 \frac{m_j}{M} \overline{CH}_j \quad (\text{B.24})$$

Pour trouver la relation inverse on écrit : $\sum_{j=1}^3 \frac{m_j}{M} \overrightarrow{RH_j} = \left(\sum_{j=1}^3 \frac{m_j}{M} \right) \overrightarrow{RH} = (1 - \alpha_0^2) \overrightarrow{RH} = \alpha_0(1 - \alpha_0^2) \overrightarrow{CH} = \alpha_0(1 + \alpha_0) \overrightarrow{CR}$. Comme : $\overrightarrow{CH_i} = \overrightarrow{RH_i} + \overrightarrow{CR}$, on obtient :

$$\overrightarrow{CH_i} = \overrightarrow{RH_i} + \frac{1}{\alpha_0(1 + \alpha_0)} \sum_{j=1}^3 \frac{m_j}{M} \overrightarrow{RH_j} \quad (\text{B.25})$$

On peut ensuite calculer les vecteurs depuis le centre de gravité. On a :

$$\overrightarrow{GC} = (1 + \alpha_0) \overrightarrow{RC} = -\frac{1}{\alpha_0} \sum_{j=1}^3 \frac{m_j}{M} \overrightarrow{RH_j} = -\frac{1 - \alpha_0^2}{\alpha_0} \overrightarrow{RH} \quad (\text{B.26})$$

et comme : $\overrightarrow{GH_i} = \overrightarrow{GC} + \overrightarrow{CH_i}$ combinant eq. B.26 avec eq. B.25 :

$$\overrightarrow{GH_i} = \overrightarrow{RH_i} - \frac{1}{1 + \alpha_0} \sum_{j=1}^3 \frac{m_j}{M} \overrightarrow{RH_j} = \overrightarrow{RH_i} - (1 - \alpha_0) \overrightarrow{RH} \quad (\text{B.27})$$

Si l'on pondère les vecteurs $\overrightarrow{GH_i}$, \overrightarrow{GC} , $\overrightarrow{RH_i}$, \overrightarrow{RC} par les masses, alors l'équation B.27 devient une transformation orthogonale 4×4 qui relie les quatre vecteurs pondérés d'origine G aux quatre vecteurs pondérés d'origine R. Le caractère orthogonal de la transformation est ce qui rend l'hamiltonien en coordonnées de Radau simple car $\sum_{j=1}^3 \Delta_{\overrightarrow{GH_j}} + \Delta_{\overrightarrow{GC}} = \sum_{j=1}^3 \Delta_{\overrightarrow{RH_j}} + \Delta_{\overrightarrow{RC}}$.

On paramétrise CH_3 supposé de symétrie C_3 avec une seule coordonnée interne, l'angle θ entre chaque vecteur de Radau et sa trisectrice. La distance RH_i (r) est supposée figée. Le référentiel moléculaire est défini par les deux angles sphériques de la tri-sectrice ϕ, θ ainsi qu'un troisième angle d'Euler χ choisi tel que l'une des trois liaisons CH ou RH (disons par convention CH_1) est dans le plan (X,Z) du référentiel moléculaire. Les douze coordonnées des trois vecteurs de Radau sont données par :

$$\begin{aligned} (xr)_1 &= r \sin \theta, & (xr)_2 &= -r \sin \theta \cos \alpha, & (xr)_3 &= -r \sin \theta \cos \alpha \\ (yr)_1 &= 0, & (yr)_2 &= -r \sin \theta \sin \alpha, & (yr)_3 &= r \sin \theta \sin \alpha \\ (zr)_1 &= r \cos \theta, & (zr)_2 &= z_1, & (zr)_3 &= z_1 \end{aligned} \quad (\text{B.28})$$

$$\begin{aligned} (xr)_c &= 0 \\ (yr)_c &= 0 \\ (zr)_c &= -(1 - \alpha_0^2) z_1 \end{aligned}$$

où m est la masse de l'hydrogène et M la masse totale du système et $\alpha = \frac{\pi}{3}$. On a aussi :

$$\overrightarrow{RH} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ r \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{B.29})$$

En utilisant l'équation B.27, on obtient les coordonnées atomiques dans le référentiel moléculaire :

$$\begin{aligned} x_1 &= r \sin \theta, & x_2 &= -r \sin \theta \cos \alpha, & x_3 &= -r \sin \theta \cos \alpha, & x_c &= 0 \\ y_1 &= 0, & y_2 &= -r \sin \theta \sin \alpha, & y_3 &= r \sin \theta \sin \alpha, & y_c &= 0 \\ z_1 &= \alpha_0 r \cos \theta, & z_2 &= z_1, & z_3 &= z_1, & z_c &= -\frac{1-\alpha_0^2}{\alpha_0} r \cos \theta \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

