

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

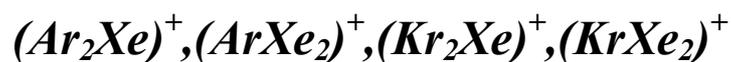
MAGISTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique théorique

Présenté par Melle : **CHERBAL NADJIA (ep. AGOUDJIL)**

Sujet :

***STRUCTURE ET PHOTODISSOCIATION DES
AGREGATS DE GAZ RARES MIXTES***



Soutenu publiquement le 21/12/2005, devant le jury composé de :

| | | |
|-----------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| Mr. Mahrez DRIR | Professeur (USTHB) | Président |
| Mr. Mohand AMAROUCHE | Maître de conférences (UMMTO) | Directeur de thèse |
| Mr. Arezki ISSOLAH | Professeur (UMMTO) | Examineur |
| Mr. Nadir BELDJOURI | Maître de conférences (USTHB) | Examineur |
| Mr. Abdelhamid ZIANE | Maître de conférences (UMMTO) | Examineur |

DEDICACES

- ◆ *Je dédie ce travail qui a été réalisé à l'aide du bon dieu à ma source d'amour, d'affection et la plus chère au monde ma mère, que dieu me la garde, et mon cher père qui a toujours veillé à mon bien être.*
- ◆ *Mon mari qui a été toujours présent pour moi, la source de ma passion et de ma raison .*
 - ◆ *Ma très chère sœur et son mari.*
 - ◆ *Mes très chers frères surtout Rachid.*
 - ◆ *Mes belles mères Fatima et Malika.*
 - ◆ *Mon beau père Mhand.*
 - ◆ *Mon beau frère et mes belles sœurs.*
 - ◆ *Mes nièces et mes neveux.*
 - ◆ *A toute la famille.*

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire est réalisé au Laboratoire Physique et Chimie Quantique de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi ousou.

*Je suis très reconnaissante à Monsieur **A. AMAROUCHE** Maître de conférences à l'**U.M.M.T.O** pour la confiance qu'il m'a accordé en m'accueillant dans son équipe. Son soutien et sa disponibilité m'ont beaucoup aidé pour mener à bien ce présent travail.*

*Monsieur **M. DRIR**, professeur à l'**U.S.T.H.B**, m'a fait l'honneur de présider mon jury. Je le prie de bien vouloir accepter ici mes très sincères remerciements.*

*Monsieur **A. ISSOLAH**, professeur à l'**U.M.M.T.O**, a accepté de participer à mon jury. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je prie messieurs **N. BELDJOUDI** Maître de conférences à l'**U.S.T.H.B**, **A. ZIANE** Maître de conférences à l'**U.M.M.T.O**, de trouver ici l'expression de ma vive gratitude pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de faire parti du jury.*

*Je tiens à remercier monsieur **SEDDAOUI DJAMEL** pour tout son aide de près et de loin et pour la serviabilité précieuse dont il a fait preuve.*

*Je ne pourrais ne pas remercier mon mari **MUSTAPHA AGOUDJIL** pour sa disponibilité et son aide précieuse, qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mon profond Amour et de mon grand respect.*

Je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes qui ont participé de près et de loin à ce travail. En particulier à : Djedji, Saida, Ghania, Fatma, Hayet, Chikh Ali, Abderahmane. Et que l'ensemble du personnel de faculté de physique de l'USTHB trouve ici l'expression de mes remerciements. Et à bien d'autres que je n'ai pas cité, et à qui je demande pardon.

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I : APPROCHE THEORIQUE

| | |
|---|----|
| I-1- METHODES DE CHIMIE QUANTIQUE..... | 1 |
| I-1-1- Approximation de Born Oppenheimer..... | 1 |
| I-1-2- Approximation de Hartee-Fock (HF)..... | 4 |
| I-1-2-1- Introduction | 4 |
| I-1-2-2- Spin et déterminant de Slater..... | 4 |
| I-1-2-3- Propriétés des orbitales moléculaires (OM) du système..... | 6 |
| I-1-2-3-1- Définition..... | 6 |
| I-1-2-3-2- Orbitales canoniques | 7 |
| I-1-2-3-3- Potentiel d'ionisation –Théorème de Koopmans..... | 8 |
| I-1-2-3-4- Orbitales moléculaires SCF localisées..... | 9 |
| I-1-2-3-4-1- Méthode de Boys et Foster..... | 9 |
| I-1-2-3-4-2- Méthode d'Edmiston et Ruedenberg..... | 10 |
| I-1-2-4- Equation de Hartee Fock et résolution SCF..... | 10 |
| I-1-2-5- Expansion LCAO..... | 11 |
| I-1-2-6-Corrélation électronique..... | 13 |
| I-1-2-6-1- Interactions de configurations..... | 13 |
| I-1-3- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)..... | 16 |
| I-1-3-1- Introduction..... | 16 |
| I-1-3-2- Equation de Kohn Sham..... | 16 |
| I-1-3-3- Solution de l'équation de Kohn Sham..... | 17 |
| I-2- MODELISER LA MATIERE A L'CHELLE MOLECULAIRE..... | 18 |
| I-2-1- Introduction..... | 18 |
| I-2-2- Les modèles empiriques..... | 19 |

| | |
|---|-----------|
| I-2-3- Les modèles semi-empiriques..... | 19 |
| I-2-4- Les modèles ab initio..... | 19 |
| I-3- POTENTIEL D'INTERACTION INTERMOLECULAIRE..... | 20 |
| I-3-1-Généralités..... | 20 |
| I-3-2- Terme électrostatique..... | 21 |
| I-3-3- Terme de polarisation..... | 22 |
| I-3-4- Terme de répulsion- dispersion..... | 22 |

CHAPITRE II : ETUDE STRUCTURELLE DES AGREGATS DE GAZ RARES MIXTES

| | |
|---|----|
| II-1- Surfaces de potentiel diabatique et adiabatique..... | 24 |
| II-1-1- Représentation adiabatique..... | 24 |
| II-1-2- Représentation diabatique..... | 24 |
| II-2- Méthode DIM (diatomics in moleculs)..... | 25 |
| II-3- Construction de la matrice Hamiltonien modèle DIM..... | 25 |
| II-4- Cas d'un agrégat chargé une fois positivement..... | 26 |
| II-5- Contributions atomiques..... | 27 |
| II-6- Contributions diatomiques..... | 28 |
| II-6-1- Matrice représentative de la diatomique ionisée dans la base liée a son propre repère..... | 28 |
| II-6-1-1- Description du modèle de Hausamann et Morgner..... | 33 |
| II-6-1-1-1- Introduction..... | 33 |
| II-6-1-1-2- Formalisme..... | 34 |
| II-6-1-1-3- Présentation des paramètres R_{σ} , R_{π} , F_{σ} , F_{π} | 37 |
| II-6-1-1-3-1- Discussion physique..... | 37 |

| | |
|---|----|
| II-6-2- Etats moléculaires fondamentaux des diatomiques neutres (XY)..... | 41 |
| II-6-3- Interaction dipôle induit -dipôle induit..... | 42 |
| II-7- Couplage spin orbite..... | 42 |
| II-8- Application de la méthode DIM aux agrégats mixtes $(XY_2)^+$, $(X_2Y)^+$ | 44 |
| II-8-1- Etude des surfaces d'énergie potentielle..... | 44 |
| II-8-2- Structures d'équilibre des triatomiques $(XY_2)^+$, $(X_2Y)^+$ | 49 |
| II-8-3- Résultats..... | 50 |

CHAPITRE III : PHOTODISSOCIATION

| | |
|---|----|
| III-1- Principes de la méthode utilisée..... | 53 |
| III-1-1- Formalisme..... | 53 |
| III-2- Application de la méthode HWD au système..... | 55 |
| III-2-1- Changement de coordonnées..... | 55 |
| III-3- Expression du gradient de l'Hamiltonien dans la base (X, x, Z, z)..... | 58 |
| III-4- Position de problème..... | 61 |
| III-5- Calcul des moments de transition..... | 63 |
| III-6- Calcul de la section efficace d'absorption..... | 69 |
| III-6-1- Interprétation des résultats..... | 69 |
| III-6-1-1- Agrégat $(Ar_2Xe)^+$ | 69 |
| III-6-1-2- Agrégat $(ArXe_2)^+$ | 70 |

CONCLUSION

ANNEXES

SYSTEME D'UNITES ATOMIQUES

BIBLIOGRAPHIE

Introduction

Dans la grande majorité des cas, le comportement d'un système moléculaire est décrit par l'équation de Schrödinger qui est lui associée, la résolution de cette équation connaît toujours des difficultés à approcher la résolution exacte notamment pour les systèmes à plusieurs électrons. Savoir exploiter cette équation permettrait donc en théorie de calculer toutes les propriétés (chimiques, mécaniques, optiques, magnétiques,...) de ce système, l'ambition de la chimie quantique et de parvenir à extraire au moindre coût le maximum d'informations de l'équation de Schrödinger, avec pour but ultime la prédiction des propriétés de systèmes.

Les calculs ab-initio permettent aujourd'hui de déterminer des propriétés d'état fondamental des gaz rares, qui sont restées limitées aux très petits systèmes à cause de leur coût prohibitif. Par contre le calcul des états excités est actuellement un des défis majeurs dans le domaine de la physique théorique et numérique.

Ce travail devrait être particulièrement utile à ceux qui se destinent à la physique des lasers, l'utilisation des excimères et exciplexes de gaz rares comme milieux amplificateurs donnant lieu à des émissions stimulées, observée pour la première fois par Basov (1970).

Le deuxième chapitre présente notre modèle DIM (diatomics in molecuLS) qui prend le relais de ces méthodes, en nous appuyant sur les résultats ab-initio obtenus sur les dimères, nous décrivons un Hamiltonien modèle qui nous permet une étude théorique des agrégats chargés de gaz rares mixtes. Les couches électroniques externes des atomes de gaz rares étant complètement remplies, la création d'un trou dans ces couches complètes par ionisation donne lieu à des phénomènes de polarisation qui vont rentrer en compétition avec la délocalisation du trou.

Pour tenir compte de la structure moléculaire, il faut utiliser les surfaces d'énergie potentielles (SEP), qui décrivent l'énergie potentielle en fonction de la géométrie moléculaire définie par la position des noyaux atomiques, une fois SEP bien définie,

on peut passer à la dynamique moléculaire elle même, c'est à dire ce qui détermine l'état dans lequel se trouve le système.

Le dernier chapitre est consacré à une étude dynamique HWD (Hemiquantal dynamics with the whole DIM basis), qui est basée sur un traitement classique des coordonnées nucléaires et un traitement quantique des coordonnées électroniques, elle nous permettra l'étude de la photodissociation des molécules notamment des triatomiques mixtes.

CHAPITRE I

APPROCHE THEORIQUE

I-1- Méthodes de chimie quantique

I-1-1- Approximation de Born-Oppenheimer

Born et Oppenheimer ont montré qu'une bonne approximation était de traiter séparément les distributions nucléaires et électroniques d'une molécule. L'objectif commun à toutes les approximations est de résoudre l'Hamiltonien du système comprenant N_a atomes et N_e électrons. Il s'agit d'un problème à N corps qui comme nous l'avons indiqué, n'est résolu que moyennant un certain nombre d'approximations.

L'approximation dite adiabatique de Born Oppenheimer consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus (10^3 à 10^4 fois) supérieure à celle des électrons. Ainsi on peut résoudre, en premier lieu, la structure électronique et ensuite, utiliser l'énergie de l'état fondamental électronique obtenue en fonction des positions des noyaux atomiques, comme une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux. L'équation centrale dans la mécanique quantique est l'équation de Schrödinger, qui s'écrit pour les états stationnaires

$$H\Psi = E\Psi \tag{I-1}$$

En considérant l'Hamiltonien non relativiste des N_a atomes et N_e électrons

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + \sum_\alpha \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|} + \sum_i \sum_\alpha \frac{-Z_\alpha e^2}{\left| \vec{r}_i - \vec{R}_\alpha \right|} + \sum_\alpha \sum_\beta \frac{Z_\alpha Z_\beta}{\left| \vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta \right|} \tag{I-2}$$

avec m_i la masse de l'électron i et M_α la masse de noyaux α .

$\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|$ = la distance entre l'électron i et l'électron j .

$\left| \vec{r}_i - \vec{R}_\alpha \right|$ = la distance de l'électron i au noyau α .

$\left| \vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta \right|$ = la distance entre le noyau α et le noyau β .

Dans le système d'unités atomiques (u.a), l'unité de masse est la masse de l'électron, l'unité de longueur est le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène ($a_0 = 0.52916A^0$) et l'unité de charge est la charge de l'électron, dans ce cas la constante de Planck \hbar vaut 1 et l'unité de l'énergie correspondante est le Hartree qui vaut 27.2116 eV, donc H peut s'exprimer d'une façon plus simple [1] :

$$H = -\sum_i \frac{\Delta_i}{2} - \sum_\alpha \frac{\Delta_\alpha}{2M_\alpha} - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{\left| \vec{r}_i - \vec{R}_\alpha \right|} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|} + \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{\left| \vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta \right|} \quad (I-3)$$

$$H = H_N + H_e \quad (I-4)$$

Dans le cadre de l'approximation de Born Oppenheimer, la fonction d'onde totale du système, s'écrit sous la forme d'un produit de la fonction d'onde des noyaux ϕ_N et celle des électrons φ_e ,

$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = \varphi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \cdot \phi_N(\mathbf{R}_\alpha)$, est solution de l'équation aux valeurs propres suivante :

$$(H_e + H_N) \cdot \varphi_e \cdot \phi_N = E \cdot \varphi_e \cdot \phi_N \quad (I-5)$$

Pour déterminer les états électroniques à un instant donné, nous considérons que dans l'expression de l'Hamiltonien électronique, les positions \mathbf{R}_α sont des paramètres fixes.

Les états électroniques sont alors solutions de l'équation aux valeurs propres suivante :

$$H_e \cdot \varphi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = E_e(\mathbf{R}_\alpha) \cdot \varphi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \quad (I-6)$$

on obtient en utilisant (1.5) et (1.6):

$$H_N \cdot \varphi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \cdot \phi_N(\mathbf{R}_\alpha) = [E - E_e(\mathbf{R}_\alpha)] \varphi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \cdot \phi_N(\mathbf{R}_\alpha) \quad (I-7)$$

En tenant compte de la définition (1-4), en multipliant par φ_e^* à gauche et en sommant sur tout l'espace des positions électroniques, il vient :

$$[H_N + W(R_\alpha) + W'(R_\alpha)]\phi_N = [E - E_e(R_\alpha)]\phi_N \quad (\text{I-8})$$

Où les termes W et W' peuvent être considérés comme négligeables et donc l'équation de Schrödinger associée aux mouvements des noyaux se résume à :

$$H_N \cdot \phi_N = [E - E_e(R_\alpha)] \cdot \phi_N \quad (\text{I-9})$$

Qui peut se ramener à l'équation de $3N$ oscillateurs harmoniques et permet donc de déterminer l'énergie associée à la vibration des noyaux sur les sites R_α . Ainsi l'énergie totale d'un système est en pratique donnée par

$$E = E_e(R_\alpha) + E_{\text{vibration de réseau}} \quad (\text{I-10})$$

Ainsi, l'énergie électronique $E_e(R_\alpha)$ apparaît comme l'énergie d'interaction effective entre les noyaux, c'est justement ce terme qui est déterminé par les méthodes ab initio.

Une complication supplémentaire survient à cause du terme de l'Hamiltonien qui décrit la répulsion électron-électron, sans ce terme il serait possible d'employer la méthode de séparation de variables pour résoudre l'équation de Schrödinger indépendamment pour chaque électron, mais ce n'est pas possible quand ce terme est pris en considération, l'approximation développée par Hartree et Fock permet d'éviter ce problème en supposant que chaque électron se déplace dans le champ moyen des autres électrons.

I-1-2- Approximation de Hartree-Fock (H F)

I-1-2-1- Introduction :

A partir de l'Hamiltonien électronique et de la norme de la fonction d'onde, on peut trouver l'énergie effective électronique en utilisant la méthode des variations. Dans la méthode variationnelle la meilleure fonction d'onde est recherchée en minimisant l'énergie effective électronique par rapport aux paramètres de la fonction d'onde.

En utilisant cette idée, Fock et Slater ont développés de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connu comme les équations de Hartree-Fock.

I-1-2-2- Spin et déterminant de Slater :

Soit Ψ la fonction d'onde multiélectronique écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminant Φ_k

$$\Psi_i = \sum_K C_{iK} \Phi_K \quad (\text{I-11})$$

Cette fonction d'onde n'a pas de terme décrivant le spin, pour décrire complètement la distribution des électrons, nous introduisons les coordonnées de spin de valeurs $\pm \frac{1}{2}$.

La fonction d'onde de spin pour le spin aligné le long de l'axe (+)z est $\alpha(\xi)$ et celle pour le spin aligné le long de (-)z est $\beta(\xi)$. On va approximer la fonction d'onde Ψ qui est une fonction avec n coordonnées d'électrons par n fonctions monoélectroniques dites « orbitales », à partir d'une orbitale on peut définir 2 spin-orbitales $\varphi(r, \xi)$ produits d'une fonction d'espace (orbitale atomique) par une fonction de spin.

Principe d'exclusion de Pauli :

Deux électrons ne peuvent être représentés par la même spin-orbitale: lors de l'échange de 2 électrons, la fonction d'onde multiélectronique Ψ change de signe,

pour prendre en compte cette indiscernabilité et assurer l'antisymétrie, les spin-orbitales pour un atome à couche fermée sont écrites sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi_i(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (\text{I-12})$$

Le facteur de normalisation pour la fonction est $\frac{1}{\sqrt{N!}}$

$$\begin{aligned} \text{Où } \varphi_i(i) &= \varphi_i(x_i, y_i, z_i, \xi_i) \\ &= \phi_i(r_i) \alpha_i(\xi_i) \text{ avec } \xi_i \text{ la variable de spin } (\pm \frac{1}{2}) \end{aligned}$$

L'énergie électronique associée à un déterminant de Slater E égale :

$$E = \langle \Psi | H_e | \Psi \rangle \quad (\text{I-13})$$

$$\text{Et s'écrit : } E = \sum_{i=1}^N \left[H_i^C + \sum_{j < i} \langle ij | ij \rangle \right] \quad (\text{I-14})$$

$$\text{Avec } H_i^C = \langle \varphi_i(1) | -\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_N \frac{Z_N}{R_{iN}} | \varphi_i(1) \rangle \quad (\text{I-15})$$

$$\langle ij | ij \rangle = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(1) \varphi_j(2) \rangle - \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j(1) \varphi_i(2) \rangle \quad (\text{I-16})$$

$$\langle ij | ij \rangle = J_{ij} - K_{ij} \quad (\text{I-17})$$

Le premier terme fait intervenir que les coordonnées d'un électron, tandis que le second exprime la répulsion des électrons pris 2 à 2. On distingue les intégrales du type J_{ij} appelées colombiennes, des intégrales du type K_{ij} appelées d'échange.

I-1-2-3- Propriétés des orbitales moléculaires (OM) du système

I-1-2-3-1-Définition

Le sens même de l'approximation de HF est de remplacer le traitement compliqué du système à n électrons par le traitement simple d'un électron dans un champ moyen. Ce champ vu par le i ème électron dépend des spin-orbitales des autres électrons, c'est à dire que l'opérateur de Fock dépend de ces fonctions propres. Ce qui rend l'équation HF non linéaire [2].

$$F_i \varphi_i = \sum_j \gamma_{ij} \varphi_j \quad (\text{I-18})$$

F_i : Opérateur de fock

γ_{ij} = multiplicateur de lagrange, la résolution pratique de cette équation se fait alors d'une manière itérative. Bien que le principe variationnel détermine la configuration Φ_0 qui est une bonne approximation de l'état fondamental du système, les orbitales φ_j ne sont pas complètement déterminées. Il y a une infinité de possibilités de choisir le jeu d'orbitales moléculaires SCF, engendrant la même configuration Φ_0 à un facteur de phase près.

En effet, si Φ est un déterminant construit sur une base d'orbitales moléculaires $\{\varphi_i\}$, le passage à une nouvelle base $\{\varphi'_j\}$ par une transformation T telle que :

$$\varphi'_j = \sum_{i=1}^n T_{ij} \varphi_i \quad (\text{I-19})$$

Engendre un nouveau déterminant Φ' construit sur la nouvelle base et relié au précédent par la relation :

$$\Phi = \Phi' (\det T)^2 \quad (\text{I-20})$$

Si la transformation T est unitaire, càd $T^+ = T^{-1}$ alors

$$\Phi' = \pm \Phi \quad (\text{I-21})$$

I-1-2-3-2- Orbitales canoniques

Les équations (1-18) ne prennent la forme d'équations à 1 électron avec comme valeurs propres les énergies orbitales, qu'après un certain nombre de manipulations destinées entre autre à éliminer les multiplicateurs de lagrange non diagonaux, en imposant la condition

$$\gamma_{mn} = \varepsilon_n \delta_{mn} \quad (\text{I-22})$$

L'équation d'Hatree-Fock prend la forme simplifiée suivante (puisque F_i est invariant)

$$F_i \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (\text{I-23})$$

Comme F_i commute avec l'opérateur de symétrie R de la molécule

$$R\varphi_i = \lambda_i \varphi_i \quad (\text{I-24})$$

Les fonctions monoélectroniques φ_i se transforment suivant les représentations irréductibles du groupe de symétrie ponctuel des noyaux et sont par suite délocalisées. Seuls, les énergies associées à ces orbitales φ_i dite canonique peuvent être prises comme approximation des énergies orbitales et précisent ainsi, le concept de potentiel d'ionisation à travers le théorème de Koopmans [3].

I-1-2-3-3- Potentiel d'ionisation – Théorème de Koopmans

On définit :

- Le premier potentiel d'ionisation I_1 d'un atome par :

$$I_1 = E_0(X^+) - E_0(X) \quad (\text{I-25})$$

- De façon plus générale, le K-ième potentiel d'ionisation I_K par :

$$I_K = E_0(X^{+K}) - E_0(X^{+(K-1)}) \quad (\text{I-26})$$

Où la notation E_0 indique l'énergie de l'état fondamental de l'espèce en considération.