On multiplie ensuite chaque coordonnée par la racine carrée de la masse atomique correspondante. Cela donne la matrice $3 \times 12 \tilde{R}$ et, par dérivation, la matrice $1 \times 12 \tilde{J}$. On obtient alors la matrice $1 \times 1 S = \tilde{J}^t \tilde{J}$:

$$S = 3mr^2 \quad (\text{B.31})$$

La matrice Σ a un seul élément donné par : $\Sigma = \frac{1}{S}$. La matrice $3 \times 3 I$ est diagonale :

$$I_{xx} = I_{yy} = \frac{3}{2}mr^2(1 + \cos^2 \theta) \quad (\text{B.32})$$

$$I_{zz} = 3mr^2 \sin^2 \theta \quad (\text{B.33})$$

La matrice de Coriolis C est nulle. La matrice \tilde{g} obtenue à partir de S , I et C est diagonale, la racine carrée de son déterminant est notée J donné par : $J = \sqrt{SI_{xx}I_{yy}I_{zz}}$. L'hamiltonien pour la norme de Wilson (eq. 14b de [68]) :

$$H_W = J^{1/2} H J^{-1/2} = -\frac{1}{2} \frac{1}{3mr^2} \frac{d^2}{d\theta^2} + \frac{j_x^2}{2I_{xx}} + \frac{j_y^2}{2I_{yy}} + \frac{j_z^2}{2I_{zz}} + V(\theta) + V_{sup}(\theta) \quad (\text{B.34})$$

La fonction d'onde correspondante ψ_W est : $\psi_W = J^{1/2}\psi$, on doit comprendre la renormalisation de H comme : $H_W\psi_W = J^{1/2}H\psi$.

Le potentiel supplémentaire de Wilson $V_{sup}(\theta)$ est donné par (eq. 15 de [68]) :

$$V_{sup}(\theta) = \frac{1}{48mr^2} \frac{-102 - 105 \cos(2\theta) + 70 \cos(4\theta) + 9 \cos(6\theta)}{(5 \sin(\theta) + \sin(3\theta))^2} \quad (\text{B.35})$$

Le potentiel de Wilson est montré sur la figure B.3. Il n'y a pas de potentiel de renormalisation dans ce cas.

Un calcul complet pour le méthyle est donné sans réduction de dimensionnalité (9D contre 4D ici) dans la référence [71]. On notera que lorsque l'on enlève de l'hamiltonien complet les termes dérivées correspondant aux cinq degrés de liberté non pris en compte ici, on n'obtient pas l'équation B.34.

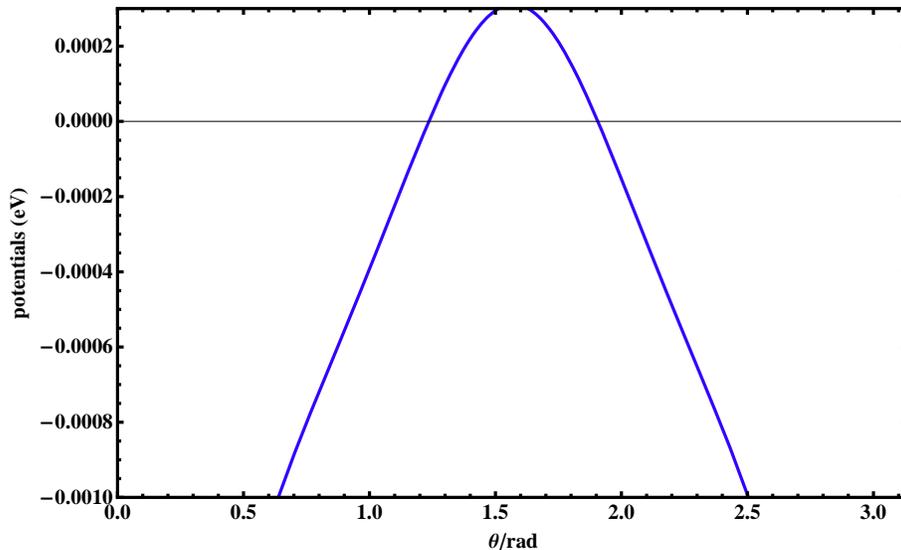


FIGURE B.3 – Potentiels de Wilson (pointillés courts), de renormalisation (pointillés longs) et total (ligne continue) en eV et en fonction de l'angle de Radau.

B.2 Hamiltoniens pour le bromure de méthyle

On procède comme dans la ref. [71]. L'hamiltonien total est donné par :

$$H = -\frac{1}{2\mu} \frac{1}{R} \frac{d^2}{dR^2} R + \frac{l^2}{2\mu R^2} + H_{CH_3} \quad (\text{B.36})$$

μ est la masse réduite du système brome-méthyle. R est la distance reliant le brome au centre de gravité du méthyle. Le vecteur de Jacobi correspondant est représenté par les angles sphériques polaires θ_R, ϕ_R dans le référentiel moléculaire lié au groupe méthyle et repéré par les angles d'Euler ϕ, θ, χ (cf section précédente). l est le moment angulaire orbital correspondant au vecteur de Jacobi associé à R . $J = l + j$ est le moment angulaire total du système. H_{CH_3} est un des hamiltoniens vus à la section précédente.