En principe, les énergies orbitales dépendent de l'état électronique de l'espèce. Comme l'état ionisé X^+ peut être considéré comme juste l'un des états électroniques de X , parmi tant d'autres, les orbitales de l'ion X^+ sont différentes de celles de l'atome neutre X . Cependant, dans une très bonne approximation, dite approximation de Koopmans, I_1 peut être représenté par l'énergie (ε_i) de l'orbitale φ_i où résidait, dans l'atome parent X , l'électron éjecté :

$$I_1 = -\varepsilon_i \quad (\text{I-27})$$

Dans ce sens, l'étude de premier potentiel d'ionisation des éléments est utile, car elle constitue une sonde expérimentale de la structure orbitale des atomes. De même, l'étude des autres potentiels d'ionisation des éléments, dans la mesure où ils sont définissables, fournit une sonde de la structure orbitale des cations.

On s'intéresse ici à la structure des éléments, donc particulièrement à leur premier potentiel d'ionisation.

I-1-2-3-4- Orbitales moléculaires SCF localisées

La localisation des orbitales constitue un avantage pour analyser les phénomènes de liaison chimique dans les molécules.

Pour connaître certaines propriétés locales d'une molécule, il est nécessaire de trouver des orbitales moléculaires qui sont adéquates à leur calculs. A cet effet, la localisation des orbitales moléculaires permet de concentrer les contributions perturbatives et de donner une bonne description du nuage électronique.

Nous représentons maintenant deux critères portant sur la localisation des orbitales.

I-1-2-3-4-1- Méthode de Boys et Foster

Tout au début, Boys et Foster [4] ont fixé la localisation des orbitales en maximisant la distance qui sépare les centres de gravité des orbitales, définis par les vecteurs

$$\vec{R}_i = \langle \Psi_i | \vec{r} | \Psi_i \rangle \quad (\text{I-28})$$

Ensuite, Boys a proposé de minimiser la fonctionnelle :

$$I = \sum_i \langle \Psi_i(1)\Psi_i(2) | (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2 | \Psi_i(1)\Psi_i(2) \rangle \quad (\text{I-29})$$

En tenant compte de l'équivalence des électrons 1 et 2, la fonctionnelle devient :

$$I = 2 \sum_i \langle \Psi_i | (\vec{r})^2 | \Psi_i \rangle - 2 (\langle \Psi_i | (\vec{r}) | \Psi_i \rangle)^2 \quad (\text{I-30})$$

Comme le premier terme est la valeur moyenne d'un opérateur monoélectronique et invariant à toute transformation, la méthode consiste à maximiser la fonctionnelle

$$\sum_i (\langle \Psi_i | (\vec{r}) | \Psi_i \rangle)^2$$

I-1-2-3-4-2- Méthode d'Edmiston et Ruedenberg

Considérons une fonction d'onde antisymétrisée, obtenue à partir d'un ensemble d'orbitales... φ_i ... φ_j ... orthogonales. L'énergie d'interaction des électrons a pour expression :

$$E_{\text{int}} = \sum_j \left[(2J_{jj}) + \sum_{ij} (4J_{ij} - 2K_{ij}) \right] \quad (\text{I-31})$$

Où J et K sont les intégrales coulombienne et d'échange. Edmiston et Ruedenberg [5] ont choisi comme critère de localisation le maximum de la quantité :

$$D = \sum_j [2J_{jj}] \quad (\text{I-32})$$

Une orbitale est localisée lorsque l'énergie d'interaction des électrons à l'intérieur de l'orbitale est maximum, et l'interaction des électrons entre orbitales est la plus petite possible [5].

I-1-2-4- Equation de Hartree Fock et résolution SCF

Si on se limite à des systèmes à couche fermée (closed shell), c'est à dire sans électrons célibataires, le système d'équations de Hartree Fock va se simplifier sous la forme qui suit :

$$F_i(1) \varphi_i(1) = \varepsilon_i \varphi_i(1) \quad (\text{I-33})$$

Ici ε_i est l'énergie de l'orbitale (i) .

Et F_i est un opérateur monoélectronique (opérateur de Fock) défini par :

$$F_i(1) = \left(-\frac{1}{2}\Delta_i + \sum_N \frac{Z_N}{R_{iN}} \right) (1) + \sum_j (J_j(1) - K_j(1)) \quad (\text{I-34})$$

Le premier terme représente l'Hamiltonien monoélectronique comprenant l'énergie cinétique de l'électron (i) et son interaction avec les N noyaux.

La somme $\sum_j J_j(1) - K_j(1)$ représente le champ moyen vu par l'électron (j) et créé par tous les autres électrons.

$$J_j(1)\varphi_i(1) = \varphi_i(1) \int_{(2)} \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(2) d\tau_2 \quad (\text{I-35})$$

$J_j(1)$ est appelé opérateur coulombien .

$$K_j(1)\varphi_i(1) = \varphi_j(1) \int_{(2)} \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) d\tau_2 \quad (\text{I-36})$$

La définition de l'opérateur F dépend des spin-orbitales, qui elles même sont solutions de l'équation HF.

Les équations de Hartee-Fock sont donc un jeu d'équations intégrodifférentielles couplées et peuvent être résolues seulement par une méthode itérative. On peut voir le couplage par le fait que les intégrales J_j et K_j sont définies en fonctions des orbitales φ_i et φ_j , ce qui veut dire que pour déterminer $F_i(1)$ dans (I-33) on a besoin de connaître le résultat pour les autres d'orbitales φ_j .

Pour résoudre ces équations, un jeu d'orbitales d'essai est choisi, on construit ensuite l'opérateur de Fock et l'équation (1-33) est résolue de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est la méthode à champ autocohérent (SCF = self consistent field).

I-1-2-5- Expansion LCAO

On peut résoudre numériquement les équations HF, mais en pratique, on préfère une alternative :

$$\phi(i) = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (\text{I-37})$$

avec χ_μ fonctions de base centrées sur les noyaux .

Le problème pour trouver une orbitale moléculaire a été réduit à la détermination de seulement un jeu de coefficients d'un système linéaire fini pour chaque orbitale moléculaire, au lieu de la description complète de la fonction d'onde. Le développement est appelé combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO : linear combination of atomic orbitals).

Les équations de HF deviennent équations de Roothan et Hall, elles s'écrivent sous la forme matricielle

$$FC = SCE \quad (\text{I-38})$$

F : matrice de FOCK ou Fokien, exprime l'opérateur de Fock sur les OA,

C : matrice des coefficients des OA dans les OM

S : matrice de recouvrement des OA

E : l'énergie électronique peut également s'exprimer directement à partir des éléments de matrice dans la base OA :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^c + F_{\mu\nu}) \quad (\text{I-39})$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^c + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \lambda\nu)] \quad (\text{I-40})$$

avec $H_{\mu\nu}^c = \langle \chi_\mu | H | \chi_\nu \rangle$ élément de la matrice monoélectronique de cœur.

$$P_{\lambda\sigma} = \sum_{i=1}^n 2C_{\lambda i}^* C_{\sigma i} \quad \text{élément de la matrice densité.}$$

Pour améliorer la représentation de système électronique issue de l'approximation de Hartree Fock plusieurs méthodes post Hartree Fock ont été proposées. Le but de ces méthodes est de prendre en compte la corrélation entre les électrons, qui ne l'est pas en utilisant une fonction d'onde ayant un seul déterminant.

Les deux familles de méthodes qui ont été développées sont celles de l'interaction de configurations (CI) et la théorie des perturbations.

I-1-2-6- Corrélation électronique

Une erreur systématique sur l'énergie SCF est due à l'approximation orbitale, qui ne tient pas compte du fait que les mouvements des électrons sont corrélés. D'une façon générale, on dit que deux événements 1 et 2 sont corrélés si la probabilité de l'un est modifiée par la survenue de l'autre. Or les électrons sont corrélés à un double titre :

- En tant que corpuscules chargés négativement, ils se repoussent.
- En tant que fermions, ils se repoussent quand ils sont de même spin.

Ainsi, la présence d'un électron en un point diminue-t-elle la probabilité de présence d'un second électron à proximité, a fortiori d'un autre électron de même spin. Ainsi, la méthode SCF donne-elle une énergie totale systématiquement élevée, la différence entre la limite Hartree-Fock et l'énergie réelle est appelée corrélation [2].

I-1-2-6-1- Interactions de configurations

La méthode des interactions de configurations (IC, en anglais configuration interaction, CI) consiste à optimiser une fonction d'onde formée d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater. Après l'étape SCF, dans laquelle les OM ont été calculées pour minimiser l'énergie d'une configuration ϕ_0 , la fonction d'onde ψ est prise sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants incluant ϕ_0 et d'autres déterminants ϕ_1 , ϕ_2 etc, déduits de celui-ci en déplaçant des électrons d'OM initialement occupée dans des OM initialement vacantes (Fig.1).

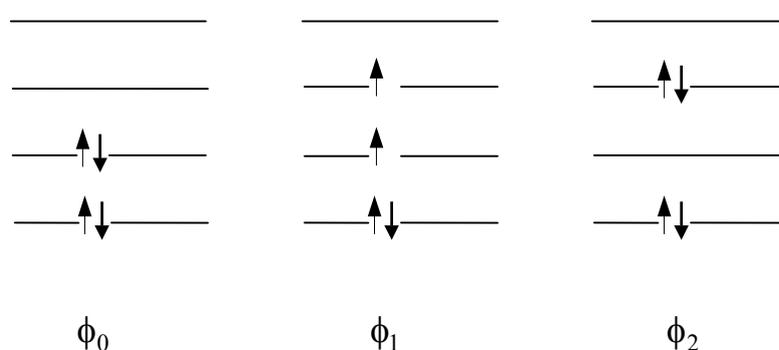


Figure (I-1) : Interactions de configurations

La configuration ϕ_0 correspond à celle de l'état fondamental. Les configurations ϕ_1, ϕ_2 , etc, sont définies comme les différents modes de répartition des électrons sur toutes les spin-orbitales.

$$\text{Soit } \Psi = \phi_0 + \lambda_1\phi_1 + \lambda_2\phi_2 + \dots \quad (\text{I-41})$$

$$\text{Donc on peut écrire : } \Psi = \phi_0 + \sum_I \lambda_I \phi_I = \phi_0 + \chi \quad (\text{I-42})$$

Ce déplacement d'électrons rappelle le phénomène d'excitation électronique (induit, par exemple par absorption d'un photon) : on parle donc de déterminants monoexcités (ϕ_1) résultant de l'excitation d'un seul électron, biexcités (ϕ_2) si l'excitation concerne deux électrons et ainsi de suite.

χ représente l'ensemble des situations instantanées accessibles, c'est à dire les fluctuations par rapport au champ moyen.

Les configurations ϕ_I du développement de ψ sont engendrées à partir d'une référence unique ϕ_0 . Pour un nombre d'électrons impliqués, le développement exact de ψ doit alors inclure des configurations représentatives de tous les niveaux d'excitation possibles jusqu'à n

$$\Psi = \phi_0 + \sum_i \lambda_i \phi_i^m + \sum_j \lambda_j \phi_j^d + \dots + \sum_l \lambda_l \phi_l^n \quad (\text{I-43})$$

Les coefficients λ_i peuvent être déterminés par la méthode variationnelle.

Les λ_i sont solution d'un système linéaire homogène dont le déterminant doit être nul.

$$\left| \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle - E \delta_{ij} \right| = 0 \quad (\text{I-44})$$

$\langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$ sont les éléments de matrice d'interaction de configuration.

$\delta_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ est le symbole de Kroneker.

Le spectre de valeurs de E donne l'énergie de l'état fondamental (la plus basse naturellement) et l'énergie d'états excités successifs. Les éléments de matrice $\langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$ peuvent s'exprimer en fonction des intégrales J et K ; ils sont nuls dans un certain nombre de cas :

- Si ϕ_i et ϕ_j ont des fonctions de spin différentes.
- $\langle \phi_0 | H | \phi_j \rangle = 0$; lorsque ϕ_j est une monoexcitation, ce résultat connu sous le nom de théorème de Brillouin résulte de la condition Hartree-Fock.

I-1-3- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I-1-3-1- Introduction

L'équation de Schrödinger est une fonction de $3N$ coordonnées spatiales et N coordonnées de spin. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : density functional theory) consiste à écrire l'énergie totale d'un système à N électrons en interaction, comme une fonctionnelle unique de la densité.

Hohenberg et Khon [6] ont montré que la vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$ et que toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

Pour un système d'électrons en interaction de spins non polarisés, l'énergie fonctionnelle est donnée par :

$$E[\rho] = E_H[\rho] + E_{EN}[\rho] + E_{NN}[\rho] + T_S[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (I-45)$$

Où :

$E_H[\rho]$: énergie de Hartree

$E_{EN}[\rho]$: énergie d'interaction électron noyaux

$E_{NN}[\rho]$: énergie d'interaction noyaux- noyaux

$E_{XC}[\rho]$: énergie d'échange-corrélation

$T_S[\rho]$: énergie cinétique du système

Dans la DFT, le problème à plusieurs corps est simplifié, inutile de connaître toutes les fonctions d'ondes, les densités électroniques suffisent. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Khon ne fournit pas une expression bien définie de cette fonctionnelle $E[\rho]$. Pour y remédier plusieurs approximations ont été rapportées sur la DFT.

I-1-3-2- Equation de Kohn –Sham

Kohn et sham [7] ont écrit la densité électronique, comme une somme de densités à une particule, et ils ont utilisé un principe variationnel pour déterminer l'état

fondamental du système. Ils ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto-cohérente de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, encore appelées équations Kohn-Sham sont données par :

$$\left[-\Delta + V_{EN}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I-46)$$

Où la charge est donnée en sommant la densité de probabilité sur les orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occ} \Psi_i^* \Psi_i(\vec{r}) \quad (1-47)$$

Où $\Psi_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde à une particule, E_i l'énergie monoparticule, $V_{EN}(\vec{r})$

le potentiel coulombien du au noyau, $V_H(\vec{r})$ le potentiel de Hartree et $V_{XC}(\vec{r})$ le potentiel d'échange corrélation, ces potentiels sont donnés par :

$$V_H(\vec{r}) = \int d^3 r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1-48)$$

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1-49)$$

I-1-3-3- Solution de l'équation de Kohn Sham

Les différentes méthodes de calcul de la structure sont fondées sur la DFT, et sont répertoriées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn Sham.

Les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{i\alpha} \Phi_\alpha(\vec{r}) \quad (I-50)$$

où $\Phi_\alpha(\vec{r})$ sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ les coefficients de développement.

la solution de l'équation de Kohn Sham est obtenue pour les coefficients $C_{i\alpha}$ qui minimisent l'énergie. En pratique, le calcul des coefficients $C_{i\alpha}$ revient à résoudre l'équation séculaire d'une manière auto cohérente, jusqu'à minimisation de l'énergie totale

$$(H - E_i O) C_i = 0 \quad (I-51)$$

Où H est l'Hamiltonien de Kohn Sham et O la matrice de recouvrement.

Après le calcul des coefficients, on utilise les valeurs propres à une particule pour éliminer le terme fonctionnel de l'énergie cinétique $T_s[\rho]$. On peut alors écrire l'énergie comme suit :

$$E[\rho] = E_{NN}[\rho] + E_{XC}[\rho] + \sum_{occ} E_i - \int d^3r \rho(\vec{r}) (V_{XC}(\vec{r})) + \frac{1}{2} V_H(\vec{r}) \quad (I-52)$$

Dans l'approximation de la densité locale (LDA) l'énergie d'échange corrélation E_{XC} est donnée par :

$$E_{XC}(\vec{r}) = \int \varepsilon_{XC}(\rho) \rho(\vec{r}) d^3r \quad (I-53)$$

Où ε_{XC} est la densité de l'énergie d'échange corrélation par particule.

I-2- Modéliser la matière à l'échelle moléculaire

I-2-1- Introduction

La distribution de charge d'une molécule est simulée par des charges ponctuelles, placées à l'endroit des noyaux atomiques. Ces charges atomiques qui interviennent dans le calcul des forces électrostatiques sont évaluées à partir de calculs de chimie quantique.

Il existe différents modèles pour décrire la matière à l'échelle moléculaire, qu'on classe généralement en trois catégories par ordre de complexité croissante :

- 1- les modèles empiriques
- 2- les modèles semi- empiriques
- 3- les modèles ab initio

I-2-2- Les modèles empiriques

Encore appelés modèles de dynamique moléculaire, ne sont pas des modèles quantiques, les atomes y sont modélisés par des points matériels ou des sphères dures, qui obéissent à une dynamique newtonienne et interagissent via des potentiels empiriques, ces modèles présentent plusieurs inconvénients majeurs; ils ne donnent pas accès aux propriétés électroniques, ils ne permettent guère de simuler des réactions chimiques.

I-2-3- Les modèles semi-empiriques

Sont des modèles quantique, simplifiées comportant un certain nombre de paramètres empiriques, d'un autre côté, ces méthodes réduisent le nombre d'intégrales en les négligeant (intégrales de recouvrement, intégrales biélectroniques à plus de deux centres...), de plus, elles estiment les intégrales mono et biélectronique à un centre à partir des données expérimentales des spectres électroniques des atomes considérés, d'où la qualification de méthodes semi- empiriques, la méthode CNDO [8] (Complete Neglect of Differentiel Overlap) qui est la plus simple des méthodes, donne néanmoins de bons résultats sur les longueurs de liaisons et la répartition des charges dans la molécule, mais les énergies calculées reproduisent mal les données expérimentales. nous pourrons aussi citer quelques méthodes semi-empiriques tel que

INDO Intermediate Neglect of Differentiel Overlap
NDDO Neglect of Differentiel Diatomic overlap
MNDO Minimum Neclect of Differentiel Overlap

I-2-4- Les modèles ab initio

On entent par méthodes ab initio [8] des techniques de calcul qui permettent de déterminer la structure électronique d'une assemblée d'atomes, ces techniques trouvent un domaine d'application grandissant en sciences de matériaux, du fait de l'amélioration constante des puissances de calcul et des développements théoriques des ces trente dernières années.

Par opposition aux méthodes dites empiriques et semi-empiriques, les calculs ab initio ne nécessitent d'aucun type d'ajustement pour décrire l'énergie d'interaction entre les atomes considérés.

Ces calculs donnent une approximation de la densité électronique de la molécule, dans l'approximation orbitale, chaque électron d'une molécule est défini par une fonction ayant les mêmes caractéristiques de symétrie que les fonctions d'onde de la molécule. La structure mathématique des intégrales de répulsion entre électrons ; partie exponentielle en $e^{-\xi r}$ rend difficile les réductions des quantités multicentriques en termes à un ou deux centres; avec ξ est une constante déterminant la taille de l'orbitale. On contourne la difficulté en développant ces intégrales sur une base de fonctions gaussiennes (e^{-ar^2}); avec a étant une constante déterminant l'extension radiale de la fonction, qui peuvent elles facilement se réduire en gaussiennes sur un centre [Binkley & Coll, 1980], la précision obtenue est fonction du nombre de gaussiennes utilisées. Par exemple la base dite STO-3G, ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes, cette base STO-3G fournit des approximations suffisamment précises [Chirlian & Francl, 1987].

I-3- Potentiel d'interaction intermoléculaire

I-3-1- Généralités

Deux molécules présentent toujours une énergie d'interaction. Ces forces intermoléculaires [9-10] peuvent être dues aux forces de Vander Waals, aux transferts de charge.

Dans le cas des interactions dites de Vander Waals, l'interaction peut être décomposée en quatre termes :

- un terme électrostatique résultant de l'interaction entre moments dipolaires permanents, qui peut être soit attractif, soit répulsif selon l'orientation de ces dipôles.
- un terme de polarisation, attractif résultant de l'interaction des moments d'une molécule avec les moments induits par polarisation dans une autre molécule et réciproquement.

- un terme de dispersion, attractif résultant des fluctuations simultanées des distributions de charges sur chaque molécule.
- un terme de répulsion, résultant du principe de Pauli et du recouvrement des fonctions d'ondes des deux molécules.

Considérons deux molécules A et B, l'Hamiltonien du système composé des deux molécules s'écrit (voir annexe I) :

$$H = H_A + H_B + W = H_0 + W \quad (\text{I-54})$$

Où H_X est l'Hamiltonien de la molécule isolée X (X = A, B) et W la perturbation, le terme W correspond au potentiel d'interaction des deux molécules. A l'ordre 0(zéro) de la perturbation, l'énergie totale est égale à la somme des énergies des molécules isolées, ensuite les différents ordres de perturbation font apparaître les énergies d'interaction : électrostatique, polarisation et dispersion .

I-3-2- Terme électrostatique

Le premier ordre de perturbation correspond à l'énergie électrostatique :

$$U^{elec} = \langle \Psi_0^A \Psi_0^B | W' | \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle \quad (\text{I-55})$$

avec Ψ_0^X fonction propre fondamentale de H_X (X=A,B)

En utilisant un développement multipolaire de W, on peut montrer que le terme électrostatique peut se décomposer en interaction charge-charge qui varie en $\frac{1}{R}$, en interaction charge- dipôle qui varie en $\frac{1}{R^2}$, en interaction dipôle-dipôle et charge-quadrupole qui varie en $\frac{1}{R^3}$.

La traduction de ces résultats sous une forme analytique du potentiel est alors nécessaire.

En pratique plutôt que d'utiliser les multipoles des molécules, on se ramène à des modèles où ces interactions sont représentées par une distribution de charges

ponctuelles. Ainsi l'énergie électrostatique s'exprime simplement comme une somme d'interactions charge-charge :

$$U^{elec} = \sum_{k \in A} \sum_{l \in B} \frac{q_k q_l}{r_{lk}} \quad (I-56)$$

I-3-3- Terme de polarisation

Le second ordre de perturbation, faisant intervenir les états monoexcités $(\Psi_0^A \Psi_i^B \text{ et } \Psi_i^A \Psi_0^B)$, correspond à l'énergie de polarisation:

$$U^{pol} = - \sum_{i \neq 0} \frac{\left| \langle \Psi_i^A \Psi_0^B | W | \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle \right|^2}{E_i^A - E_0^A} - \sum_{j \neq 0} \frac{\left| \langle \Psi_0^A \Psi_j^B | W | \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle \right|^2}{E_j^B - E_0^B} \quad (I-57)$$

Ce terme est la somme de deux contributions; la première représente la variation d'énergie du système par suite de la polarisation de la molécule A sous l'influence de la molécule B, et inversement pour la seconde. A l'état fondamental, l'énergie de polarisation est toujours négative car $E_i^A > E_0^A$ et $E_j^B > E_0^B$.

I-3-4- Terme de répulsion- dispersion

Le second ordre de perturbation, faisant intervenir les états diexcités $(\Psi_i^A \Psi_j^B)$, correspond à l'énergie de dispersion :

$$U^{disp} = - \sum_{i \neq 0} \sum_{j \neq 0} \frac{\left| \langle \Psi_i^A \Psi_j^B | W | \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle \right|^2}{E_i^A - E_0^A + E_j^B - E_0^B} \quad (I-58)$$

Ce terme est toujours négatif et il est possible de montrer par une théorie approchée que l'énergie de dispersion varie en $-\frac{C_6}{R^6}$ ($C_6 > 0$), puis aux ordres supérieurs en $\frac{1}{R^8}$, $\frac{1}{R^{10}}$...

Dans ce traitement, le terme de répulsion n'apparaît pas car on ne tient pas compte du principe de Pauli, ni de recouvrement des fonctions d'onde, il faut alors avoir recours à des méthodes plus adaptées. Il en ressort que ce terme de répulsion croît très rapidement lorsque la distance diminue. Un des potentiels les plus fréquemment utilisés pour représenter le terme de répulsion- dispersion est le potentiel de Lennard-Jones :

$$U^{LJ} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} 4\epsilon \left(\frac{\sigma_{ab}^{12}}{r_{ab}^{12}} - \frac{\sigma_{ab}^6}{r_{ab}^6} \right) \quad (\text{I-59})$$

Où a et b désignant les atomes des molécules A et B, le premier terme représente la partie répulsive du potentiel, le deuxième la partie dispersive. Le minimum de l'énergie correspond à $R_0 = 2^{1/6}\sigma$, la valeur du minimum et de ϵ peuvent être obtenus à partir de données expérimentales.

D'autres potentiels plus réalistes existent, modélisant la partie répulsive par une fonction exponentielle ou ajoutant des termes à la partie de dispersion.

Finalement l'énergie d'interaction s'exprime comme la somme de ces quatre termes :

$$U^{\text{int}} = U^{\text{elec}} + U^{\text{pol}} + U^{\text{disp}} + U^{\text{rep}} \quad (\text{I-60})$$

Il faut ensuite déterminer les différents paramètres de ces potentiels, on distingue deux méthodologies, ce qui fournit deux types de potentiels :

- Potentiel empirique : les paramètres sont ajustés sur des données expérimentales.
- Potentiel ab initio : les paramètres sont ajustés sur des calculs ab initio de chimie quantique.

CHAPITRE II

***ETUDE STRUCTURELLE
DES AGREGATS DE
GAZ RARES
mixtes***

II-1- Surfaces de potentiel diabatique et adiabatique

II-1-1- Représentation adiabatique

On prendra soin de noter que à cause de la dépendance de V_{ne} sur \vec{R}_α dans la formule (I-2), l'Hamiltonien électronique H_{el} dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires.

L'approximation de Born-Oppenheimer propose cependant une telle forme de produit pour la fonction d'onde totale. Dans cette approximation on écrit :

$$\Psi_{tot}(r_i, R_\alpha) = \Psi_e(r_i, R_\alpha) \Psi_N(R_\alpha) \quad (\text{II-1})$$

La fonction $\Psi_e(r_i, R_\alpha)$ étant une fonction propre de $H_{el}(\vec{R})$ avec la valeur propre $E_{el}(R_\alpha)$; on dit que (II-1) représente une séparation adiabatique entre les électrons et les noyaux.

L'approximation de Born Oppenheimer n'est pas applicable dans le cas où les fonctions d'onde électroniques ne satisfont pas à la condition d'être lentement variable avec R_α , ce qui nous amène à choisir une autre base et abandonner la représentation adiabatique, pour choisir une représentation dite diabatique.

II-1-2- Représentation diabatique

Les états adiabatiques constituent une approximation qui sera valable dans le cas où les surfaces d'énergie sont bien séparées, mais qui ne sera pas bien adaptée au problème de dynamique, surtout dans le cas des agrégats de gaz rares où les états excités sont énergétiquement très proches. Il est nécessaire donc de travailler dans une base diabatique, ces fonctions de bases ne sont plus fonctions propres de l'Hamiltonien électronique, la valeur moyenne de l'Hamiltonien électronique prise sur ces fonctions définit à nouveau des surfaces de potentiel appelées potentiels diabatiques.

II-2- Méthode DIM (diatomics in moleculs)

L'équation de Schrödinger décrivant un atome ou une molécule est très difficile à résoudre, même quand l'on se limite à l'état fondamental du système. Cette difficulté est due aux interactions de Coulomb entre les différents constituants du système, qui font en sorte que leurs mouvements sont intimement corrélés, plusieurs approximations sont généralement introduites et s'avèrent fort bonnes lorsque l'on se limite à des agrégats chargés, la localisation du trou introduit une difficulté supplémentaire par conséquent on est forcé d'utiliser des modèles simplifiés.

Notre modèle permet d'obtenir l'énergie d'un système comme une somme d'interactions à deux corps étendue à toutes les paires d'atomes, elles peuvent être de type : ion-neutre ; entre un atome ionisé et un atome neutre, neutre- neutre ; entre deux atomes neutres, dipôle induit-dipôle induit; entre les moments dipolaires de deux atomes neutres, induits par la charge portée par un troisième atome.

Le modèle DIM que nous avons choisi utilise ces interactions dites à deux corps pour évaluer les éléments de matrice de l'Hamiltonien du système étudié, les valeurs et vecteurs propres sont les énergies et les états énergétiques électroniques du système. les fonctions de base sont de type " valence-bond " pour des agrégats ioniques, afin de situer la charge dans chaque atome sur l'une des orbitales P_x , P_y , P_z des n atomes de gaz rares, les termes diagonaux et extra diagonaux de la matrice Hamiltonienne sont extraits des calculs abinitio des états les plus bas des diatomiques $(XY)^+$, son application aux agrégats $(X_2Y)^+$, $(XY_2)^+$ avec $X, Y = Ar, Kr, Xe$, nous permettra d'étudier la stabilité de ses agrégats et leurs géométries d'équilibre.

II-3- Construction de la matrice Hamiltonien modèle DIM

Au début, la méthode de DIM limitée aux molécules ayant un angle fixe ou géométries linéaires, proposé par ELLISON [11-12-13-14], par la suite plusieurs auteurs Kuntz et al [15-16] et Tully [17-18] ont étendu le travail pour décrire des géométries quelconques, le modèle a été appliqué à l'argon et au xénon par Amarouche [19] et repris par Kuntz et Valldroff [20] récemment Naumkin et al [21].

L'Hamiltonien modèle s'exprime comme une somme de contributions atomiques H^i et diatomiques H^{ij} il s'écrit sous la forme [22]:

$$H_{el} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n H^{ij} - (n-2) \sum_{i=1}^n H^i \quad (\text{II-2})$$

ou :

i et j : indices des atomes

n : le nombre total d'atomes de l'agrégat.

II-4- Cas d'un agrégat chargé une fois positivement

La localisation de trou est définie comme l'annihilation d'un électron d'une spin-orbitale p, de symétrie spatiale $\omega = x, y, z$ de la configuration neutre. La charge positive peut ainsi résider dans l'importe quel atome, il y a donc n possibilités de positionner la charge dans l'agrégat et chacune des n possibilités correspond à un état électronique du système.

On désigne par $|K\omega\rangle$ l'état électronique de l'agrégat, avec $K= 1, \dots, n$ et $\omega = x, y, z$.

La fonction d'onde $|\Psi(g)\rangle$ décrivant le $g^{\text{ième}}$ état électronique de l'agrégat ionisé, s'écrit alors comme la combinaison linéaire des différentes fonctions de base $|K\omega\rangle$

$$|\Psi(g)\rangle = \sum_{k=1}^n \sum_{\omega} C_{kg}^{\omega} |K\omega\rangle \quad (\text{II-3})$$

Elle décrit l'agrégat quel que soit la délocalisation du trou, la distribution de la charge pour chaque configuration et pour toute géométrie de l'agrégat est obtenue automatiquement par la méthode.

II-5- Contributions atomiques

Les contributions atomiques H^i sont diagonales, leurs éléments diagonaux ont deux valeurs possibles $E(X)$ et $E(X^+)$, respectivement l'énergie d'un atome neutre et l'énergie d'un atome ionisé, la contribution de $K^{ième}$ atome s'écrit :

$$\begin{matrix}
 & 1x & 1y & 1z & kx & ky & kz & nx & ny & nz \\
 \\
 \begin{matrix} 1x \\ 1y \\ 1z \\ kx \\ ky \\ kz \\ nx \\ ny \\ nz \end{matrix} H^K = & \begin{pmatrix}
 E(X) & \cdot \\
 \cdot & E(X) & \cdot \\
 \cdot & \cdot & E(X) & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & E(X^+) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & E(X^+) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & E(X^+) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & E(X) & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & E(X) & \cdot & \cdot \\
 \cdot & E(X) & \cdot \\
 \cdot & E(X)
 \end{pmatrix}
 \end{matrix}$$

En prenant $E(X) = 0$, la valeur de $E(X^+)$ représente le potentiel d'ionisation PI d'un atome, ce qui signifie que la contribution atomique dans l'Hamiltonien du système se réduit à la soustraction du terme $[(n-2).PI]$ à tous les éléments diagonaux de la matrice Hamiltonienne

$$H = \sum_i \sum_{j>i} H^{ij} - (n-2).PI \tag{II-5}$$

II-6- Contributions diatomiques

La construction de la matrice Hamiltonienne pour les agrégats $(X_2Y)^+$, $(XY_2)^+$ étudiés implique les états fondamentaux des diatomiques neutres (XY) , ainsi que les quatre états fondamentaux $A\Sigma, A\Pi, B\Sigma, B\Pi$ des diatomiques ionisées $(XY)^+$.

II-6-1- Matrice représentative de la diatomique ionisée dans la base liée à son propre repère

Soit un système composé de deux atomes de gaz rares chargé une fois positivement, désignerons $|K\omega\rangle$ ses états électroniques ; $K=X, Y$ et $\omega = \sigma, \pi_x, \pi_y$ avec $\vec{\sigma}$ l'axe de la diatomique et $\vec{\pi}_x, \vec{\pi}_y$ les deux autres axes formant avec $\vec{\sigma}$ un trièdre direct.

Soient Λ et Σ les valeurs absolues des nombres quantiques, correspondant aux projections du moment orbital total et du moment de spin total de la diatomique sur l'axe internucléaire $\vec{\sigma}$.

$$\Lambda = \left| \sum_{n=1}^{n_i} m_{l_n}^{(i)} + \sum_{p=1}^{n_j} m_{l_p}^{(j)} \right| \quad (\text{II-6})$$

$$\Sigma = \left| \sum_{n=1}^{n_i} m_{s_n}^{(i)} + \sum_{p=1}^{n_j} m_{s_p}^{(j)} \right| \quad (\text{II-7})$$

n_i = nombre total d'électrons de l'atome i

n_j = nombre total d'électrons de l'atome j

pour l'atome neutre on a : $\sum m_s = 0$ et $\sum m_l = 0$

pour l'atome ionisé on a : $\sum m_s = \pm \frac{1}{2}$ et $\sum m_l = 0, \pm 1$

0(zéro) correspond au trou localisé sur l'orbitale P_σ

± 1 correspond au trou localisé sur l'orbitale $P\pi_x$ ou sur $P\pi_y$

ainsi $\Lambda = 0, 1, \Sigma = \frac{1}{2}$

La représentation spectroscopique des états électroniques de la molécule d'un gaz rare selon la notation de Russel Saunders est

$${}^2\Sigma : (\Lambda = 0, \Sigma = \frac{1}{2})$$

$${}^2\Pi : (\Lambda = 1, \Sigma = \frac{1}{2})$$

d'après l'équation (II-2), les fonctions d'ondes correspondantes s'écrivent :

$$|\Psi(\Sigma)\rangle = C_{X\sigma} |X\sigma\rangle + C_{Y\sigma} |Y\sigma\rangle \quad (\text{II-8})$$

les états notés Π étant doublement dégénérés :

$$|\Psi(\Pi)\rangle = C_{X\pi_x} |X\pi_x\rangle + C_{Y\pi_x} |Y\pi_x\rangle \quad (\text{II-9})$$

ou

$$|\Psi(\Pi)\rangle = C_{X\pi_y} |X\pi_y\rangle + C_{Y\pi_y} |Y\pi_y\rangle \quad (\text{II-10})$$

Soit $E(g)$ l'énergie propre correspondant à l'état propre $|\Psi(g)\rangle$ solution de l'équation de Schrödinger

$$H_{el} |\Psi(g)\rangle = E(g) |\Psi(g)\rangle \quad (\text{II-11})$$

la résolution de l'équation de Schrödinger donne :

$$C_{X\omega} (R^\omega - E) + C_{Y\omega} F^\omega = 0 \quad (\text{II-12})$$

$$C_{X\omega} F^\omega + C_{Y\omega} (R^\omega - E) = 0$$

$$\begin{vmatrix} R^\omega - E & F^\omega \\ F^\omega & R^\omega - E \end{vmatrix} = 0$$

Dans les quelles on pose :

$$\begin{aligned}
 \langle X\sigma | H_{el}^{XY} | X\sigma \rangle &= R^\sigma = \langle Y\sigma | H_{el}^{XY} | Y\sigma \rangle \\
 \langle X\pi_x | H_{el}^{XY} | X\pi_x \rangle &= R^\pi = \langle Y\pi_x | H_{el}^{XY} | Y\pi_x \rangle \\
 \langle X\pi_y | H_{el}^{XY} | X\pi_y \rangle &= R^\pi = \langle Y\pi_y | H_{el}^{XY} | Y\pi_y \rangle \\
 \langle X\sigma | H_{el}^{XY} | Y\sigma \rangle &= F^\sigma = \langle Y\sigma | H_{el}^{XY} | X\sigma \rangle \\
 \langle X\pi_x | H_{el}^{XY} | Y\pi_x \rangle &= F^\pi = \langle Y\pi_x | H_{el}^{XY} | X\pi_x \rangle \\
 \langle X\pi_y | H_{el}^{XY} | Y\pi_y \rangle &= F^\pi = \langle Y\pi_y | H_{el}^{XY} | X\pi_y \rangle
 \end{aligned} \tag{II-13}$$

la résolution donne :

$$\begin{aligned}
 |\Psi(A\Sigma)\rangle &= \cos\theta_\sigma |X\sigma\rangle + \sin\theta_\sigma |Y\sigma\rangle \\
 |\Psi(B\Sigma)\rangle &= \sin\theta_\sigma |X\sigma\rangle - \cos\theta_\sigma |Y\sigma\rangle \\
 |\Psi(A\Pi)\rangle &= \cos\theta_\pi |X\pi_x\rangle + \sin\theta_\pi |Y\pi_x\rangle \\
 |\Psi(B\Pi)\rangle &= \sin\theta_\pi |X\pi_x\rangle - \cos\theta_\pi |Y\pi_x\rangle
 \end{aligned} \tag{II-14}$$

Ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger permet de construire la matrice de la diatomique ionisée, dans la base liée à son propre repère où l'axe $\vec{\sigma}$ est confondu avec l'axe interatomique s'écrit :

$$H^{XY} = \begin{matrix} & \begin{matrix} X\sigma & X\pi_x & X\pi_y & Y\sigma & Y\pi_x & Y\pi_y \end{matrix} \\ \begin{matrix} X\sigma \\ X\pi_x \\ X\pi_y \\ Y\sigma \\ Y\pi_x \\ Y\pi_y \end{matrix} & \begin{pmatrix} R_\sigma^X & \cdot & \cdot & F_\sigma & \cdot & \cdot \\ \cdot & R_\pi^X & \cdot & \cdot & F_\pi & \cdot \\ \cdot & \cdot & R_\pi^X & \cdot & \cdot & F_\pi \\ F_\sigma & \cdot & \cdot & R_\sigma^Y & \cdot & \cdot \\ \cdot & F_\pi & \cdot & \cdot & R_\pi^Y & \cdot \\ \cdot & \cdot & F_\pi & \cdot & \cdot & R_\pi^Y \end{pmatrix} \end{matrix} \tag{II-15}$$

Les paramètres R_σ et R_π caractérisent l'effet de la polarisation alors que les paramètres F_σ et F_π représentent les intégrales de saut du trou suivant les directions $\vec{\sigma}$ et $\vec{\pi}_{x,y}$.

Et dans la base adiabatique, la matrice représentant l'Hamiltonien électronique de la diatomique mixte ionisée est diagonale :

$$H_a^{XY} = \begin{matrix} & A\Sigma & A\Pi_x & A\Pi_y & B\Sigma & B\Pi_x & B\Pi_y \\ \begin{matrix} A\Sigma \\ A\Pi_x \\ A\Pi_y \\ B\Sigma \\ B\Pi_x \\ B\Pi_y \end{matrix} & \left(\begin{array}{cccccc} E_{A\Sigma} & & & & & \\ & E_{A\Pi} & & & & \\ & & E_{A\Pi} & & & \\ & & & E_{B\Sigma} & & \\ & & & & E_{B\Pi} & \\ & & & & & E_{B\Pi} \end{array} \right) \end{matrix} \quad (\text{II-16})$$

Le passage de H^{XY} vers H_a^{XY} se fait à l'aide d'une matrice de passage $U(\theta_\sigma, \theta_\pi)$ de la base diabatique vers la base adiabatique :

$$H^{XY} = U^+(\theta_\sigma, \theta_\pi) H_a^{XY} U(\theta_\sigma, \theta_\pi) \quad (\text{II-17})$$

$$U(\theta_\sigma, \theta_\pi) = \begin{matrix} \begin{matrix} X\sigma \\ X\pi_x \\ X\pi_y \\ Y\sigma \\ Y\pi_x \\ Y\pi_y \end{matrix} & \left(\begin{array}{cccccc} A\Sigma & A\Pi_x & A\Pi_y & B\Sigma & B\Pi_x & B\Pi_y \\ \cos\theta_\sigma & & & \sin\theta_\sigma & & \\ & \cos\theta_\pi & & & \sin\theta_\pi & \\ & & \cos\theta_\pi & & & \sin\theta_\pi \\ \sin\theta_\sigma & & & -\cos\theta_\sigma & & \\ & \sin\theta_\pi & & & -\cos\theta_\pi & \\ & & \sin\theta_\pi & & & -\cos\theta_\pi \end{array} \right) \end{matrix} \quad (\text{II-18})$$

les valeurs de θ_σ et θ_π sont extraites des calculs ab initio, effectués par M. Amarouche et F.X. Gadea (soumis pour publication), donnant les moments dipolaires permanents et de transition des diatomiques ionisées impliquées, les résultats sont confortés par une deuxième méthode, où nous avons extraits les valeurs de ces paramètres à partir des résultats semi-empiriques donnés par Hausamenn et Morgner [23], qui ont élaboré un modèle permettant d'évaluer l'interaction entre les états des diatomiques ionisés. Les valeurs entre θ_σ et θ_π d'une part et les éléments de la matrice de l'équation (II-15) d'autre part sont données par les équations suivantes :

$$R_\sigma^X = A\Sigma \cdot \cos^2 \theta_\sigma + B\Sigma \cdot \sin^2 \theta_\sigma$$

$$R_\pi^X = A\Pi \cdot \cos^2 \theta_\pi + B\Pi \cdot \sin^2 \theta_\pi$$

$$R_{\sigma}^Y = A\Sigma.\sin^2\theta_{\sigma} + B\Sigma.\cos^2\theta_{\sigma}$$

$$R_{\pi}^Y = A\Pi.\sin^2\theta_{\pi} + B\Pi.\cos^2\theta_{\pi}$$

(II-19)

$$F_{\sigma} = (A\Sigma - B\Sigma).\cos\theta_{\sigma}.\sin\theta_{\sigma}$$

$$F_{\pi} = (A\Pi - B\Pi).\cos\theta_{\pi}.\sin\theta_{\pi}$$

Notons que dans le cas particulier d'une diatomique homonucléaire $X \equiv Y$, $\theta_{\sigma} = \theta_{\pi} = -\pi/4$, on retrouve le cas traité par Kuntz [20], Amarouche [19].

Les courbes donnant ces angles en fonction de la distance interatomique pour les diatomiques ArXe^+ et KrXe^+ sont illustrées sur les figures (II-1) et (II-2) respectivement.