B.3 Mise en œuvre pratique

On prend les coordonnées de Radau qui conduisent à la forme d'hamiltonien la plus simple. On obtient :

$$\begin{aligned} H_{CH_3} &= -\frac{1}{2} \frac{1}{3mr^2} \frac{d^2}{d\theta^2} + \frac{(J-l)^2}{2I_{xx}} + (J_z - l_z)^2 \left(\frac{1}{2I_{zz}} - \frac{1}{2I_{xx}} \right) \\ &+ V(\theta) + V_{sup}(\theta) \end{aligned} \quad (\text{B.37})$$

en reprenant l'équation B.34 et en remplaçant j par $J-l$. Cette substitution permet d'obtenir facilement l'action de l'hamiltonien sur une base du type

$D_{M\Omega}^J(\phi, \theta, \chi) D_{\Omega\omega}^l(\phi_R, \theta_R, 0)$ obtenue par produits de fonctions de Wigner décrivant le référentiel moléculaire et le mouvement du vecteur de Jacobi R dans ce référentiel.

Il faut relier les coordonnées de Radau r, θ aux coordonnées physiques r_u, θ_u correspondant à la distance de liaison CH_i et à l'angle entre la liaison CH_i et l'axe de symétrie du méthyle. On a $r_u^2 = (\overrightarrow{CR} + \overrightarrow{RH}_i)^2 = r^2 + CR^2 + 2CRRH_i \cos \theta$. Comme $\overrightarrow{RH} = \alpha_0 \overrightarrow{CH}$, j'ai : $CR = \frac{1-\alpha_0}{\alpha_0} RH = \frac{1-\alpha_0}{\alpha_0} r \cos \theta$ et donc :

$$r_u = r \sqrt{1 + \frac{1-\alpha_0^2}{\alpha_0^2} \cos^2 \theta} \quad (\text{B.38})$$

Pour le méthyle : $\alpha_0^2 \approx \frac{4}{5}$ et $r_u \approx r \sqrt{1 + \frac{\cos^2 \theta}{4}}$. Par ailleurs : $r_u \sin \theta_u = r \sin \theta$ d'où :

$$\sin \theta_u = \frac{\sin \theta}{\sqrt{1 + \frac{1-\alpha_0^2}{\alpha_0^2} \cos^2 \theta}} \quad (\text{B.39})$$

Soit γ l'angle entre les deux liaisons CH_1 et CH_2 . On peut obtenir cet angle en exprimant le produit scalaire $\overrightarrow{CH}_1 \overrightarrow{CH}_2 = r_u^2 \cos \gamma$ à partir des expressions des coordonnées données par la relation B.12 ci-dessus. On obtient :

$$\cos \gamma = \frac{3 \cos^2 \theta_u - 1}{2} \quad (\text{B.40})$$

On peut ensuite exprimer γ directement en fonction de θ :

$$\cos \gamma = \frac{-1 + \cos^2 \theta (1 + \frac{2}{\alpha_0^2})}{2 \left(1 + \cos^2 \theta (-1 + \frac{1}{\alpha_0^2}) \right)} \quad (\text{B.41})$$

Cette relation s'inverse en :

$$\cos^2 \theta = \frac{1}{1 + \frac{2}{\alpha_0^2} \frac{1-\cos \gamma}{1+2 \cos \gamma}} \quad (\text{B.42})$$

A l'équilibre de CH_3Br , $\gamma = 111.5^\circ$ et $r = 1.06 = 2ua$. Cela donne : $\theta_u \approx 73^\circ$ et $\theta \approx 74^\circ$ soit 1,3 rad. La figure B.3 montre que le potentiel de Wilson est négligeable pour cette valeur. Ce potentiel peut en fait être complètement négligé.

Annexe C

Utilisation mixte FBR-DVR

Dans cette annexe, nous allons détailler les représentations spectrale FBR et pseudo-spectrale DVR pour la recherche des états stationnaires d'un système utilisées pour calculer les états stationnaires de notre système. Cette annexe est largement inspirée de la thèse d'Arnaud Dupays [72].

C.1 FBR : Finite basis Representation

L'équation de Schrödinger indépendante du temps pour un système à une dimension est donnée par :

$$H\varphi(x) = E\varphi(x) \quad (\text{C.1})$$

où H est l'Hamiltonien du système considéré. H peut se décomposer en une partie cinétique T (opérateur non local) et une partie potentielle V (local) :

$$H = T + V \quad (\text{C.2})$$

Soit $\{\phi_i(x)\}_{i=1,n}$ un ensemble fini de fonctions orthonormées de l'espace des états. Cet ensemble constitue une base *spectrale* de dimension n . La méthode FBR consiste à diagonaliser la matrice de la représentation de H dans une base spectrale.