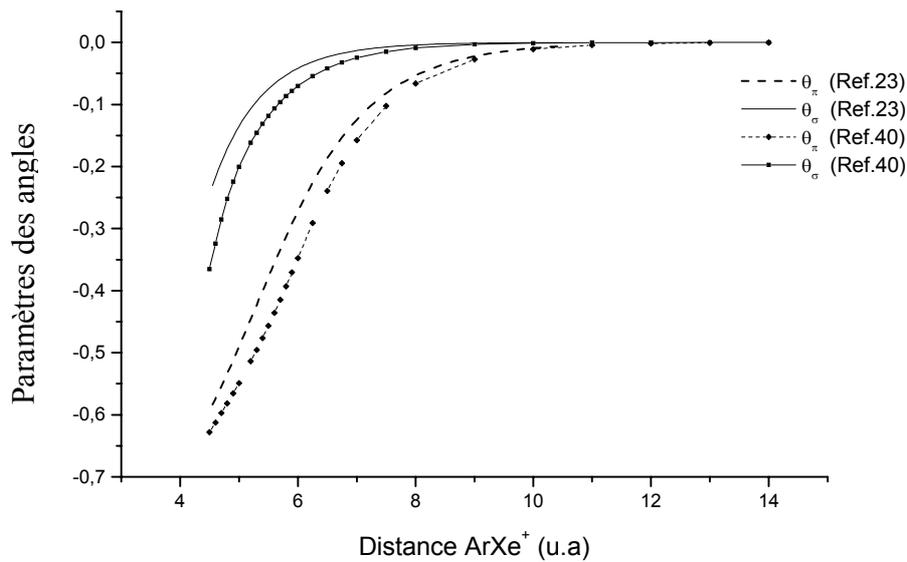


Figure (II-1) : Paramètres θ_{σ} et θ_{π} obtenues pour la diatomique ArXe^+ en fonction de la distance interatomique

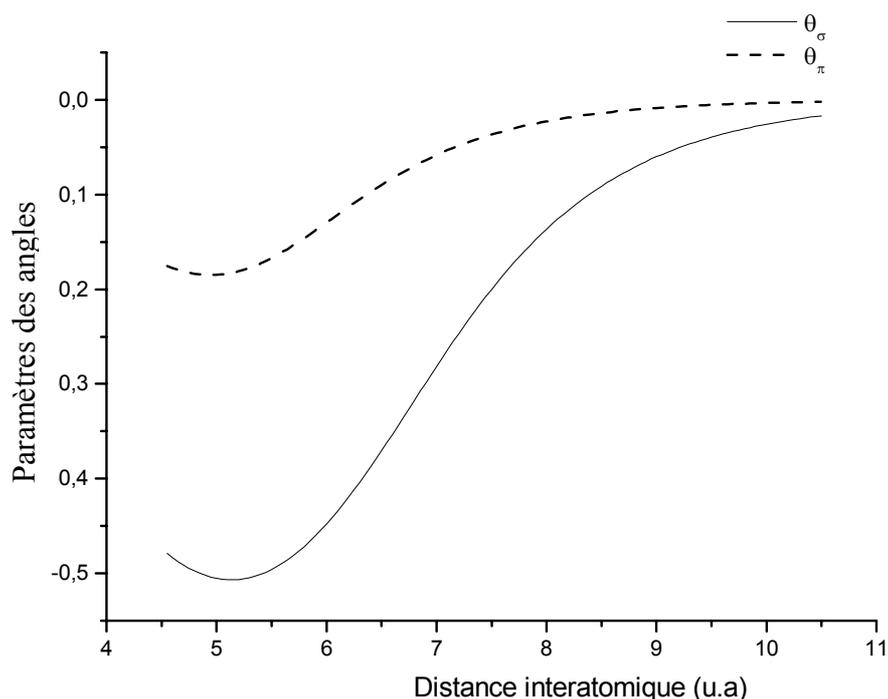


Figure (II-2) : Paramètres θ_σ et θ_π obtenus pour la diatomique KrXe+ obtenus en utilisant les résultats de Morgner et Hausmann

II-6-1-1- Description du modèle de Hausmann et Morgner

II-6-1-1-1- Introduction

L'état ionique pour les gaz rares homonucléaires est déterminé théoriquement par plusieurs auteurs [24-25], mais la situation est différente pour les ions de gaz rares hétéronucléaires. Partant des résultats obtenus par Hausmann et Morgner [23] qui ont défini une matrice M représentant les potentiels et les intégrales de saut de trou de la diatomique mixte $(XY)^+$, ce modèle utilise des données expérimentales afin d'ajuster certains paramètres, et des résultats ab initio des molécules homonucléaires, et une fois les éléments de matrice M déterminés on cherche notre Hamiltonien modèle qui correspond à notre système.

II-6-1-1-2- Formalisme

La matrice M s'écrit sous la forme

$$M = \begin{bmatrix} V_1 - \Delta V_1 & 0 & V_{12}^{\Sigma} & 0 \\ 0 & V_1 & 0 & V_{12}^{\Pi} \\ V_{12}^{\Sigma} & 0 & V_2 - \Delta V_2 & 0 \\ 0 & V_{12}^{\Pi} & 0 & V_2 \end{bmatrix} \quad (\text{II-20})$$

La diatomique $(XY)^+$ susceptible de se dissocier en 2 états, le premier état pour $i=1$ dissocie en $X+Y^+$ et $i=2$ dissocie en X^++Y .

L'élément $(V_i - \Delta V_i)$ représente le potentiel de l'état moléculaire Σ alors que V_i représente le potentiel de l'état moléculaire Π , l'écart énergétique entre les états Σ et Π noté ΔV_i , il est donné sous la forme

$$\begin{aligned} \Delta V_i &= -\langle \Psi_X^{\Pi} | V_{Ze}(r) | \Psi_X^{\Pi} \rangle + \langle \Psi_X^{\Sigma} | V_{Ze}(r) | \Psi_X^{\Sigma} \rangle \quad \text{pour } i=1 \\ \Delta V_i &= -\langle \Psi_Y^{\Pi} | V_{Ze}(r) | \Psi_Y^{\Pi} \rangle + \langle \Psi_Y^{\Sigma} | V_{Ze}(r) | \Psi_Y^{\Sigma} \rangle \quad \text{pour } i=2 \end{aligned} \quad (\text{II-21})$$

$V_{Ze}(r)$ représente le potentiel d'interaction entre l'électron et l'atome de gaz rares neutre, il a été développé par Siska [26] et Ψ_Y est la fonction décrivant la délocalisation du trou.

On introduit aussi l'élément $V_{12}^{\Sigma,\Pi}$ qui représente l'intégrale de saut de trou, ils sont déterminés par des calculs ab initio relatif à la diatomique homonucléaire, en utilisant la fonction donnée par Olson et al [27] qui s'écrit sous la forme :

$$V_{12} = RD \exp(-RC)$$

tel que les paramètres D et C relatifs à la diatomique mixte soient en fonction de ceux de la diatomique homonucléaire X_2^+ et Y_2^+ :

$$D_{XY} = \frac{1}{2}(D_{XX}^{1/3} + D_{YY}^{1/3})D_{XX}^{1/3}D_{YY}^{1/3} \quad (\text{II-22})$$

$$C_{XY} = \frac{1}{2}(C_{XX} + C_{YY})$$

Les paramètres, D_{XX} , D_{YY} , C_{YY} et C_{XX} sont donnés par le traitement perturbatif. Pour déterminer les paramètres D et C, il est nécessaire de connaître les états énergétiques de la diatomique homonucléaire. Supposons deux noyaux a et b des atomes homonucléaires, à cet effet, l'électron peut être indifféremment soit en orbite autour de a ou b implique :

$$|\Psi_a\rangle = |\text{atome } Y + \text{noyau } b\rangle$$

$$|\Psi_b\rangle = |\text{atome } X + \text{noyau } a\rangle$$

L'interaction de l'électron avec l'autre noyau représente une perturbation qui fait éclater la dégénérescence qui donne :

$$|+\rangle = N_g (|\Psi_a\rangle + |\Psi_b\rangle) \quad \text{notation usuelle: } |g\rangle \text{ « gerade » de l'allemand} \quad (\text{II-23})$$

pour symétrique

$$|-\rangle = N_u (|\Psi_a\rangle - |\Psi_b\rangle) \quad \text{notation usuelle: } |u\rangle \text{ « ungerade » de l'allemand}$$

pour asymétrique

$$\text{avec : } N_g = (2 + 2S)^{-\frac{1}{2}} ; N_u = (2 - 2S)^{-\frac{1}{2}} ; S = \langle \Psi_a | \Psi_b \rangle$$

Les énergies des états moléculaires s'écrivent :

$$E_g = 2N_g^2(H_{aa} + H_{ab}) \quad (\text{II-24})$$

$$E_u = 2N_u^2(H_{aa} - H_{ab})$$

$$\text{avec } H_{aa} = \langle \Psi_a | H | \Psi_a \rangle \quad \text{intégrale de coulomb}$$

$$H_{ab} = \langle \Psi_a | H | \Psi_b \rangle \quad \text{intégrale d'échange}$$

$$S = \langle \Psi_a | \Psi_b \rangle \quad \text{intégrale de recouvrement}$$

Pour calculer H_{aa} et H_{ab} nous utilisons les données ab initio [28] de E_g et E_u

$$H_{aa} = \frac{1}{2}[(1+S)E_g + (1-S)E_u] \quad (\text{II-25})$$

$$H_{ab} = \frac{1}{2}[(1+S)E_g - (1-S)E_u]$$

L'élément H_{ab} est identifié aux éléments V_{12} pour la molécule homonucléaire, les éléments de matrice M décrit dans le paragraphe précédent sont calculés en adaptant des formules analytiques aux potentiels [23] qui sont regroupés sur le tableau (II-1)

| | |
|------------------------|---|
| $V_i(r)$ | $\varepsilon (e^{2y} - 2e^y)$ avec $y = \log 2(r_e - r)(r_e - \sigma)^{-1}$ |
| ΔV_i | $A \exp(-Br)$ |
| $V_{12}^{\Sigma, \Pi}$ | $rD \exp(-Cr)$ |

Tableau (II-1) : Les fonctions analytiques des éléments de la matrice M

Les tableaux ((II-2) et (II-3)) donnent les valeurs des paramètres des fonctions analytiques citées ci dessus :

| XY | i | $\varepsilon(\text{meV})$ | $r_e(a_0)$ | $\sigma(a_0)$ | $A(\text{meV})$ | $B(a_0^{-1})$ |
|---------|-----|---------------------------|------------|---------------|-----------------|---------------|
| KrXe ou | 1 | 130 | 7.35 | 6.45 | 4.9(+6) | 1.67 |
| XeKr | 2 | 175 | 7.40 | 6.5 | 5.0(+6) | 1.68 |
| ArXe ou | 1 | 110 | 7.5 | 6.6 | 3.8(+6) | 1.72 |
| XeAr | 2 | 200 | 7.1 | 6.2 | 4.1(+6) | 1.74 |

Tableau (II-2) : Les paramètres des fonctions de V_i et ΔV_i

| XY | $Etat$ | $D(\text{meV}/a_0)$ | $C(a_0^{-1})$ |
|---------|----------|---------------------|---------------|
| KrXe ou | Σ | 64000 | 0.95 |
| XeKr | Π | 29500 | 1.08 |
| ArXe ou | Σ | 61000 | 0.98 |
| XeAr | Π | 48000 | 1.27 |

Tableau (II-3) : Les paramètres de la fonction $V_{12}^{\Sigma, \Pi}$

II-6-1-1-3- Présentation des paramètres $R_\sigma, R_\pi, F_\sigma, F_\pi$

La matrice ainsi construite nous a permis d'extraire les paramètres $R_\sigma, R_\pi, F_\sigma, F_\pi$. Leurs courbes correspondantes sont illustrées sur les figures (II-3) et (II-4), pour les diatomiques $(\text{KrXe})^+$ et $(\text{ArXe})^+$ respectivement, afin de calculer les éléments de la matrice de l'Hamiltonien modèle pour chaque configuration des noyaux et cela dans le but de déterminer les surfaces de potentiel des agrégats de gaz rares mixtes. Les valeurs de l'énergie totale calculées pour les 4 états ($A\Sigma, A\Pi, B\Sigma, B\Pi$) des diatomiques KrXe^+ et ArXe^+ sont regroupées dans les tableaux (II-4) et (II-5) respectivement. Leurs courbes correspondantes sont illustrées sur les figures (II-5) et (II-6).

II-6-1-1-3-1- Discussion physique

Les paramètres F_σ et F_π qui décrivent la délocalisation du trou présentent des courbes différentes, le paramètre F_σ est largement supérieur au paramètre F_π , cela veut dire que la délocalisation est plus importante dans le cas où le trou est localisé dans les orbitales P_σ que dans le cas où il est localisé dans les orbitales P_{π_x} ou P_{π_y} , voir figure (II-7).

Nous remarquons que le paramètre R_π est au-dessus de R_σ , ceci est dû à la répulsion entre les nuages électroniques des deux atomes. En fait la répulsion est importante lorsque le trou est localisé sur les orbitales P_{π_x} ou P_{π_y} , du fait que les orbitales P_σ des deux atomes sont pleines. Par contre, lorsque le trou est localisé sur l'une des orbitales P_σ la répulsion est moindre puisqu'elle implique seulement trois électrons voir figure (II-7).

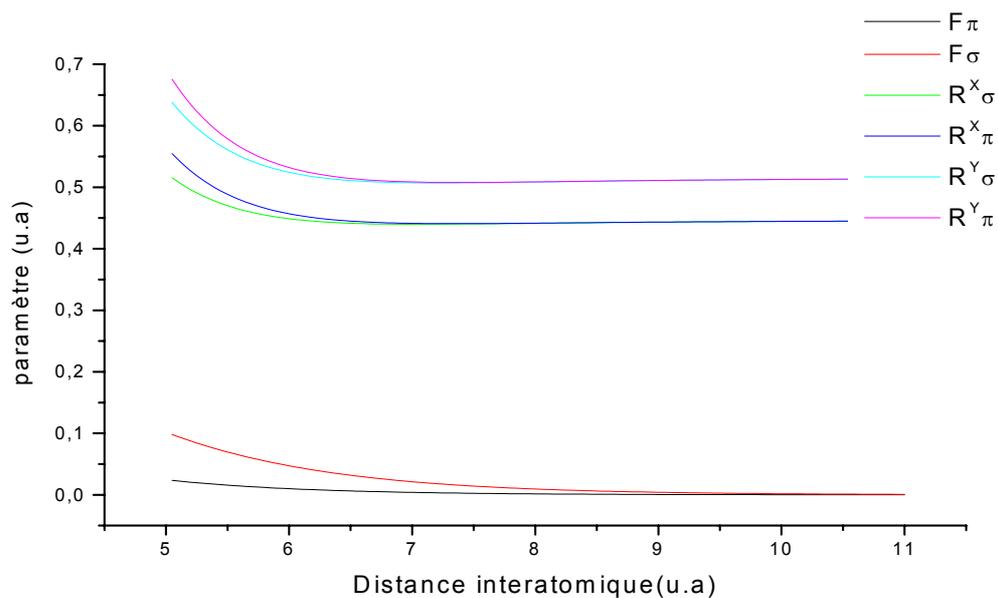


Figure (II-3) : Courbes des paramètres $R_\sigma^X, R_\sigma^Y, R_\pi^X, R_\pi^Y, F_\sigma, F_\pi$ pour $(\text{KrXe})^+$

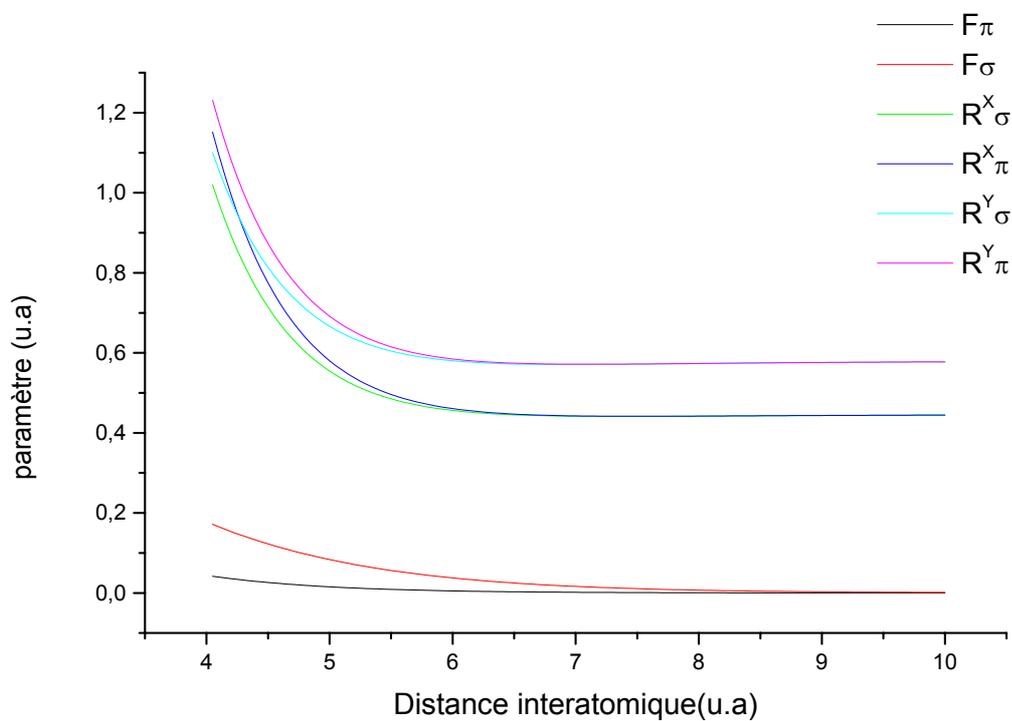


Figure (II-4) : Courbes des paramètres $R_\sigma^X, R_\sigma^Y, R_\pi^X, R_\pi^Y, F_\sigma, F_\pi$ pour $(\text{ArXe})^+$

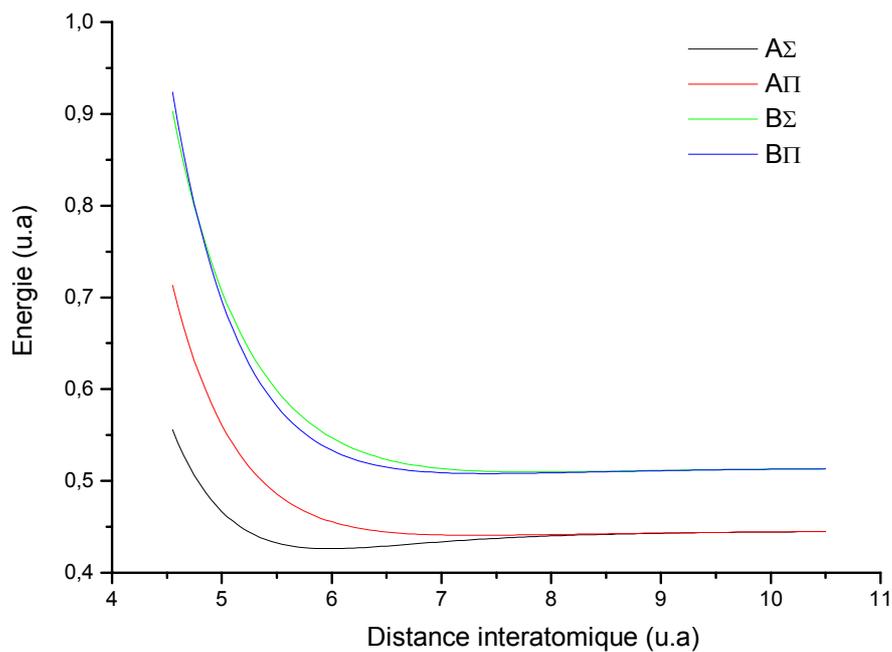


Figure (II-5) : Courbes de potentiel de la diatomique KrXe^+ en utilisant la méthode de Morgner et Hausmann

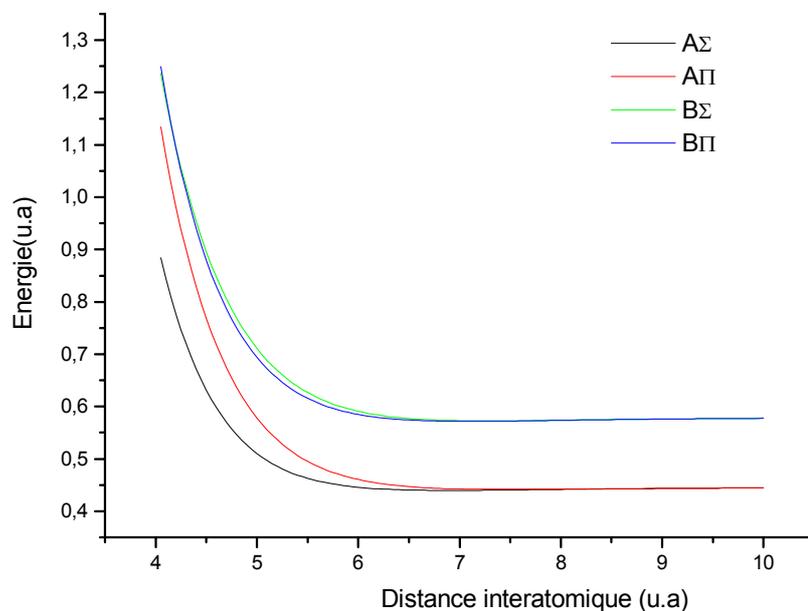


Figure (II-6) : Courbes de potentiel de la diatomique ArXe^+ en utilisant la méthode de Morgner et Hausmann

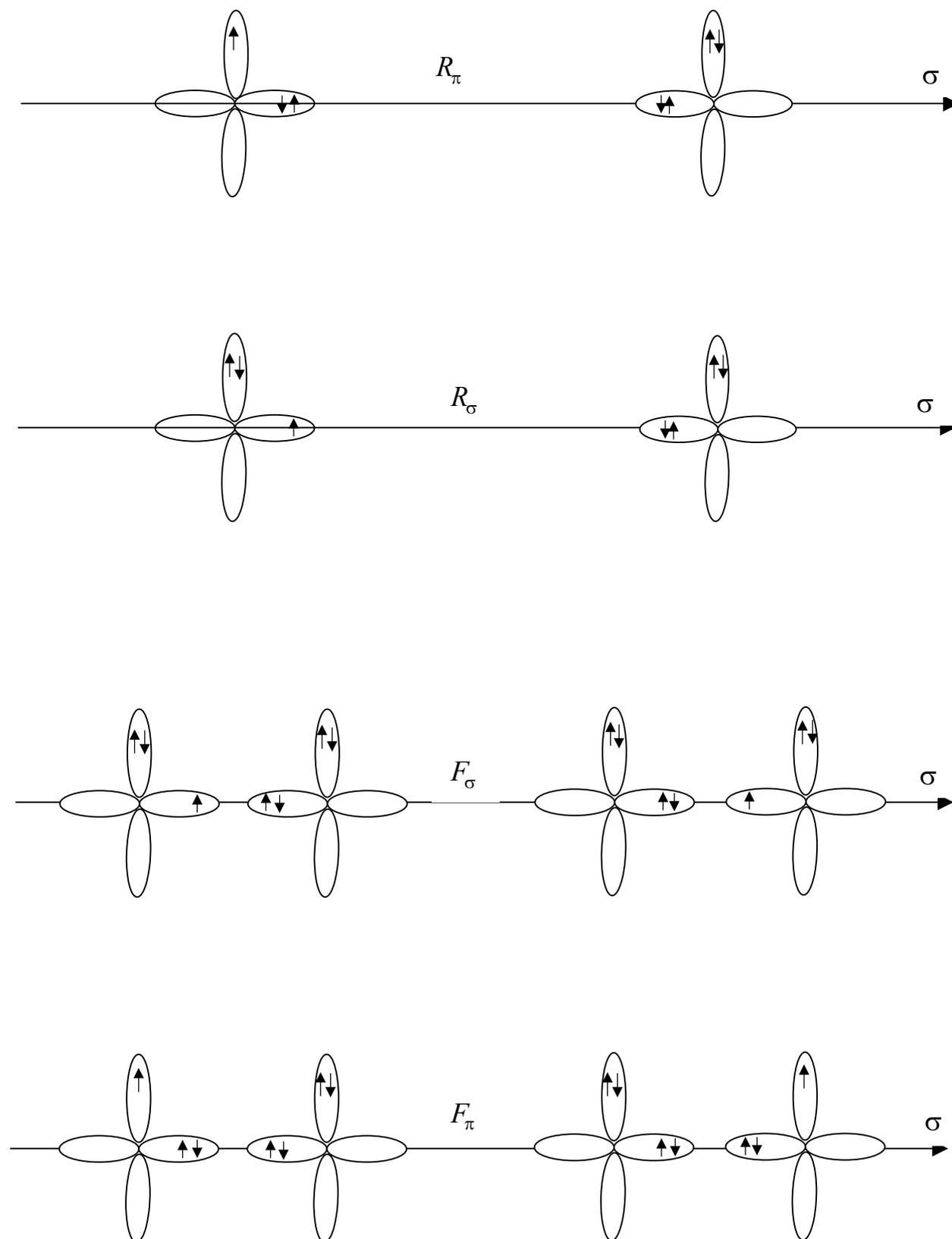


Figure (II-7) : Représentation schématique de la délocalisation du trou dans les orbitales moléculaires

II-6-2- Etats moléculaires fondamentaux des diatomiques neutres (XY)

Pour tenir compte des résultats expérimentaux caractérisants différents domaines de distance interatomique, le potentiel de l'état fondamental est représenté par une forme analytique à multiparamètres proposée par Ronald A. Aziz [29]:

$$V(r) = \varepsilon V^*(x) \quad (\text{II-26})$$

$$V^*(x) = Ax^\gamma \exp(-\alpha x) - \left(\frac{C_6}{x^6} + \frac{C_8}{x^8} + \frac{C_{10}}{x^{10}}\right) \cdot F(x) \quad (\text{II-27})$$

$$F(x) = \begin{cases} \exp[-(\frac{D}{x} - 1)^2] & \text{pour } x < D \\ 1 & \text{pour } x > D \end{cases} \quad (\text{II-28})$$

$x = \frac{r}{R_e}$ c'est le rapport de la distance entre les deux noyaux et la distance à l'équilibre.

$-\left(\frac{C_6}{x^6} + \frac{C_8}{x^8} + \frac{C_{10}}{x^{10}}\right)$ est un terme attractif qui empêche les noyaux de partir à l'infini.

Les valeurs des paramètres de la fonction analytique $V(r)$ de la diatomique (XY) avec $X, Y \equiv \text{Kr, Ar, Xe}$ sont regroupées sur le tableau (II-6).

| paramètres | Valeurs | |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|
| | KrXe | ArXe |
| A | 0.1419606 | 0.131303 |
| α | 21.763544 | 21.67309 |
| C_6 | 1.1638313 | 1.1312766 |
| C_8 | 0.5515541 | 0.5722373 |
| C_{10} | 0.3153813 | 0.3737853 |
| γ | 5.4 | 5.35 |
| D | 1.55 | 1.56 |
| ε | 162.17(cm^{-1}) | 131.02 (cm^{-1}) |
| R_e | 7.8877 (u.a) | 7.6851 (u.a) |

Tableau (II-6) : Paramètres d'interpolation

II-6-3- Interaction dipôle induit –dipôle induit

Deux atomes neutres s'attirent mutuellement, en dépit du fait qu'aucune d'elle n'a de moment dipolaire permanent, on met cette attraction sur le compte de l'existence d'un moment dipolaire transitoire et instantané. En fait, on imagine la distribution électronique instantanée dans la molécule (k) donnant lieu à un dipôle instantané qui a son tour induit dans la molécule (n) un moment dipolaire, de sorte que les deux dipôles sont à tout moment corrélés et parallèles, à cause de cette corrélation, l'interaction moyenne entre ces deux dipôles n'est pas nulle, même si ces dipôles instantanés n'existent que de façon transitoire.

Soient \vec{R}_l , \vec{R}_k et \vec{R}_n les vecteurs positions de l'atome ionisé (l), des atomes neutres (k) et (n) respectivement de l'agrégats $(X_{n-1}Y)^+$ par rapport au repère absolu ($O, \vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$). Ainsi on peut écrire les moments dipolaire [19,31] :

$$\vec{d}_{li} = \frac{\alpha_i}{r_{li}^3} \vec{r}_{li} \quad (\text{II-29})$$

Où α_i désigne la polarisabilité de l'atome neutre (i) ; i = n, k

L'interaction entre les dipôles instantanés est donnée par [32] :

$$D_{k,n}^l = \sum_{\substack{k \neq l \\ n \neq l \\ k \neq n}} \sum_{\substack{n \neq l \\ k \neq n}} \left(\frac{d_{lk} d_{ln}}{r_{kn}^3} - 3 \frac{(d_{lk} \cdot r_{kn})(d_{ln} \cdot r_{kn})}{r_{kn}^5} \right) \quad (\text{II-30})$$

II-7- Couplage spin orbite : mélange de L et S

Le mouvement orbital de l'électron donne naissance à un champ magnétique interne proportionnel à \vec{L} , champ qui peut interagir avec le moment magnétique intrinsèque associé au spin de même électron, on appelle cette interaction (faible), couplage spin-orbite. Quand l'on tient compte de cette très faible interaction, on doit

classer les états atomiques en termes de valeurs propres de \hat{L}^2 , \hat{S}^2 , J^2 , J_z , ou $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$; est le moment angulaire total.

Si on note par J et M_J , les nombres quantiques associés aux valeurs propres des opérateurs J^2 et J_z , alors

$$J = L + S, \dots, |L - S| \quad , \quad M_J = M_L + M_S$$

Les états électroniques sont identifiés par les quatre nombres (L, S, J, M_J) , un terme est un groupe de $(2J+1)$ états et est identifié par (L, S, J) , il est noté $^{2s+1}(Lettre)_J$

L'opérateur introduisant cette interaction dérive de l'approximation non relativiste de l'équation de P.A.M Dirac s'écrit :

$$H_{so} = \sum \xi(\vec{r}_i) \vec{L}_i \vec{S}_i \quad (\text{II-31})$$

La constante de couplage $\xi(r_i) = \frac{1}{r_i} \partial V(r_i) / \partial r_i$ avec $V(r_i)$ est le champ central vu par l'électron (i).

Pour les gaz rares, seule la constante de couplage spin orbite de la sous couche de valence (np^5) notée β intervient, celle correspondant aux atomes ionisés est non nulle contrairement à celle des atomes neutres, elle s'exprime en fonction des énergies des deux états fondamentaux correspondants aux deux limites d'ionisation $^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$.

$$\beta = -\frac{2}{3} \left\{ E(^2P_{1/2}) - E(^2P_{3/2}) \right\} \quad (\text{II-32})$$

Dans le cas où l'interaction non négligeable, les éléments de la matrice de couplage spin orbite s'ajoutent aux éléments de l'Hamiltonien électronique.

II-8- Application de la méthode DIM aux agrégats mixtes $(XY_2)^+$, $(X_2Y)^+$

II-8-1- Etude des surfaces d'énergie potentielle

Les surfaces d'énergie potentielles (SEP) décrivent l'énergie potentielle en fonction de la géométrie moléculaire, définie par la position des noyaux atomiques, l'énergie potentielle dépend ainsi de l'angle de liaison α et de la distance internucléaire R . Cette notion est fondamentale pour la description de la structure et de la dynamique moléculaire ; elle est un moyen de visualiser la fonction d'énergie potentielle du système, en la représentant par une surface où la hauteur de la surface est l'énergie. L'état de la molécule ou de la structure qui est construite est représenté par un point sur la surface.

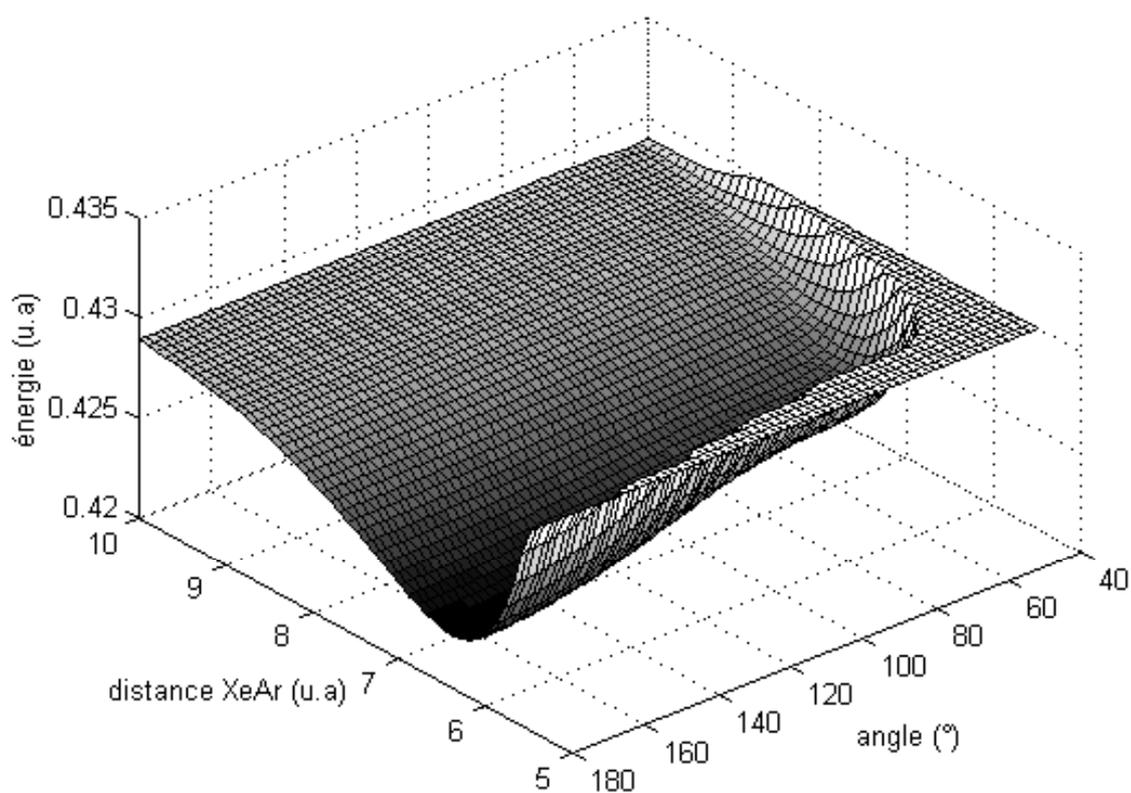


Figure (II-8) : Surface de potentiel de la triatomique $(\text{Ar}_2\text{Xe})^+$

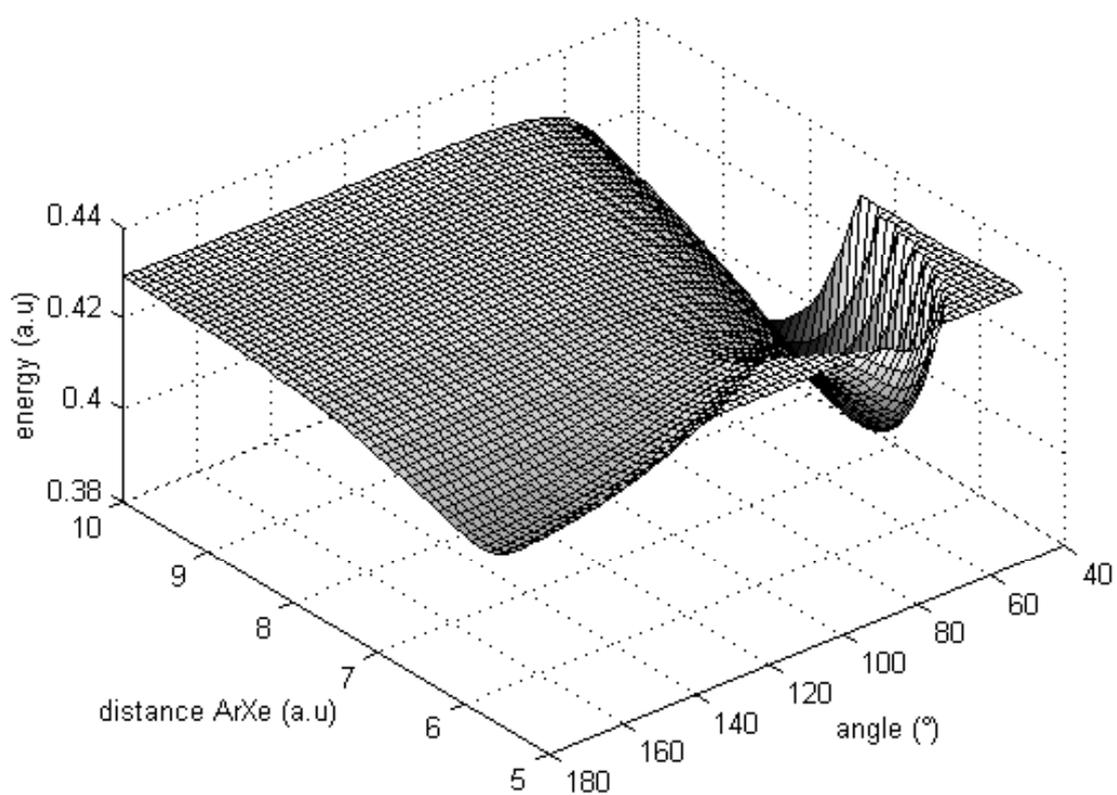


Figure (II-9): Surface de potentiel de la diatomique $(\text{ArXe}_2)^+$

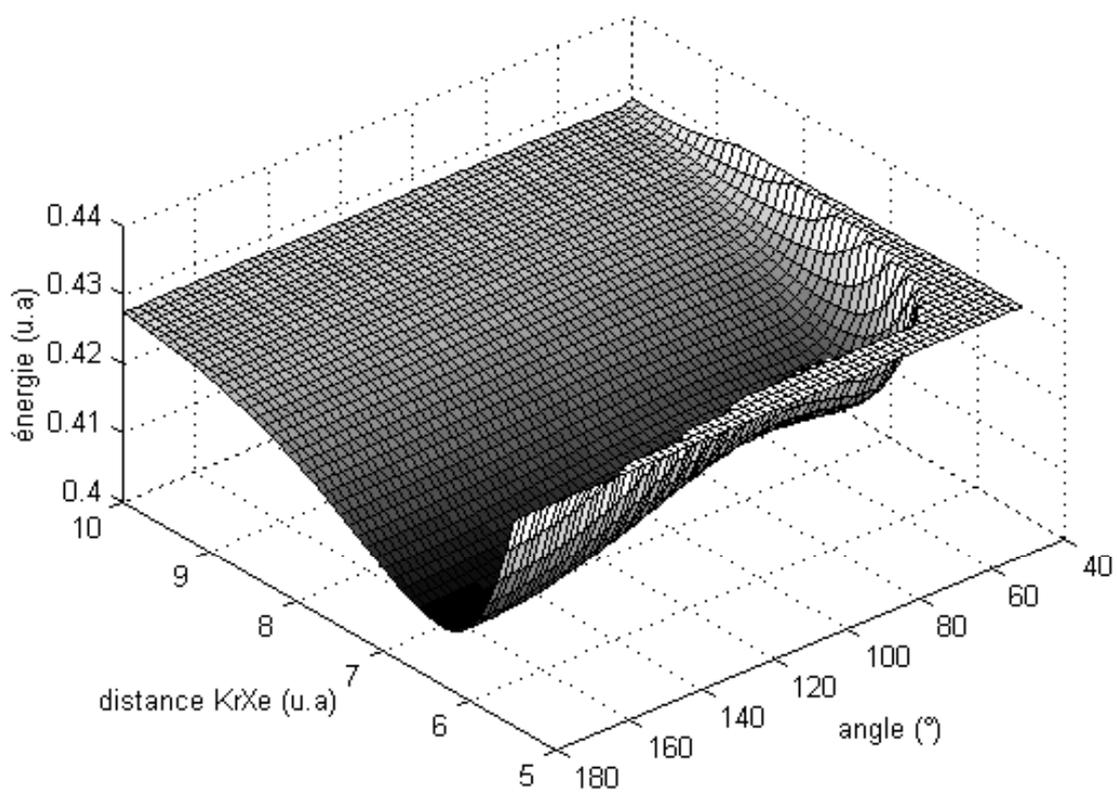


Figure (II-10) : Surface de potentiel de la triatomique $(\text{Kr}_2\text{Xe})^+$

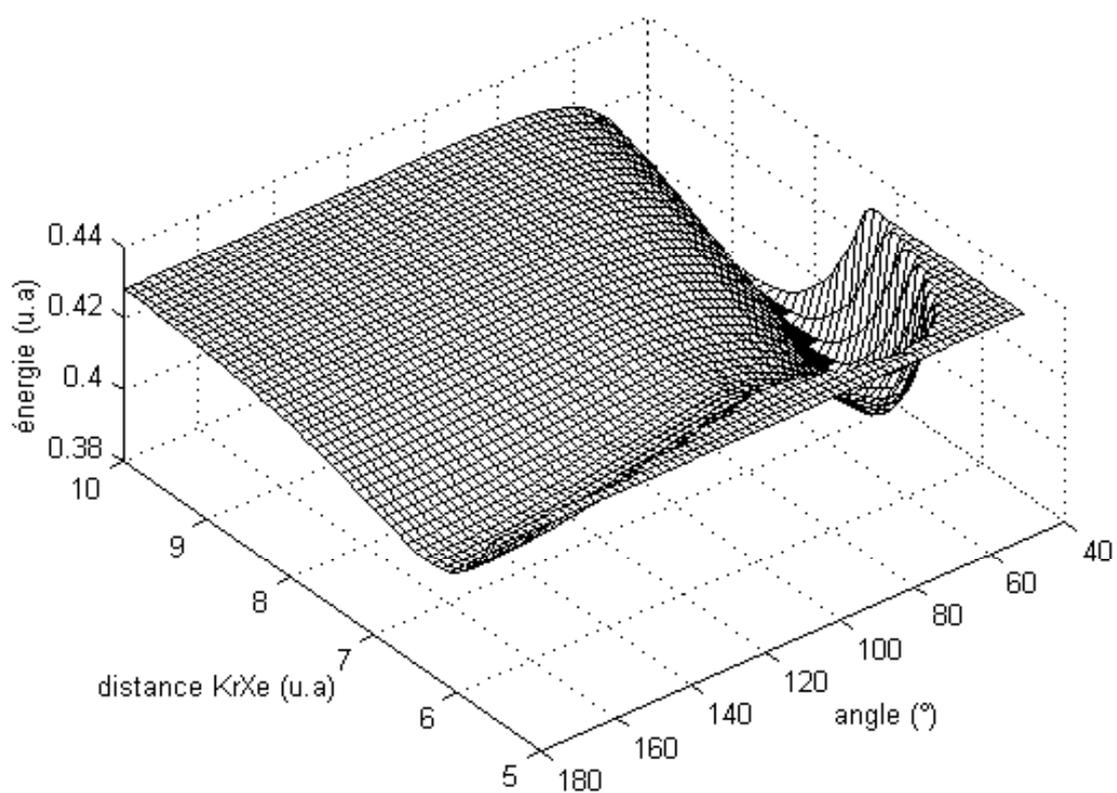


Figure (II-11) : Surface de potentiel de la triatomique $(\text{KrXe}_2)^+$

II-8-2- Structures d'équilibre des triatomiques $(X_2Y)^+$ et $(XY_2)^+$

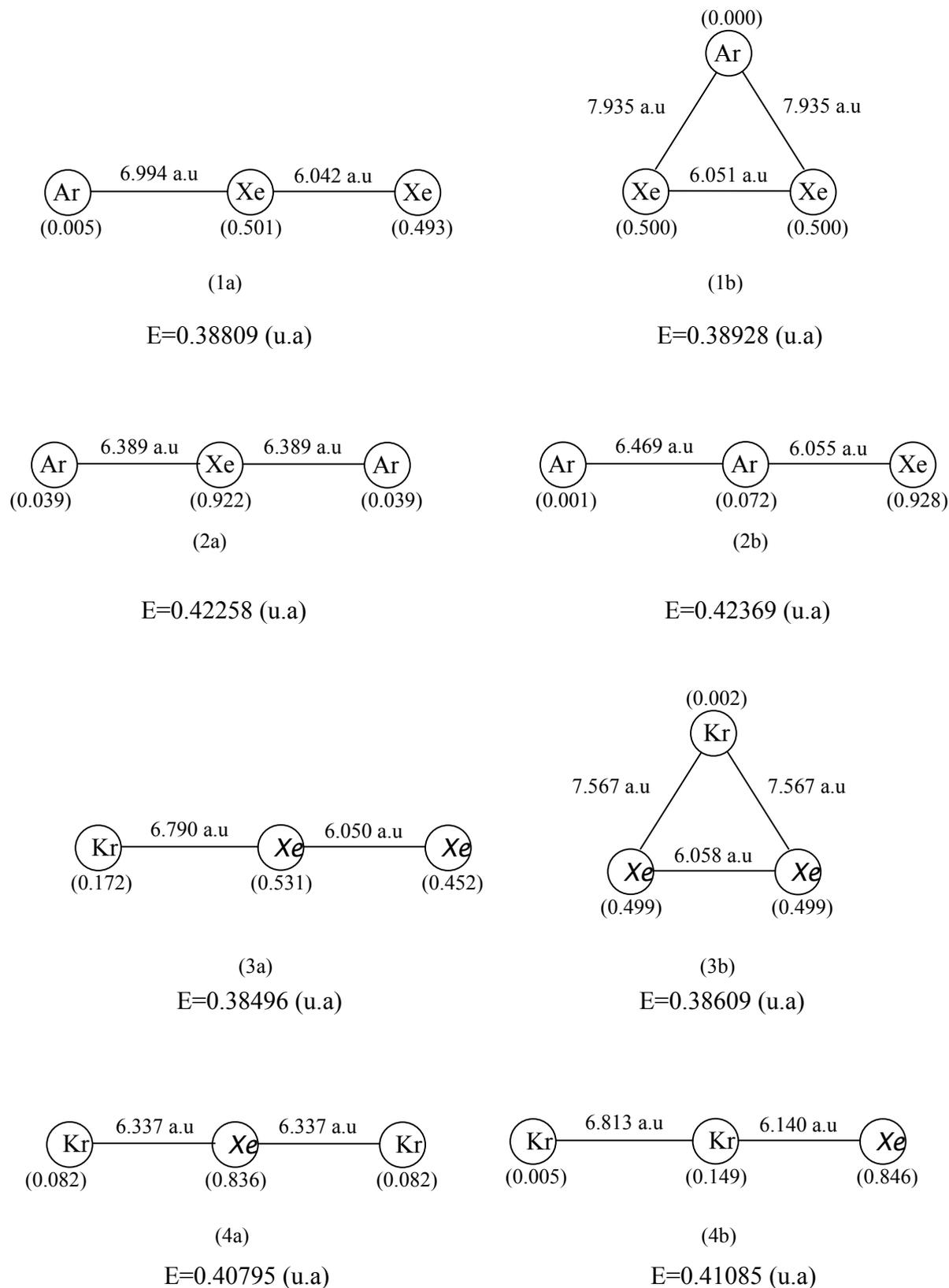


Figure (II-12) : Structures d'équilibre des triatomiques $(ArXe_2)^+$, $(Ar_2Xe)^+$, $(KrXe_2)^+$, $(Kr_2Xe)^+$

II-8-3- Résultats :

Nous appliquons notre méthode à l'étude des triatomiques $(\text{Ar}_2\text{Xe})^+$, $(\text{ArXe}_2)^+$, $(\text{Kr}_2\text{Xe})^+$ et $(\text{KrXe}_2)^+$. Pour cela nous effectuons une recherche systématique de la configuration correspondant à l'énergie minimale, obtenue à partir d'une étude complète de la surface de potentiel correspondant à l'état fondamental de la triatomique étudiée.