Supposons que les $\phi_i(x)$ correspondent aux états propres d'une partie H_0 de l'hamiltonien telle que l'on puisse écrire :

$$H = H_0 + \Delta V \quad (\text{C.3})$$

où $H_0 = T + V_0$ et $\Delta V = V - V_0$ et :

$$H_0\phi_i(x) = \epsilon_i\phi_i(x) \quad (\text{C.4})$$

La représentation de H_0 est alors diagonale et on peut écrire :

$$\langle\phi_i|H|\phi_j\rangle = H_{ij}^{FBR} = \epsilon_i\delta_{ij} + \langle\phi_i|\Delta|\phi_j\rangle \quad (\text{C.5})$$

Pour exprimer ΔV , il faut calculer les intégrales du type :

$$\int \phi_i^*(x) \Delta V(x) \phi_j(x) dx \quad (\text{C.6})$$

Matriciellement l'expression (C.5) devient :

$$\mathbf{H}^{FBR} = \mathbf{H}_0^{FBR} + \Delta \mathbf{V}^{FBR} \quad (\text{C.7})$$

où \mathbf{H}_0^{FBR} est une matrice diagonale de dimension $n \times n$ et $\Delta \mathbf{V}^{FBR}$ une matrice pleine de même dimension.

C.2 Méthode mixte FBR-DVR

D'après l'expression (C.7), il apparaît intéressant de trouver une nouvelle représentation de ΔV afin de simplifier le traitement numérique de ce terme. C'est le rôle de la base DVR (Discrete Variable Representation).

C.2.1 La base DVR

Considérons toujours le cas d'un problème unidimensionnel et indépendant du temps. La fonction d'onde ψ du système peut s'écrire sous la forme :

$$\psi(x) = \sum_{i=1}^n a_i \phi_i(x) \quad (\text{C.8})$$

où $\{\phi_i\}_{i=1,2,\dots,n}$ est une base spectrale. Les coefficients a_i sont donnés par :

$$a_i = \int \phi_i^*(x) \psi(x) dx \quad (\text{C.9})$$

l'intégrale étant effectuée sur le domaine de définition de l'espace accessible au système. Afin de discrétiser cet espace, on utilise une quadrature de Gauss adaptée. Avec n points de Gauss $\{x_\alpha\}_{\alpha=1,2,\dots,n}$ de poids w_α associés, si chaque ϕ_i peut s'écrire comme une combinaison linéaire de polynômes de degré inférieur ou égal à $n - 1$, on a

$$a_i = \sum_{\alpha=1}^n w_\alpha \phi_i^*(x_\alpha) \psi(x_\alpha) \quad (\text{C.10})$$

En injectant (C.10) dans l'expression (C.8) de ψ , il vient :

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^n w_\alpha \phi_i^*(x_\alpha) \psi(x_\alpha) \phi_i(x) \\ &= \sum_{\alpha=1}^n \psi_\alpha \delta_\alpha(x) \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

où on a défini les fonctions

$$\delta_\alpha(x) = \sqrt{w_\alpha} \sum_{i=1}^n \phi_i^*(x_\alpha) \phi_i(x) \quad (\text{C.12})$$

et les composantes de ψ par :

$$\psi_\alpha = \sqrt{w_\alpha} \psi(x_\alpha) \quad (\text{C.13})$$

Nous allons maintenant montrer que l'ensemble des fonctions $\delta_\alpha(x)$ forme une base orthonormée de l'espace de Hilbert discrétisé. Cette base, appelée DVR diagonalise l'opérateur \hat{x} .

C.2.2 Quelques propriétés

Considérons la matrice \mathcal{P} définie par :

$$\mathcal{P}_{ij} = \sqrt{w_i} \phi_j(x_i) \quad (\text{C.14})$$

Remarquons tout d'abord que le fait d'avoir choisi le même nombre de points de Gauss que celui de fonctions constituant la base spectrale, implique que \mathcal{P} est une matrice carrée d'ordre n . Il vient ensuite

$$\delta_\alpha(x) = \sum_{i=1}^n \phi_i(x) \mathcal{P}_{i\alpha}^\dagger \quad (\text{C.15})$$

\mathcal{P} est unitaire. En effet :

$$\begin{aligned} (\mathcal{P}^\dagger \mathcal{P})_{ij} &= \sum_{\alpha=1}^n \sqrt{w_\alpha} \phi_i^*(x_\alpha) \sqrt{w_\alpha} \phi_j(x_\alpha) \\ &= \int \phi_i^*(x) \phi_j(x) dx \\ &= \delta_{ij} \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

En regardant l'équation (C.14), on peut déduire de l'unitarité de \mathcal{P} que l'ensemble des fonctions $\delta_\alpha(x)$ forme une base orthonormée de \mathcal{H} , la base DVR. \mathcal{P}^\dagger est donc la matrice de passage de la base spectrale à la base DVR.

Considérons maintenant l'élément de matrice de l'opérateur \hat{x}

$$\begin{aligned} \langle \delta_\alpha | \hat{x} | \delta_\beta \rangle &= \int \delta_\alpha^*(x) x \delta_\beta(x) dx \\ &= \sum_{\gamma=1}^n w_\gamma \delta_\alpha^*(x_\gamma) x_\gamma \delta_\beta(x_\gamma) \end{aligned} \quad (\text{C.17})$$

comme

$$\begin{aligned}
\delta_\alpha^*(x_\beta) &= \sum_{i=1}^n \phi_i^*(x_\beta) \phi_i(x_\alpha) \sqrt{w_\alpha} \\
&= \Delta_{\alpha\beta} / \sqrt{w_\beta} \\
&= \delta_{\alpha\beta} / \sqrt{w_\beta}
\end{aligned} \tag{C.18}$$

il vient

$$\langle \delta_\alpha | \hat{x} | \delta_\beta \rangle = x_\alpha \delta_{\alpha\beta} \tag{C.19}$$

la base DVR est donc formée de fonctions propres de l'opérateur \hat{x} . Les valeurs propres correspondantes sont les points de Gauss associés à la base spectrale.

C.2.3 Expression mixte

Dans la base DVR on pourra écrire :

$$\langle \delta_\alpha | \Delta V | \delta_\beta \rangle = \int dx \delta_\alpha^*(x) \Delta V(x) \delta_\beta(x) \simeq \Delta V(x_\alpha) \delta_{\alpha\beta} \tag{C.20}$$

où l'erreur provient de la troncature de la base. Suivant cette approximation, la matrice de ΔV est donc diagonale en représentation DVR et on a :

$$\mathbf{H}^{FBR} = \mathbf{H}_0^{FBR} + \mathcal{P} \Delta \mathbf{V}^{DVR} \mathcal{P}^{-1} \tag{C.21}$$

Annexe D

Input molpro

Voici comment se décompose un input pour un calcul molpro :

- Diverses options de mémoire, sauvegarde, impression, et les distances carbone-brome pour lesquelles on souhaite calculer les potentiels

```
***,CH3Br memory,700,m ;  
  
file,1,CH3Br.int,new ;  
file,2,CH3Br.orb,new ;  
gprint,basis ;  
gprint,orbital ;  
print,civector ;  
  
rCBr = [3.0,3.1,3.2,3.3,3.4,3.5,3.6,3.7,3.8,3.9,4.0]
```

- La géométrie de la molécule

```
do i=1,#rCBr  
  
RCH =2.00 ;  
  
aHCH = 111.5 ;  
  
aHCB r=180.-asin(sqrt(2./3.*(1-cos(aHCH))))  
  
dCBr = rCBr(i) ;  
  
geometry={ x ;  
Br ;  
C,Br,dCBr ;  
H1,C,RCH,Br,aHCB r ;  
H2,C,RCH,Br,aHCB r,H1,120. ;  
H3,C,RCH,Br,aHCB r,H2,120. ; }
```

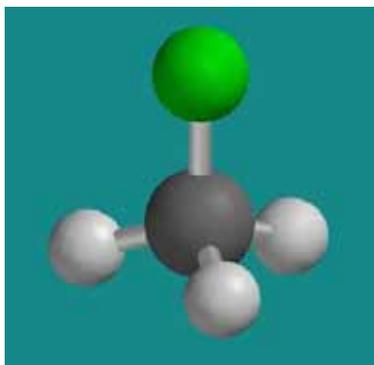
On a choisi de calculer les potentiels à géométrie figée dans la position d'équilibre de la molécule, c'est à dire une distance carbone-hydrogène de $2a_0$ et un angle HCH de 111.5° (voir partie 2.3). On calcule ensuite l'angle HCB_r avec la formule :

$$a_{HCB_r} = 180 - \sin \left(\sqrt{\frac{2}{3}(1 - \cos(a_{HCH}))} \right) \quad (D.1)$$

La partie "geometry" décrit la géométrie de la molécule de la façon suivante :

- On positionne Br.
- On positionne C à la distance dCBr de Br.
- On ajoute l'hydrogène H1 à la distance RCH de C, en donnant un angle aHCB_r.
- On place l'hydrogène H2 à la distance RCH de C, en donnant un angle aHCB_r, avec un angle de 120° avec H1 par rapport au plan x.
- Même étape que ci-dessus avec le troisième hydrogène H3.

Concrètement, voici la structure que nous venons de donner à molpro :



- La base

```
basis=
ecp,Br,ECP10MDF ;
spd,C,AVQZ ;C ;
sp,H,AVQZ ;C ;
spdf,Br,ECP10MDF_AVQZ ;C ;
```

On précise les bases que l'on souhaite utiliser pour le calcul. Dans cet exemple, on choisit la base ECP10MDF comme pseudo-potentiel pour le brome, une base contractée AVQZ pour les orbitales s, p et d du carbone, s et p pour l'hydrogène, et enfin, s, p, d et f pour le brome.

– Calcul Hartree-Fock

```
hf;
occ,12,5;
closed,12,5;
wf,34,1,0;
nrjX(i)=energy;
```

On demande à Molpro un calcul Hartree-Fock, en lui donnant comme option 12 orbitales de symétrie A' et 5 orbitales de symétrie A'', toutes fermées, avec une fonction d'onde à 34 électrons, de symétrie A' (notée 1 pour molpro), et singlet (noté 0 car on donne 2*S, un triplet sera donc noté 2).