Les triatomiques $(\text{Ar}_2\text{Xe})^+$ et $(\text{Kr}_2\text{Xe})^+$, en raison de la directionnalité de la délocalisation du trou, sont linéaires et symétriques (figures (II-12-2a) et (II-12-4a)). L'atome du xénon se met au centre de la molécule et prend la quasi-totalité de la charge ($>80\%$). Le tracé des surfaces de potentiel représenté dans les figures (II-8) et (II-10), confirme la linéarité de ces molécules. Les valeurs des énergies et des distances interatomiques correspondant aux configurations les plus stables sont données au paragraphe précédent.

Pour $(\text{ArXe}_2)^+$ et $(\text{KrXe}_2)^+$ les configurations les plus stables sont aussi linéaires mais asymétriques figures (II-12-1a) et (II-12-3a). Les formes triangulaires isocèles sont des configurations stables avec des énergies légèrement supérieures aux configurations linéaires. Ces configurations correspondent en fait à une diatomique Xe_2^+ et un atome d'argon (respectivement de krypton) neutre et polarisé.

L'examen des surfaces de potentiel confirme cette tendance à avoir des formes compactes, pour des agrégats composés d'un atome d'argon ou de krypton dans une matrice de xénon. Cette compacité de la molécule est plus importante dans le cas de l'argon, du fait que la différence des potentiels d'ionisation et la différence de la polarisabilité par rapport au xénon est plus importante que dans le cas du krypton.

Tableau (II-4) : Energie totale des états de KrXe⁺

| R(u.a) | $A\Sigma$ | $A\Pi$ | $B\Sigma$ | $B\Pi$ |
|--------|-----------|---------|-----------|---------|
| 4,55 | 0,55585 | 0,71335 | 0,90314 | 0,92389 |
| 4,6 | 0,54161 | 0,69022 | 0,8743 | 0,88962 |
| 4,65 | 0,52866 | 0,66894 | 0,84754 | 0,85803 |
| 4,7 | 0,51691 | 0,64937 | 0,82271 | 0,82891 |
| 4,75 | 0,50627 | 0,63137 | 0,79966 | 0,80208 |
| 4,8 | 0,49664 | 0,61482 | 0,77827 | 0,77736 |
| 4,85 | 0,48794 | 0,59961 | 0,75842 | 0,7546 |
| 4,9 | 0,48011 | 0,58564 | 0,73998 | 0,73363 |
| 4,95 | 0,47307 | 0,57281 | 0,72286 | 0,71434 |
| 5 | 0,46676 | 0,56104 | 0,70696 | 0,69657 |
| 5,05 | 0,46111 | 0,55023 | 0,6922 | 0,68023 |
| 5,1 | 0,45607 | 0,54032 | 0,67849 | 0,6652 |
| 5,15 | 0,4516 | 0,53123 | 0,66575 | 0,65137 |
| 5,2 | 0,44764 | 0,5229 | 0,65392 | 0,63866 |
| 5,25 | 0,44414 | 0,51528 | 0,64293 | 0,62699 |
| 5,3 | 0,44108 | 0,50829 | 0,63273 | 0,61626 |
| 5,35 | 0,4384 | 0,50191 | 0,62324 | 0,60641 |
| 5,4 | 0,43607 | 0,49606 | 0,61444 | 0,59738 |
| 5,45 | 0,43407 | 0,49072 | 0,60626 | 0,58909 |
| 5,5 | 0,43236 | 0,48584 | 0,59866 | 0,58149 |
| 5,55 | 0,43091 | 0,48139 | 0,59161 | 0,57452 |
| 5,6 | 0,4297 | 0,47732 | 0,58506 | 0,56815 |
| 5,65 | 0,42871 | 0,47362 | 0,57898 | 0,56231 |
| 5,7 | 0,42791 | 0,47024 | 0,57333 | 0,55697 |
| 5,75 | 0,42728 | 0,46717 | 0,5681 | 0,5521 |
| 5,8 | 0,42681 | 0,46438 | 0,56324 | 0,54764 |
| 5,85 | 0,42647 | 0,46184 | 0,55874 | 0,54358 |
| 5,9 | 0,42626 | 0,45953 | 0,55456 | 0,53987 |
| 5,95 | 0,42616 | 0,45744 | 0,5507 | 0,5365 |
| 6 | 0,42614 | 0,45555 | 0,54712 | 0,53343 |
| 6,05 | 0,42622 | 0,45383 | 0,5438 | 0,53064 |
| 6,1 | 0,42636 | 0,45228 | 0,54074 | 0,52811 |
| 6,15 | 0,42657 | 0,45088 | 0,53791 | 0,52582 |
| 6,2 | 0,42683 | 0,44963 | 0,53529 | 0,52374 |
| 6,25 | 0,42714 | 0,44849 | 0,53288 | 0,52186 |
| 6,3 | 0,42748 | 0,44748 | 0,53065 | 0,52017 |
| 6,35 | 0,42786 | 0,44657 | 0,5286 | 0,51864 |
| 6,4 | 0,42826 | 0,44576 | 0,52672 | 0,51727 |
| 6,45 | 0,42869 | 0,44503 | 0,52499 | 0,51604 |
| 6,5 | 0,42912 | 0,44439 | 0,5234 | 0,51494 |
| 6,55 | 0,42957 | 0,44382 | 0,52194 | 0,51395 |
| 6,6 | 0,43003 | 0,44332 | 0,52061 | 0,51308 |
| 6,65 | 0,43049 | 0,44288 | 0,5194 | 0,5123 |
| 6,7 | 0,43096 | 0,44249 | 0,51829 | 0,51162 |
| 6,75 | 0,43142 | 0,44216 | 0,51728 | 0,51102 |
| 6,8 | 0,43188 | 0,44187 | 0,51636 | 0,51049 |
| 6,85 | 0,43234 | 0,44162 | 0,51553 | 0,51003 |

Tableau (II-5) : Energie totale des états de ArXe^+

| R(u.a) | $A\Sigma$ | $A\Pi$ | $B\Sigma$ | $B\Pi$ |
|--------|-----------|---------|-----------|---------|
| 4,05 | 0,88406 | 1,13398 | 1,23641 | 1,24934 |
| 4,1 | 0,8454 | 1,0793 | 1,18634 | 1,19352 |
| 4,15 | 0,8099 | 1,02878 | 1,13988 | 1,14209 |
| 4,2 | 0,77732 | 0,98212 | 1,09676 | 1,09472 |
| 4,25 | 0,74742 | 0,93903 | 1,05674 | 1,0511 |
| 4,3 | 0,72001 | 0,89923 | 1,0196 | 1,01094 |
| 4,35 | 0,69488 | 0,86248 | 0,98515 | 0,97398 |
| 4,4 | 0,67185 | 0,82856 | 0,95319 | 0,93996 |
| 4,45 | 0,65077 | 0,79724 | 0,92355 | 0,90866 |
| 4,5 | 0,63147 | 0,76834 | 0,89607 | 0,87986 |
| 4,55 | 0,61381 | 0,74167 | 0,87058 | 0,85339 |
| 4,6 | 0,59766 | 0,71707 | 0,84695 | 0,82905 |
| 4,65 | 0,5829 | 0,69438 | 0,82506 | 0,80667 |
| 4,7 | 0,56942 | 0,67346 | 0,80477 | 0,78611 |
| 4,75 | 0,55712 | 0,65417 | 0,78598 | 0,76723 |
| 4,8 | 0,54589 | 0,6364 | 0,76858 | 0,74988 |
| 4,85 | 0,53565 | 0,62001 | 0,75247 | 0,73396 |
| 4,9 | 0,52631 | 0,60493 | 0,73756 | 0,71935 |
| 4,95 | 0,51781 | 0,59103 | 0,72377 | 0,70595 |
| 5 | 0,51007 | 0,57824 | 0,71102 | 0,69366 |
| 5,05 | 0,50303 | 0,56646 | 0,69923 | 0,6824 |
| 5,1 | 0,49663 | 0,55563 | 0,68834 | 0,67208 |
| 5,15 | 0,49081 | 0,54567 | 0,67829 | 0,66263 |
| 5,2 | 0,48553 | 0,53651 | 0,66901 | 0,65398 |
| 5,25 | 0,48073 | 0,52809 | 0,66045 | 0,64607 |
| 5,3 | 0,47639 | 0,52035 | 0,65256 | 0,63883 |
| 5,35 | 0,47245 | 0,51325 | 0,64529 | 0,63222 |
| 5,4 | 0,46888 | 0,50673 | 0,6386 | 0,62619 |
| 5,45 | 0,46565 | 0,50075 | 0,63245 | 0,62068 |
| 5,5 | 0,46274 | 0,49527 | 0,62679 | 0,61566 |
| 5,55 | 0,4601 | 0,49024 | 0,6216 | 0,61109 |
| 5,6 | 0,45773 | 0,48563 | 0,61683 | 0,60692 |
| 5,65 | 0,45559 | 0,48142 | 0,61246 | 0,60314 |
| 5,7 | 0,45366 | 0,47756 | 0,60846 | 0,5997 |
| 5,75 | 0,45193 | 0,47403 | 0,6048 | 0,59658 |
| 5,8 | 0,45037 | 0,47081 | 0,60145 | 0,59375 |
| 5,85 | 0,44898 | 0,46787 | 0,5984 | 0,59118 |
| 5,9 | 0,44773 | 0,46519 | 0,59561 | 0,58887 |
| 5,95 | 0,44662 | 0,46274 | 0,59308 | 0,58678 |
| 6 | 0,44563 | 0,46051 | 0,59077 | 0,5849 |
| 6,05 | 0,44475 | 0,45848 | 0,58868 | 0,5832 |
| 6,1 | 0,44397 | 0,45664 | 0,58678 | 0,58169 |
| 6,15 | 0,44328 | 0,45497 | 0,58506 | 0,58032 |
| 6,2 | 0,44267 | 0,45345 | 0,58351 | 0,57911 |
| 6,25 | 0,44214 | 0,45208 | 0,58212 | 0,57802 |
| 6,3 | 0,44167 | 0,45084 | 0,58086 | 0,57706 |
| 6,35 | 0,44127 | 0,44971 | 0,57973 | 0,57621 |

CHAPITRE III

PHOTODISSOCIATION

III-1- Principes de la méthode utilisée

Dans le chapitre précédent, les énergies et les surfaces de potentiel des agrégats de gaz rares ont été calculées à l'aide de l'Hamiltonien modèle, déterminant ainsi, les configurations stables des agrégats.

Dans ce chapitre, nous allons décrire la méthode HWD (Hemiquantal dynamics with the whole DIM basis), utilisée pour le traitement des processus de dynamique moléculaire, la méthode couple l'Hamiltonien modèle qui nous a permis la détermination des états du système à la méthode de dynamique hémiquantique, qui consiste à traiter le mouvement des noyaux par la méthode classique à travers les coordonnées et moments conjugués et le mouvement électronique d'une manière quantique, à travers l'équation de Schrödinger dépendant de temps et son application au cas des agrégats de gaz rares mixtes; $(XY_2)^+$, $(X_2Y)^+$ avec $X=Y = \text{Ar, Xe}$.

Dans ce traitement dynamique du système, les trajectoires se propagent sur tout les états possibles, une bonne description de l'état fondamental ainsi que des états excités du système est nécessaire.

III-1-1- Formalisme

Selon la dynamique hémiquantique développée par [33-34-35-36], la trajectoire s'autopropage suivant les équations couplées suivantes :

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (\text{III-1})$$

$$\dot{p}_i = -\langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial q_i} | \Psi \rangle \quad (\text{III-2})$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \Psi \rangle = H | \Psi \rangle \quad (\text{III-3})$$

Où les équations (III-1) et (III-2) représentent les équations d'Hamilton et définissent les trajectoires nucléaires, et l'équation de Schrödinger (III-3) définit l'état dynamique électronique.

L'état dynamique $|\Psi(q,t)\rangle$ est développé sur la base quasi-diabatique $|\Phi\rangle$ indépendante de temps, suivant le formalisme dit « représentation de Heisenberg ».

$$|\Psi(q,t)\rangle = \sum_j a_j(t) |\Phi_j\rangle = \sum_j (\alpha_j(t) + i\beta_j(t)) |\Phi_j\rangle \quad (\text{III-4})$$

On est ramené au système de $2(n+d)$ équations couplées, où n est le nombre de degrés de liberté nucléaires et d la dimension de la base sous-tendant Hamiltonien modèle.

$$\left. \begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{p_i}{m_i} \\ \dot{p}_i &= -\sum_{k=1}^d \sum_{l=1}^d (\alpha_k \alpha_l + \beta_k \beta_l) \frac{\partial H_{kl}}{\partial q_i} \end{aligned} \right\} \quad i=1,n \quad (\text{III-5})$$

$$\left. \begin{aligned} \dot{\alpha}_j &= \sum_{k=1}^d \beta_k H_{jk} \\ \dot{\beta}_j &= \sum_{k=1}^d \alpha_k H_{jk} \end{aligned} \right\} \quad j=1,d \quad (\text{III-6})$$

où m_i est la masse réduite associée à la coordonnée q_i et

$$H_{kl} = \langle \Phi_k | H | \Phi_l \rangle \quad (\text{III-7})$$

Les q_i sont les variables classiques, p_i leurs moments conjugués.

III-2- Application de la méthode HWD au système

L'Hamiltonien du système est défini en fonction des 6 coordonnées cartésiennes des 3 atomes, tel que, $H = H(X_A, Z_A, X_B, Z_B, X_C, Z_C)$ dans le plan de la molécule. L'application de la méthode HWD au système moléculaire nécessite un changement de base, pour exprimer l'Hamiltonien et son vecteur gradient dans la base des coordonnées correspondant aux degrés de liberté de la triatomique correspondant aux vecteurs

$$\vec{r} = \vec{CB} \quad \text{et} \quad \vec{R} = \vec{GA}$$

où G est le centre de gravité de la diatomique BC

$$\begin{cases} X_G = \frac{m_B X_B + m_C X_C}{m_B + m_C} \\ Z_G = \frac{m_B Z_B + m_C Z_C}{m_B + m_C} \end{cases} \quad (\text{III-8})$$

tels que :

$$q_1 = X$$

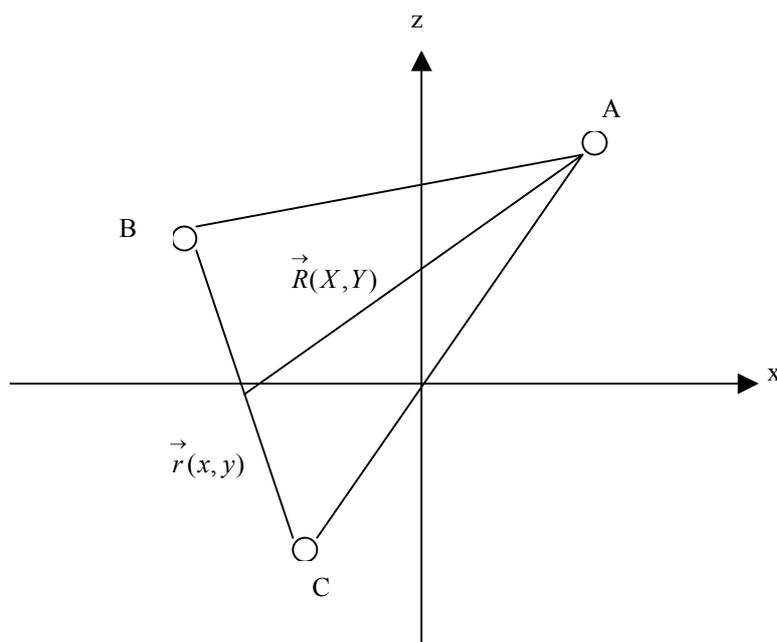
$$q_2 = x$$

$$q_3 = Z$$

$$q_4 = z$$

III-2-1- Changement de coordonnées

La molécule est formée de trois atomes A, B, C, de masses ponctuelles m_A, m_B, m_C .



Figure(III-1) : Géométrie de la molécule

Les composantes des vecteurs \vec{r} et \vec{R} sont données par :

$$\vec{r} = \begin{cases} x = X_B - X_C \\ z = Z_B - Z_C \end{cases} \quad (\text{III-9})$$

$$\vec{R} = \begin{cases} X = X_A - X_C \\ Z = Z_A - Z_C \end{cases} \quad (\text{III-10})$$

on peut écrire pour un centre de gravité immobile

$$\begin{aligned} m_A X_A + m_B X_B + m_C X_C &= 0 \\ m_A Z_A + m_B Z_B + m_C Z_C &= 0 \end{aligned} \quad (\text{III-11})$$

d'où l'on tire les coordonnées de l'atome A en fonction de celles de B et de C

$$X_A = -\frac{m_B}{m_A} X_B - \frac{m_C}{m_A} X_C \quad (\text{III-12})$$

$$Z_A = -\frac{m_B}{m_A} Z_B - \frac{m_C}{m_A} Z_C \quad (\text{III-13})$$

d'où l'expression des coordonnées internes :

$$X = -\frac{m_B X_B + m_C X_C}{\mu_{A,BC}} \quad (\text{III-14})$$

$$Z = -\frac{m_B Z_B + m_C Z_C}{\mu_{A,BC}} \quad (\text{III-15})$$

avec $\mu_{A,BC}$ la masse réduite de A et de BC

$$\mu_{A,BC} = \frac{m_A(m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C} \quad (\text{III-16})$$

le passage des coordonnées internes aux coordonnées cartésiennes s'écrit sous la forme

$$X_A = \frac{m_B + m_C}{m_A + m_B + m_C} X \quad (\text{III-17})$$

$$Z_A = \frac{m_B + m_C}{m_A + m_B + m_C} Z \quad (\text{III-18})$$

$$X_B = \frac{-\mu_{A,BC}}{m_B + m_C} X + \frac{m_C}{m_C + m_B} x \quad (\text{III-19})$$

$$Z_B = \frac{-\mu_{A,BC}}{m_B + m_C} Z + \frac{m_C}{m_C + m_B} z \quad (\text{III-20})$$

$$X_C = \frac{-\mu_{A,BC}}{m_B + m_C} X - \frac{m_B}{m_C + m_B} x \quad (\text{III-21})$$

$$Z_C = \frac{-\mu_{A,BC}}{m_B + m_C} Z - \frac{m_B}{m_C + m_B} z \quad (\text{III-22})$$

III-3- Expression du gradient de l'Hamiltonien dans la base (X, x, Z, z)

Soit $H (X_A, Z_A, X_B, Z_B, X_C, Z_C)$ l'Hamiltonien du système. On peut écrire d'une part

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial X_A} \right) dX_A + \left. \frac{\partial H}{\partial X_B} \right) dX_B + \left. \frac{\partial H}{\partial X_C} \right) dX_C. \quad (\text{III-23})$$

D'autre part, en considérant la contrainte $(\sum_i m_i X_i = 0)$

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial X_B} \right)_0 dX_B + \left. \frac{\partial H}{\partial X_C} \right)_0 dX_C \quad (\text{III-24})$$

D'après l'expression de X_A donnée par (III-12), on peut écrire :

$$dX_A = -\frac{m_B}{m_A} dX_B - \frac{m_C}{m_A} dX_C \quad (\text{III-25})$$

On remplace dX_A par son expression (III-25) dans (III-23), on obtient

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial X_A} \right) \left[-\frac{m_B}{m_A} dX_B - \frac{m_C}{m_A} dX_C \right] + \left. \frac{\partial H}{\partial X_B} \right) dX_B + \left. \frac{\partial H}{\partial X_C} \right) dX_C \quad (\text{III-26a})$$

$$= \left[\left. \frac{\partial H}{\partial X_B} \right) - \frac{m_B}{m_A} \left. \frac{\partial H}{\partial X_A} \right) \right] dX_B + \left[\left. \frac{\partial H}{\partial X_C} \right) - \frac{m_C}{m_A} \left. \frac{\partial H}{\partial X_A} \right) \right] dX_C \quad (\text{III-26b})$$