– Intéraction de configuration

```
multi;
occ,13,5;
closed,9,4;
wf,34,1,0;state,2;
wf,34,1,2;state,2;
wf,34,2,2;state,1;
wf,34,2,0;state,1;
```

On fait ici une IC moyennée sur toutes les symétries. On a ajouté une orbitale A' (correspondant à la σ^* de la bande de valence) afin de faire les excitations. On a fermé 9 orbitales A', et 4 A''. Les fonctions d'ondes demandées ont toujours 34 électrons. On demande dans l'ordre deux états $^1A'$ (correspondant à l'état fondamental et à une des composantes du $^1E / ^1Q_1$), deux états $^3A'$ (correspondant à l'état $^3A_1 / ^3Q_0$ et à une des composantes du $^3E / ^3Q_1$), un état $^3A''$ (correspondant à la deuxième composante du $^3E / ^3Q_1$) et un état $^1A''$ (correspondant à la deuxième composante du $^1E / ^1Q_1$).

– MRCI

```
mrci;
occ,13,5;
closed,9,4;
wf,34,1,0;state,2;
orbital,ignore_error;
natorb;
save,6000.2;
```

On demande un MRCI spécifique à chaque symétrie. Dans cet exemple, c'est la symétrie $^1A'$, et on sauvegarde les résultats dans le fichier 6000.2.

- Le spin-orbite

```
mrci ;  
hlsmat,ecp,6000.2,6001.2,6002.2,6003.2 ;  
print,hls=0,vls=0 ;  
options,matel=1 ;
```

On calcule ici les états avec spin-orbite en faisant appel aux sauvegardes du MRCI.

- Les moments dipolaires

```
mrci ;  
trans,6000.2,6000.2,dm ;
```

Dans cet exemple, on calcule les moments dipolaires entre les états de symétrie $^1A'$ (sauvegardés dans le fichier 6000.2, comme vu précédemment).

Bibliographie

- [1] See [http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_catalog_view_view/4A6840D732C5626EC1256CE8005AB6D1/\\$FILE/ft67.pdf](http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_catalog_view_view/4A6840D732C5626EC1256CE8005AB6D1/$FILE/ft67.pdf).
- [2] J. H. Butler, *Nature* **403**, 260 (2000).
- [3] N. J. Warwick, J. A. Pyle, et D. E. Shallcross, *J. Atmos. Chem.* **54**, 133 (2006).
- [4] W. C. Price, *J. Chem. Phys.* **4**, 539 (1936).
- [5] G. Herzberg, *Molecular Spectra et Molecular Structures. III Electronic spectra et electronic structure of polyatomic molecules*, Krieger (1991).
- [6] H. T. W. P. Hochmann, P. H. Templet et S. P. McGlynn, *J. Chem. Phys.* **62**, 2588 (1975).
- [7] G. C. Causley et B. R. Russel, *J. Chem. Phys.* **62**, 848 (1975).
- [8] S. P. McGlynn, J. D. Scott, W. S. Felps et G. L. Findley, *J. Chem. Phys.* **72**, 421 (1980).
- [9] R. Locht, B. Leyh, H. W. Jochims et H. Baumgärtel, *Chem. Phys.* **317**, 73 (2005).
- [10] S. Felps, P. Hochmann, P. Brint et S. P. McGlynn, *J. Mol. Spectrosc.* **59**, 355 (1976).
- [11] R. Locht, B. Leyh, D. Dehareng, H. W. Jochims et H. Baumgärtel, *Chem. Phys.* **317**, 87 (2005).
- [12] G. N. A. van Veen, T. Baller et A. E. de Vries, *Chem. Phys.* **92**, 59 (1985).
- [13] W. P. Hess, D. W. Chandler et J. W. Thoman, Jr., *Chem. Phys.* **163**, 277 (1992).
- [14] T. Gougousi, P. C. Samartzis et T. Kitsopoulos, *J. Chem. Phys.* **108**, 5742 (1998).
- [15] J. G. Underwood et I. Powis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 747 (2000).
- [16] M. L. Lipciuc et M. H. M. Janssen, *J. Chem. Phys.* **127**, 224310 (2007).
- [17] V. Blanchet, P. C. Samartzis et A. M. Wodtke, *J. Chem. Phys.* **130**, 034304 (2009).
- [18] T. Munakata et T. Kasuya, *Chem. Phys. Lett.* **154**, 604 (1989).
- [19] K. Suto, Y. Sato, C. L. Reed, V. Skorokhodov, Y. Matsumi et M. Kawazaki, *J. Chem. Phys.* **101**, 1222 (1997).