Par identification de (III-24) et (III-26b) on tire :

$$\left. \frac{\partial H}{\partial X_B} \right)_0 = \left. \frac{\partial H}{\partial X_B} \right) - \frac{m_B}{m_A} \left. \frac{\partial H}{\partial X_A} \right) \quad (\text{III-27})$$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial X_C} \right)_0 = \left. \frac{\partial H}{\partial X_C} \right) - \frac{m_C}{m_A} \left. \frac{\partial H}{\partial X_A} \right)$$

de la même façon pour la coordonnée Z, on obtient :

$$\left. \frac{\partial H}{\partial Z_B} \right)_0 = \frac{\partial H}{\partial Z_B} - \frac{m_B}{m_A} \frac{\partial H}{\partial Z_A} \quad (\text{III-28})$$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial Z_C} \right)_0 = \frac{\partial H}{\partial Z_C} - \frac{m_C}{m_A} \frac{\partial H}{\partial Z_A}$$

Ces expressions (III-27) et (III-28) nous permettent de calculer les composantes du gradient de l'Hamiltonien, par rapport aux quatre coordonnées (X, x, Z, z) en fonctions des composantes par rapport aux coordonnées cartésiennes.

i) composante du gradient de H par rapport à X et Z

$$\frac{\partial H}{\partial X} = \left. \frac{\partial H}{\partial X_B} \right)_0 \frac{\partial X_B}{\partial X} + \left. \frac{\partial H}{\partial X_C} \right)_0 \frac{\partial X_C}{\partial X} \quad (\text{III-29a})$$

$$= \left[\frac{\partial H}{\partial X_B} - \frac{m_B}{m_A} \frac{\partial H}{\partial X_A} \right] \frac{\partial X_B}{\partial X} + \left[\frac{\partial H}{\partial X_C} - \frac{m_C}{m_A} \frac{\partial H}{\partial X_A} \right] \frac{\partial X_C}{\partial X} \quad (\text{III-29b})$$

A partir des relations des coordonnées cartésiennes en fonction des coordonnées internes, on peut tirer

$$\frac{\partial X_B}{\partial X} = \frac{\partial X_C}{\partial X} = -\frac{\mu_{A,BC}}{m_B + m_C} \quad (\text{III-30})$$

$$\frac{\partial H}{\partial X} = -\frac{\mu_{A,BC}}{m_B + m_C} \left[\frac{\partial H}{\partial X_B} + \frac{\partial H}{\partial X_C} - \frac{m_B + m_C}{m_A} \frac{\partial H}{\partial X_A} \right] \quad (\text{III-31})$$

De la même façon pour les coordonnées Z

$$\frac{\partial H}{\partial Z} = -\frac{\mu_{A,BC}}{m_B + m_C} \left[\frac{\partial H}{\partial Z_B} + \frac{\partial H}{\partial Z_C} - \frac{m_B + m_C}{m_A} \frac{\partial H}{\partial Z_A} \right] \quad (\text{III-32})$$

ii) Composante du gradient de H par rapport à x et z

$$\frac{\partial H}{\partial x} = \left. \frac{\partial H}{\partial X_B} \right)_0 \frac{\partial X_B}{\partial x} + \left. \frac{\partial H}{\partial X_C} \right)_0 \frac{\partial X_C}{\partial x} \quad (\text{III-33a})$$

$$= \left[\frac{\partial H}{\partial X_B} - \frac{m_B}{m_A} \frac{\partial H}{\partial X_A} \right] \frac{\partial X_B}{\partial x} + \left[\frac{\partial H}{\partial X_C} - \frac{m_C}{m_A} \frac{\partial H}{\partial X_A} \right] \frac{\partial X_C}{\partial x} \quad (\text{III-33b})$$

On peut aussi tirer à partir des relations des coordonnées cartésiennes et internes

$$\frac{\partial X_B}{\partial x} = \frac{m_C}{m_B + m_C} \quad (\text{III-34})$$

$$\frac{\partial X_C}{\partial x} = -\frac{m_B}{m_B + m_C}$$

$$\frac{\partial H}{\partial x} = \frac{m_C}{m_B + m_C} \frac{\partial H}{\partial X_B} - \frac{m_B}{m_B + m_C} \frac{\partial H}{\partial X_C} \quad (\text{III-35})$$

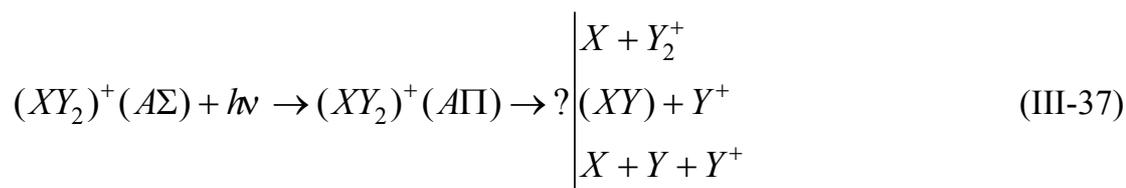
De la même façon pour la coordonnée z

$$\frac{\partial H}{\partial z} = \frac{m_C}{m_B + m_C} \frac{\partial H}{\partial Z_B} - \frac{m_B}{m_B + m_C} \frac{\partial H}{\partial Z_C} \quad (\text{III-36})$$

III-4- Position de problème

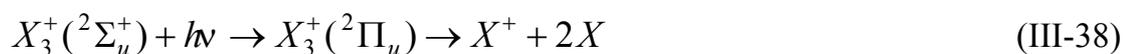
L'Hamiltonien modèle développé pour les études de gaz rares mixtes, présente un avantage de se coupler avec d'autres méthodes de calcul pour comprendre les phénomènes qui apparaissent dans ce type de structure. En effet, nous avons couplé la méthode DIM à la méthode de dynamique hémiquantique pour expliquer le mécanisme de photodissociation des agrégats de gaz rares mixtes $(XY_2)^+$, $(X_2Y)^+$ avec $X, Y = \text{Ar}, \text{Xe}$.

Le calcul de spectre d'absorption est important pour étudier le processus de photodissociation, la condition initiale pour la fragmentation dynamique est détectée par l'aptitude d'absorption, ce qui confirme l'hypothèse que le mécanisme de photodissociation est l'absorption d'un photon de l'état fondamental vers le premier état excité, suivie de la dissociation .



avec Y a le potentiel le plus bas .

L'expérience de Castleman et al [37] et le résultat de A. Amarouche et al [38] pour les agrégats homonucléaires, $X=Y$, ont convergé vers



Dans la mesure où toutes les trajectoires qui partent du premier état excité au voisinage de la géométrie d'équilibre de l'état fondamental se dissocient, le calcul de la section efficace de photodissociation se ramène au simple calcul de la section efficace d'absorption d'un photon.

Nous allons donc maintenant, calculer cette section efficace ce qui va faire intervenir le moment dipolaire de transition de l'état fondamental vers le premier état excité.

Les courbes représentant ces deux états sont illustrées sur les figures ci dessus.

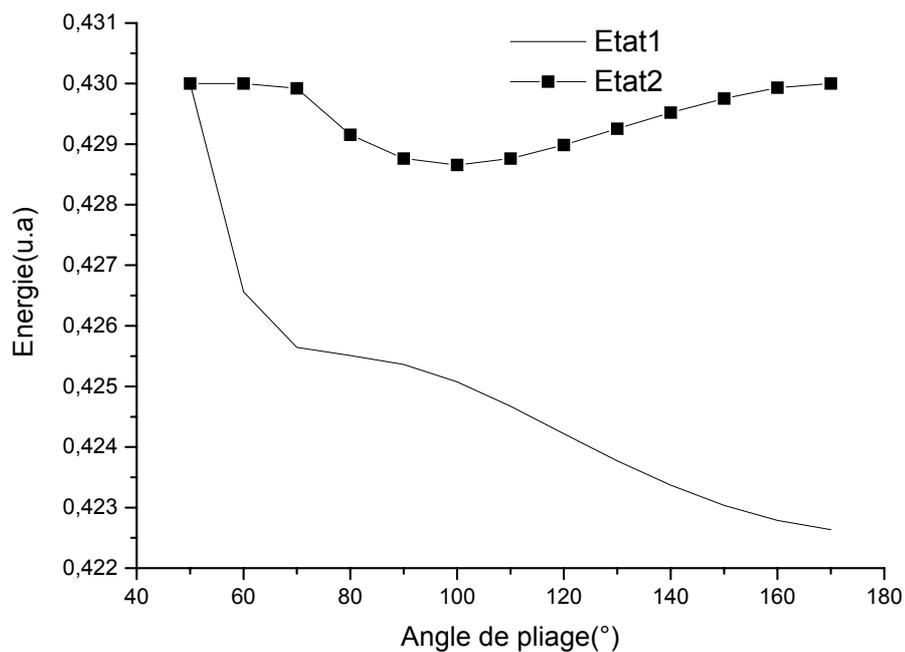


Figure (III-2) : Energie potentielle en fonction de l'angle de pliage pour $(Ar_2Xe)^+$

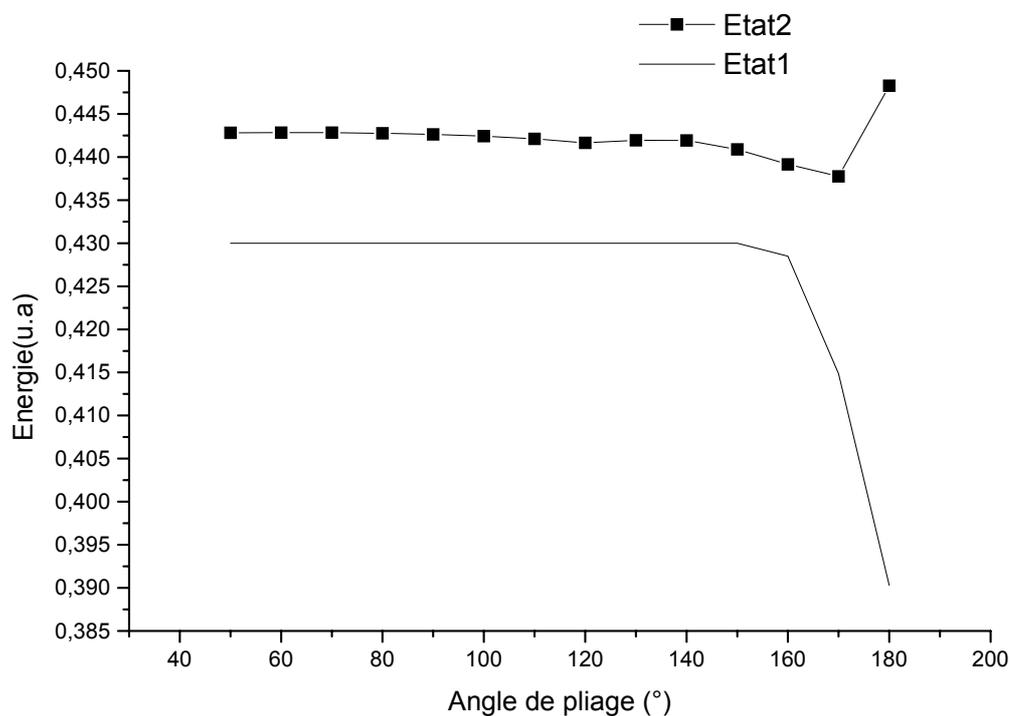


Figure (III-3) : Energie potentielle en fonction de l'angle de pliage pour $(ArXe_2)^+$

III-5- Calcul des moments de transition

Pour les diatomiques mixtes ionisées, les moments dipolaires de transition sont bien connus dans [39], il y a quatre états électroniques ($A\Sigma, A\Pi, B\Sigma, B\Pi$) et deux transitions permises remarquables :

$$\begin{aligned}\mu_{\Sigma\Sigma} &= A\Sigma \rightarrow B\Sigma \\ \mu_{\pi\pi} &= A\Pi \rightarrow B\Pi\end{aligned}\quad (\text{III-39})$$

les courbes correspondantes aux moments dipolaires permanents et de transitions sont illustrées par les figures (III-4) et (III-5) et leurs valeurs sont données par les tableaux (III-1) et (III-2) respectivement.

La première transition est assez intense et croit avec la distance R , tandis que la deuxième est moins intense et diminue pour R grand, si nous considérons l'axe moléculaire parallèle à l'axe de z , la matrice de ces opérateurs dans la base diatomique des vecteurs propres électroniques est alors donnée par :

$$\mu_{x,y,z} = \begin{matrix} & A\Sigma & A\Pi_x & A\Pi_y & B\Sigma & B\Pi_x & B\Pi_y \\ \begin{matrix} A\Sigma \\ A\Pi_x \\ A\Pi_y \\ B\Sigma \\ B\Pi_x \\ B\Pi_y \end{matrix} & \left(\begin{array}{cccccc} \cdot & \cdot & \cdot & \mu_{z,\Sigma\Sigma} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \mu_{z,\Pi\Pi} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \mu_{z,\Pi\Pi} \\ \mu_{z,\Sigma\Sigma} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \mu_{z,\Pi\Pi} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \mu_{z,\Pi\Pi} & \cdot & \cdot & \cdot \end{array} \right) \end{matrix}\quad (\text{III-40})$$

Pour un raisonnement similaire à celui de l'Hamiltonien modèle DIM [40-41], nous construisons les éléments de la matrice dans la base liée à son propre repère ($P_{zA}, P_{xA}, P_{yA}, P_{zB}, P_{xB}, P_{yB}$) en faisant la transformation canonique entre les deux bases :

$$\mu'_{x,y,z} = U(\theta_\sigma, \theta_\pi) \mu_{x,y,z} U^+(\theta_\sigma, \theta_\pi)$$

$$\mu = \sum_A \sum_{B \neq A} \mu^{AB} - (N-2) \sum_A \mu^A \quad (\text{III-43})$$

Le premier terme représente le moment dipolaire de transition pour la diatomique AB et le deuxième terme est purement atomique .

Tableau (III-1) : Les moments dipolaires permanents de la diatomique ArXe^+ selon Amarouche et Gadea

| R(u.a) | $\mu(A\Sigma \rightarrow A\Sigma)$ | $\mu(B\Sigma \rightarrow B\Sigma)$ | $\mu(A\Pi \rightarrow A\Pi)$ | $\mu(B\Pi \rightarrow B\Pi)$ |
|--------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 4,2 | -0,5704 | -1,39837 | -0,11776 | -2,31565 |
| 4,3 | -0,51321 | -1,57401 | -0,02017 | -2,40052 |
| 4,4 | -0,4556 | -1,67015 | 0,07297 | -2,48718 |
| 4,5 | -0,39705 | -1,76495 | 0,16156 | -2,57538 |
| 4,6 | -0,33714 | -1,86183 | 0,24562 | -2,66468 |
| 4,7 | -0,27552 | -1,96146 | 0,32516 | -2,75466 |
| 4,8 | -0,21195 | -2,06417 | 0,40028 | -2,845 |
| 4,9 | -0,14628 | -2,17009 | 0,47114 | -2,93544 |
| 5 | -0,0785 | -2,27927 | 0,53793 | -3,02578 |
| 5,2 | 0,06301 | -2,50699 | 0,66028 | -3,20583 |
| 5,3 | 0,13627 | -2,62511 | 0,71638 | -3,29545 |
| 5,4 | 0,21074 | -2,74559 | 0,76948 | -3,38484 |
| 5,5 | 0,28599 | -2,86798 | 0,81984 | -3,474 |
| 5,6 | 0,36153 | -2,99178 | 0,86775 | -3,56301 |
| 5,7 | 0,43687 | -3,11646 | 0,91345 | -3,65189 |
| 5,8 | 0,51151 | -3,24148 | 0,95717 | -3,74069 |
| 5,9 | 0,58499 | -3,36633 | 0,99913 | -3,82947 |
| 6 | 0,6569 | -3,49054 | 1,03952 | -3,91824 |
| 6,25 | 0,82762 | -3,79577 | 1,13476 | -4,14033 |
| 6,5 | 0,98299 | -4,09028 | 1,22352 | -4,36281 |
| 6,75 | 1,12218 | -4,37237 | 1,30744 | -4,58565 |
| 7 | 1,2463 | -4,64225 | 1,3877 | -4,80861 |
| 7,5 | 1,45806 | -5,15086 | 1,54029 | -5,25345 |
| 8 | 1,63607 | -5,62831 | 1,68537 | -5,69435 |
| 9 | 1,93949 | -6,52525 | 1,96065 | -6,55745 |
| 10 | 2,21115 | -7,3764 | 2,22272 | -7,39505 |
| 11 | 2,46904 | -8,20076 | 2,47641 | -8,21283 |
| 12 | 2,71961 | -9,0084 | 2,72469 | -9,01682 |
| 13 | 2,96572 | -9,80538 | 2,96938 | -9,81159 |
| 14 | 3,20885 | -10,59538 | 3,21158 | -10,60012 |

Tableau (III-2) : Les moments dipolaires de transitions de la diatomique ArXe^+ selon Amarouche et Gadea

| R(u.a) | $\mu(A\Sigma \rightarrow B\Sigma)$ | $\mu(A\Pi \rightarrow B\Pi)$ |
|--------|------------------------------------|------------------------------|
| 4,2 | -1,07749 | 0,70876 |
| 4,3 | -1,19441 | 0,709 |
| 4,4 | -1,27549 | 0,70244 |
| 4,5 | -1,34088 | 0,69009 |
| 4,6 | -1,39419 | 0,67291 |
| 4,7 | -1,4373 | 0,65181 |
| 4,8 | -1,47138 | 0,62766 |
| 4,9 | -1,49712 | 0,60123 |
| 5 | -1,51504 | 0,57324 |
| 5,2 | -1,52879 | 0,51491 |
| 5,3 | -1,52517 | 0,48555 |
| 5,4 | -1,51491 | 0,45656 |
| 5,5 | -1,49833 | 0,42823 |
| 5,6 | -1,47579 | 0,40077 |
| 5,7 | -1,44773 | 0,37433 |
| 5,8 | -1,41466 | 0,34904 |
| 5,9 | -1,37713 | 0,32496 |
| 6 | -1,33575 | 0,30213 |
| 6,25 | -1,21961 | 0,25057 |
| 6,5 | -1,09308 | 0,20659 |
| 6,75 | -0,96461 | 0,16954 |
| 7 | -0,84054 | 0,1386 |
| 7,5 | -0,6201 | 0,09178 |
| 8 | -0,44496 | 0,06016 |
| 9 | -0,21699 | 0,02523 |
| 10 | -0,10072 | 0,01032 |
| 11 | -0,04515 | 0,00414 |
| 12 | -0,0197 | 0,00164 |
| 13 | -0,00842 | 6,4379E-4 |
| 14 | -0,00355 | 2,5148E-4 |

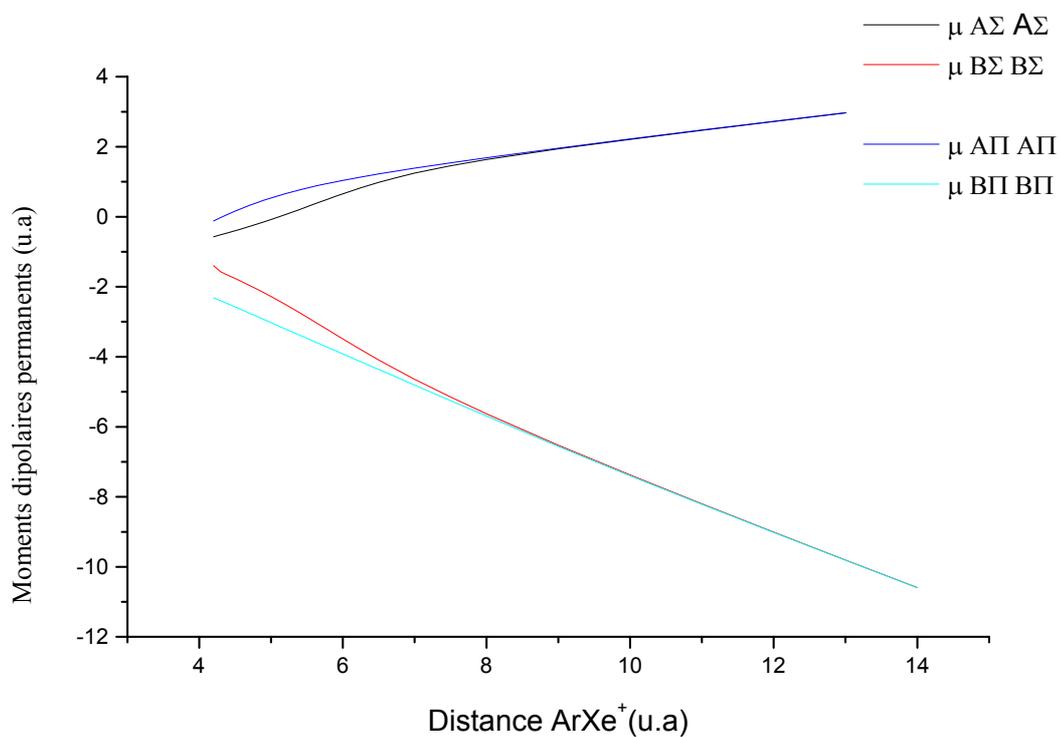


Figure (III-4) : Moments dipolaires permanents de la diatomique $ArXe^+$ en fonction de la distance interatomique

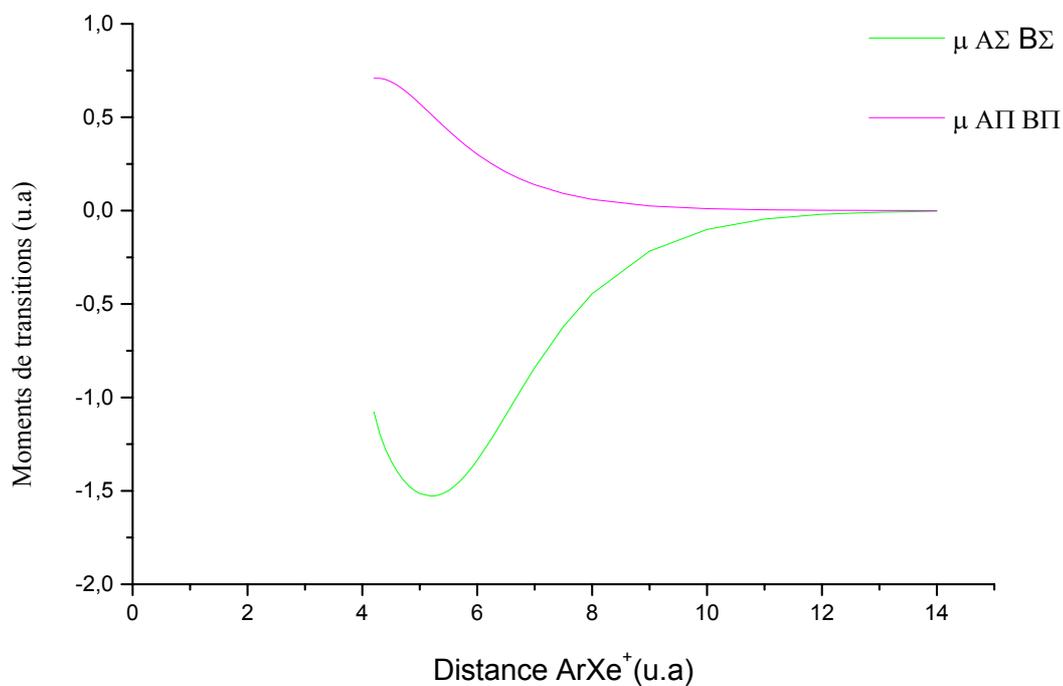


Figure (III-5) : Moments de transitions de la diatomique $ArXe^+$ en fonction de la distance interatomique

III-6- Calcul de la section efficace d'absorption

La section efficace d'absorption de la transition verticale de l'état fondamental au premier état excité est donnée par [43]:

$$\sigma = \frac{4\pi^2}{3c} \mu^2(Q) \Delta E(Q) \quad (\text{III-44})$$

Où μ est le moment dipolaire de transition pour la géométrie Q entre l'état fondamental et l'état excité.