- [20] D. Xu, J. Huang, R. J. Price et W. M. Jackson, *J. Chem. Phys.* **108**, 9916 (2004).
- [21] A. B. Alekseyev, H. P. Liebermann, R. J. Buenker et S. Yurchenko, *J. Chem. Phys.* **126**, 234103 (2007).
- [22] A. B. Alekseyev, H. P. Liebermann, R. J. Buenker et S. Yurchenko, *J. Chem. Phys.* **126**, 234102 (2007).
- [23] MOLPRO, a package of *ab initio* programs designed by H.J. Werner, P.J. Knowles, R. Lindh, F.R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, G. Rauhut, R. D.Amos, A. Bernhardsson, *et al.*, Version 2006.1 (2006), see <http://www.molpro.net>.
- [24] See <http://www.etsf.eu/book/export/html/106>.
- [25] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll et M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **119**, 11113 (2003).
- [26] L. Maron, *Apports méthodologiques au traitement de l'interaction spin-orbite. Applications à la réactivité des complexes actinides*, Thèse de Chimie Théorique. Toulouse : U.P.S., 1999.
- [27] J. Espinosa-García, S. Dóbé, *J. Phys. Chem. A* **103**, 6387 (1999).
- [28] K. G. Kambanis, Y. G. Lazarou, et P. Papagiannakopoulos, *J. Phys. Chem. A* **101**, 8496 (1997).
- [29] P. Marshall, G. N. Srivinas, et M. Schwartz, *J. Phys. Chem. A* **109**, 6371 (2005).
- [30] S. J. Paddison, et E. Tschuikow-Roux, *J. Phys. Chem. A* **102**, 6191 (1998).
- [31] T. H. Dunning, Jr. , *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [32] H. J. Werner et P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **82**, 5053 (1985).
- [33] P. J. Knowles et H. J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 259 (1985).
- [34] H. J. Werner et P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **89**, 5803 (1988).
- [35] P. J. Knowles et H. J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **145**, 514 (1988).
- [36] M. Hamermesh, *Group Theory et Its Applications to Physical Problems* (Addison Wesley, Reading, MA, 1962).
- [37] P. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy* (Academic Press, San Diego, CA, 1979).
- [38] D. Ajitha, M. Wierzbowska, R. Lindh et P. A. Malmqvist, *J. Chem. Phys.* **121**, 5761 (2004).
- [39] L. Karlsson, R. Jadrny, L. Mattsson, F. T. Chau et K. Siegbahn, *Phys. Scr.* **16**, 225 (1977).
- [40] T. Ridley, J. T. Hennessy, R. J. Donovan, K. P. Lawley, S. Wang, P. Brint, et E. Lane, *J. Chem. Phys. A* **112**, 7170 (2008).
- [41] J. B. Nee, M. Suto et L. C. Nee, *J. Chem. Phys.* **85**, 4919 (1986).

- [42] S. M. Hurley, Q. Zhong et A. W. Castleman, *J. Chem. Phys.* **112**, 4944 (2000).
- [43] A. Kvaran, A. Logadóttir et H. Wang, *J. Chem. Phys.* **109**, 5856 (1998).
- [44] A. Kvaran, H. Wang et A. Logadóttir, *J. Chem. Phys.* **112**, 10811 (2000).
- [45] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **8**, 382 (1940).
- [46] R. Loudon, *The Quantum Theory of Light* (Oxford University Press, Oxford, 1983).
- [47] G. G. Balint-Kurti, R. N. Dixon et C. C. Marston, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86**, 1741 (1990).
- [48] H. Tal-Ezer et R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **81**, 3967 (1984).
- [49] Y. Amatatsu, K. Morokuma et S. Yabushita, *J. Chem. Phys.* **94**, 4858 (1991).
- [50] Y. Amatatsu, S. Yabushita et K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **104**, 9783 (1996).
- [51] C. Escure, T. Leininger et B. Lepetit, *J. Chem. Phys.* **130**, 244306 (2009).
- [52] L. T. Molina, M. J. Molina et F. S. Rowland, *J. Chem. Phys.* **86**, 2672 (1982).
- [53] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1993).
- [54] M. S. Child, *Molecular Collision Theory* (Academic, New York, 1974).
- [55] A. Brown, *J. Chem. Phys.* **122**, 084301 (2005).
- [56] C. C. Marston et G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* **91**, 3571 (1989).
- [57] M. N. R. Ashfold, N. H. Nahler, A. J. Orr-Ewing, O. P. J. Vieuxmaire, R. L. Toomes, T. N. Kitsopoulos, I. A. Garcia, D. A. Chestakov, S. M. Wu et D. H. Parker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 26 (2006).
- [58] C. Escure, T. Leininger et B. Lepetit, *J. Chem. Phys.* **130**, 244305 (2009).
- [59] T. P. Rakitzis, P. C. Samartzis, R. L. Toomes, L. Tsigaridas, M. Coriou, D. Chestakov, A. T. Eppink, D. H. Parker et T. N. Kitsopoulos, *Chem. Phys. Lett.* **364**, 115 (2002).
- [60] A. G. Smolin, O.S. Vasyutinskii, G. G. Balint-Kurti et A. Brown, *J. Chem. Phys. A* **110**, 5371 (2006).
- [61] H. Guo, *J. Chem. Phys.* **96**, 6629 (1992).
- [62] A. D. Hammerich, U. Manthe, H. D. Meyer et L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **101**, 5623 (1994).
- [63] D. Xie, H. Guo, Y. Amatatsu et R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **104**, 1009 (2000).
- [64] R. de Nalda, J. Durá, A. Garcia-Vela, J. G. Izquierdo, J. G. González-Vázquez et L. Bañares, *J. Chem. Phys.* **128**, 244309 (2008).
- [65] A. T. J. B. Eppink et D. H. Parker, *J. Chem. Phys.* **110**, 832 (1999).
- [66] L. D. Landau et E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics* (Permagon, New York, 1962).

- [67] William H. Press, Brian P. Flannery, Saul A. Teukolsky et William T. Vetterling, *Numerical Recipes : The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, Cambridge). See <http://www.nrbook.com/a/bookfpdf.php>
- [68] D. Lauvergnat et A. Nauts, J. Chem. Phys. **116**, 8560 (2002).
- [69] D. Papoušek, J. M. R. Stone et V. Špiro, J. Mol. Spec. **48**, 17 (1973).
- [70] F.T. Smith, Phys. Rev. Lett. **45**, 1157 (1980).
- [71] C. Evenhuis, G. Nyman et U. Manthe, J. Chem. Phys. **127**, 144302 (2007).
- [72] A. Dupays, *Transfert de charge muonique*, Thèse de Physique Atomique. Toulouse : U.P.S., 2004.
- [73] A. Gedanken et M. D. Rowe, Chem. Phys. Lett. **34**, 39 (1975).
- [74] C. Escure, T. Leininger et B. Lepetit, Chem. Phys. Lett. **480**, 62 (2009).

Photodissociation of methyl bromide

Methyl bromide has an important role in the destruction of the ozone layer. A recent experimental study conducted by a member of the CAR laboratory in Toulouse has motivated this work. This thesis aims to interpret these experimental results and to better understand the photodissociation of this system using *ab-initio* calculations followed by wave packet dynamics simulations.

In the first part, theoretical methods of quantum chemistry are presented. Molpro package was used to calculate the states of the valence and Rydberg bands of CH₃Br, with and without taking into account the spin-orbit interaction that plays a fundamental role in this system.

In a second part, the results of *ab-initio* calculations are presented. Using simplified models, we detail the expected order of states, their electronic configuration, and the presumed strength of the transition dipole moments with the ground state.

In a third part, theoretical methods of wave packet dynamics used to calculate the photodissociation cross sections of methyl bromide are described. Photodissociation cross sections are obtained by Fourier transform of the time-dependent autocorrelation function. The wave packet is propagated on the potential energy surfaces with a Chebychev propagator.

In the last chapter, we present the results of dynamics calculations in the valence band. The addition of an extra degree of freedom, the umbrella angle of methyl, provides the vibrational populations.

AUTEUR : Christelle Escure
TITRE : Photodissociation du bromure de méthyle
DIRECTEUR DE THESE : Bruno Lepetit
LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : 7 juin 2010 à Toulouse

Le bromure de méthyle joue un rôle important dans la destruction de la couche d'ozone. Une étude expérimentale récente réalisée par un membre du laboratoire CAR de Toulouse a motivé le présent travail. Cette thèse a pour but d'interpréter ces résultats expérimentaux et de mieux comprendre la photodissociation de ce système en utilisant des calculs *ab-initio* suivis de simulations de dynamique par paquet d'ondes.

Dans une première partie, les méthodes théoriques de chimie quantique sont présentées. Le package Molpro a été utilisé pour calculer les états de la bande de valence et de Rydberg de CH_3Br , sans puis avec prise en compte de l'interaction de spin-orbite qui joue un rôle fondamental dans ce système.

Dans une seconde partie, les résultats des calculs *ab-initio* sont exposés. A l'aide de modèles simplifiés, on détaille l'ordre des états attendus, leur configuration électronique, ainsi que la force présumée des moments dipolaires de transition avec l'état fondamental.

Dans une troisième partie, les méthodes théoriques de dynamique par paquets d'ondes utilisées pour calculer les sections efficaces de photodissociation du bromure de méthyle sont décrites. La section efficace de photodissociation est obtenue par transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation dépendante du temps. Le paquet d'ondes est propagé sur les surfaces d'énergies potentielles avec un propagateur de Chebychev.

Dans le dernier chapitre, on présente les résultats des calculs de dynamique dans la bande valence. Le rajout d'un degré de liberté supplémentaire, l'angle parapluie du méthyle, permet d'obtenir les populations vibrationnelles.

MOTS-CLES

Bromure de méthyle, Calculs *ab-initio*, Quantique, Interaction spin-orbite, Paquet d'ondes, Section efficace de photodissociation.

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE

Physique de la Matière

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE :

Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité – UMR5589
Université Paul Sabatier - Bât. 3R1B4
118 route de Narbonne
31062 Toulouse Cedex 09