$\Delta E(Q)$ est la différence d'énergie correspondante à $\frac{hc}{\lambda}$.

Toutes les variables sont exprimées en unités atomiques (u.a).

Les figures (III-6) et (III-7) représentent les variations de la section efficace d'absorption en fonction de la longueur d'onde λ de $(\text{Ar}_2\text{Xe})^+$ et $(\text{ArXe}_2)^+$ respectivement.

Nous notons que la section efficace a été calculée en partant de la configuration géométrique la plus stable qui est linéaire.

III-6-1- Interprétation des résultats

III-6-1-1- Agrégat $(\text{Ar}_2\text{Xe})^+$:

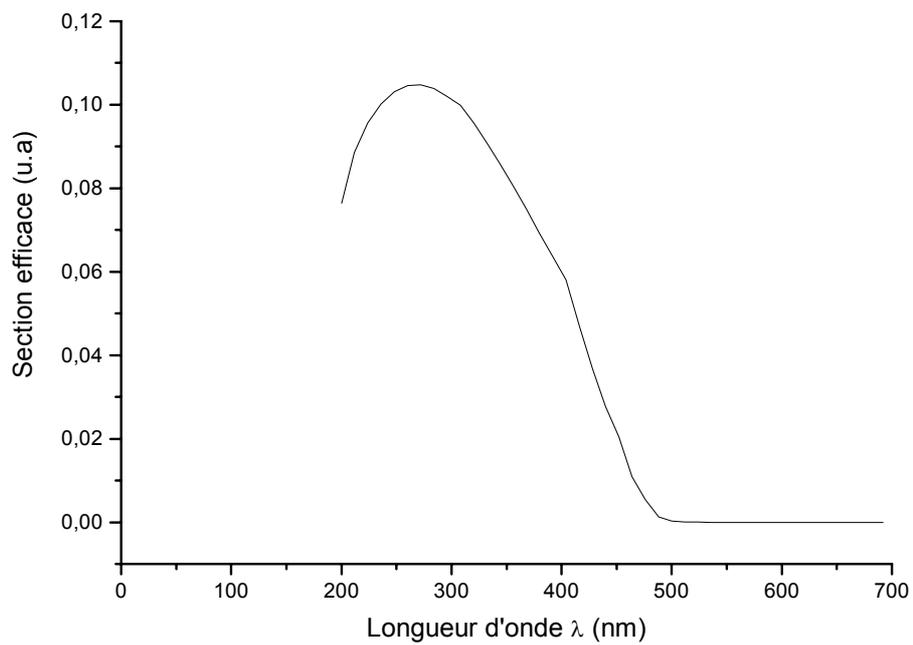
L'agrégat $(\text{Ar}_2\text{Xe})^+$ subit une dissociation qui l'amène de la forme $(\text{Ar}_2\text{Xe})^+$ à la forme $\text{Ar} + \text{Ar} + \text{Xe}^+$ pour $\lambda = 272$ nm.

La figure (III-8) montre la dissociation de la molécule pour former un ion de Xénon Xe^+ avec une énergie potentielle finale de 0.44571 u.a, qui représente le potentiel d'ionisation du Xénon dont la charge est de 0.9732426 u.a et à deux atomes neutres Ar dont la charge est de 0.026726 u.a et 0.000035 u.a .

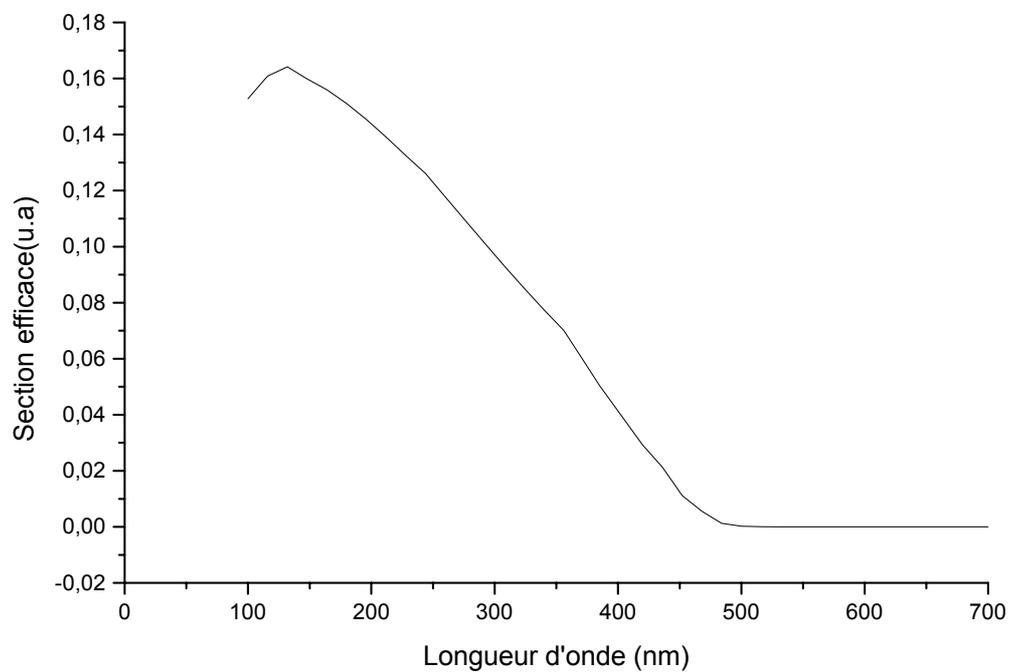
Le calcul des distances interatomiques montre que la distance entre l'atome de Xénon et de Argon augmente continuellement figure (III-9), donc la molécule est dissociée.

III-6-1-2- Agrégat $(\text{ArXe}_2)^+$

Dans le cas de la triatomique $(\text{ArXe}_2)^+$, on remarque une absorption dans le domaine d'ultraviolet situé à $\lambda = 133 \text{ nm}$. Au début l'énergie de la molécule augmente sous l'effet de répulsion comme il est montré sur la figure (III-10), à $t=33.6 \text{ u.a}$ la molécule passe par un minimum pour après se dissocier en $\text{Ar} + \text{Xe} + \text{Xe}^+$, cette dissociation est confirmée par la figure (III-11) qui montre l'arrachement simultané des deux atomes de Xénon, en effet, les analyses statistiques sur les populations de charge atomique montrent que l'atome de Xénon englobe la totalité de la charge de la molécule (98.038%).



Figure(III-6) : Section efficace d'absorption de $(\text{Ar}_2\text{Xe})^+$



Figure(III-7) : Section efficace d'absorption de $(\text{ArXe}_2)^+$

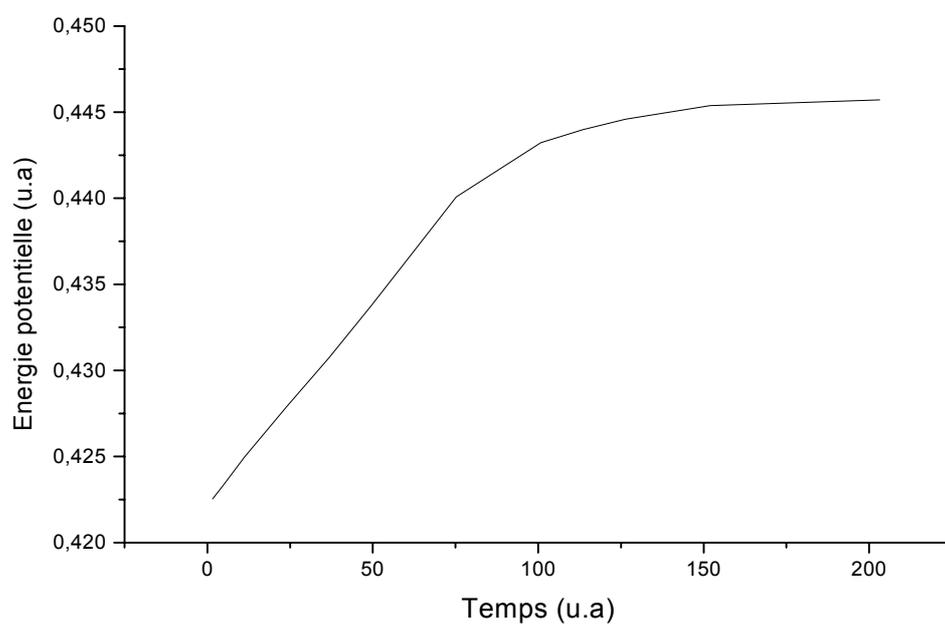
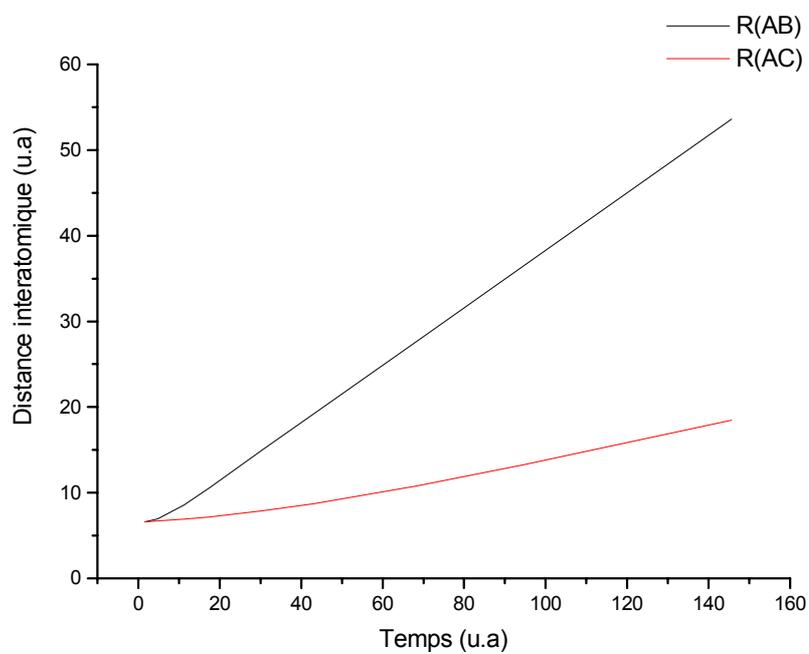
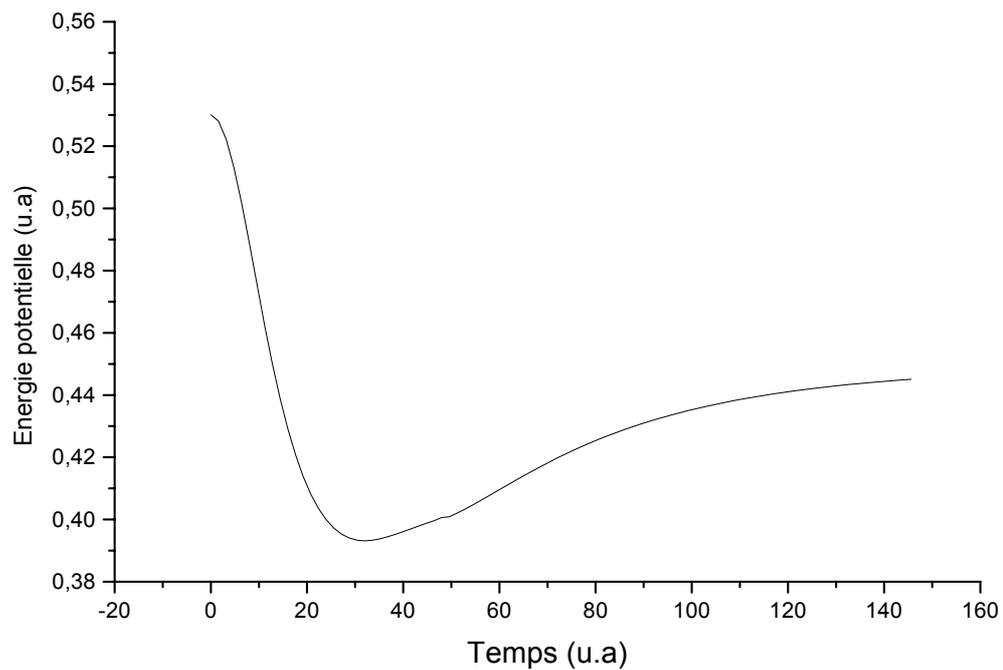


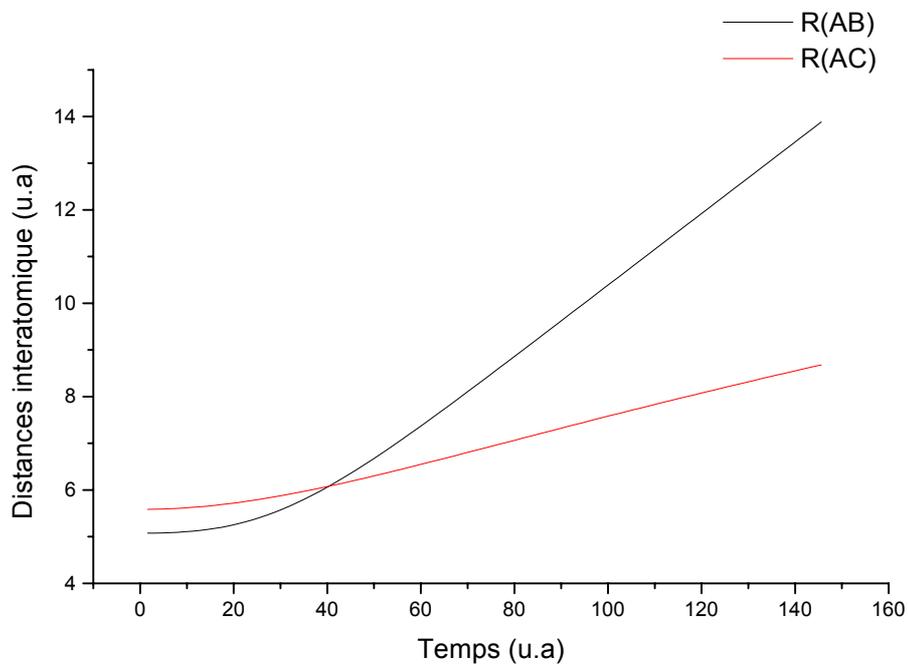
Figure (III-8) :Energie potentielle de la molécule $(\text{Ar}_2\text{Xe})^+$



Figure(III-9) :Distances interatomiques des atomes



Figure(III-10) : Energie potentielle de la molécule $(\text{ArXe}_2)^+$



Figure(III-11) : Distances interatomiques des atomes

Conclusion

Dans ce travail; il s'agissait d'étendre les méthodes originales et puissantes déjà testées dans le cas des agrégats homo-nucléaires de gaz rares (Kr_n^+ , Xe_n^+ et Ar_n^+), qui ont donné des résultats particulièrement intéressants et internationalement reconnus, aux agrégats mixtes, en comparant nos résultats théoriques aux nombreux résultats expérimentaux récents qui restent pendents. La détermination des structures d'équilibre et l'étude dynamique de ces systèmes par nos méthodes (DIM , HWD) restent hors de portée des méthodes usuelles pour les systèmes à grand nombre d'électrons.

La méthode DIM a pour originalité le transfert des propriétés physiques des diatomiques déterminées par des calculs ab initio ou empiriques précis, pour des agrégats plus lourds, par la construction d'un Hamiltonien modèle qui correspond à une description valence bande.

Le traitement dynamique de l'agrégat par la méthode HWD consiste à traiter les degrés de liberté nucléaires de manière classique définissant les trajectoires nucléaires, dans un champ de force qui ne dépend pas d'un potentiel, mais qui est la valeur moyenne instantanée du gradient pour la fonction d'onde électronique.

L'étude de la densité de charge nous a permis la compréhension de la dynamique électronique et nucléaire de ces petits systèmes, et l'évolution des propriétés physiques au cours de l'adjonction de plus en plus de constituants de base à l'édifice et d'expliquer par la même, l'absorption photonique, la photodissociation après ionisation, qui restent des perspectives à ce travail, qui constitue un challenge sur un sujet pertinent d'un grand intérêt actuel et d'une grande compétitivité internationale.

ANNEXES

ANNEXE 1

METHODES PERTURBATIVES

La méthode de développement en perturbation de Rayleigh Schrödinger est une application directe, mais originale de la méthode standard des perturbations, qui est un outil incontournable en mécanique quantique. Considérons un système quantique isolé décrit par l'Hamiltonien H_0 et ψ_0 un état propre de H_0 d'énergie E_0 , soumettons ce système à une perturbation extérieure, modélisée par un Hamiltonien d'interaction notée W , les systèmes perturbés étant alors décrit par l'Hamiltonien

$$H = H_0 + W \quad (1-1)$$

Les éléments de matrice de W sont petits devant le H_0 , écrivons $W = \lambda V$, λ paramètre réel sans dimension et petit devant 1. On cherche un état propre Ψ de H voisin de Ψ_0 d'énergie E voisine de E_0 , pour l'obtenir, on cherche une solution $(\Psi(\lambda), E(\lambda))$ de l'équation :

$$(H_0 + \lambda V)\Psi(\lambda) = E(\lambda)\Psi(\lambda) \quad (1-2)$$

le développement en série de puissance de λ :

$$\left\| \begin{aligned} E(\lambda) &= \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_k \\ \Psi(\lambda) &= \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |\Psi_k\rangle \end{aligned} \right. \quad (1-3)$$

Il existe différentes variantes de la théorie de Rayleigh-Schrodinger, selon le choix de la partition de l'Hamiltonien, usuellement, H_0 est choisi comme l'Hamiltonien de Hartee Fock, la théorie de perturbation correspondante est appelée théorie de perturbation de Moller-Plesset .

cas d'un niveau non dégénéré

$$H_0|\varphi_n\rangle = E_n^0|\varphi_n\rangle \quad (1-4)$$

$$|\Psi\rangle = |\varphi_n\rangle + \lambda|\Psi_1\rangle + \lambda^2|\Psi_2\rangle + \dots + \lambda^n|\Psi_n\rangle \quad (1-5)$$

$$E = E_n^0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots + \lambda^n E_n \quad (1-6)$$

$$\text{avec } |\varphi_n\rangle = |\Psi_0\rangle$$

L'équation aux valeurs propres s'écrit :

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda V)(|\varphi_n\rangle + \lambda|\Psi_1\rangle + \lambda^2|\Psi_2\rangle + \dots) = \\ (E_n^0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots)(|\varphi_n\rangle + \lambda|\Psi_1\rangle + \lambda^2|\Psi_2\rangle) \end{aligned} \quad (1-7)$$

On va identifier à chaque ordre λ et la fonction d'onde doit être normalisée à chaque ordre.

$$\text{Ordre } \lambda^0 : \langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle = 1$$

$$\text{Ordre } \lambda^1 : (\langle \varphi_n | + \lambda \langle \Psi_1 |)(|\varphi_n\rangle + \lambda|\Psi_1\rangle) = 1 \Rightarrow \langle \varphi_n | \Psi_1 \rangle = 0$$

$$\text{Ordre } \lambda^2 : \langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \Rightarrow \langle \varphi_n | \Psi_2 \rangle = -\frac{1}{2} \langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle$$

Correction à l'ordre 1 de l'énergie :

$$\lambda^1 : E^{(1)} = \langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle \Rightarrow \Delta E^{(1)} = \lambda E^{(1)} = \langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle \quad (1-8)$$

Correction au vecteur propre à l'ordre 1 :

$$|\Psi_1\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \varphi_k | V | \varphi_n \rangle}{E_n^0 - E_k^0} |\varphi_k\rangle \quad (1-9)$$

Pour l'ordre 2 on obtient :

$$E^{(2)} = \langle \varphi_n | V | \Psi_1 \rangle$$

$$= \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \varphi_n | V | \varphi_k \rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0} \quad (1-10)$$

$$|\Psi_2\rangle = \sum_{k \neq n} C_k^2 |\varphi_k\rangle \quad (1-11)$$

La valeur propre $E(\lambda)$ et l'état propre correspondant $|\Psi(\lambda)\rangle$ ont alors pour expression :

$$E(\lambda) = E_n^0 + \langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle + \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \varphi_n | W | \varphi_k \rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0} + 0(\lambda^2) \quad (1-12)$$

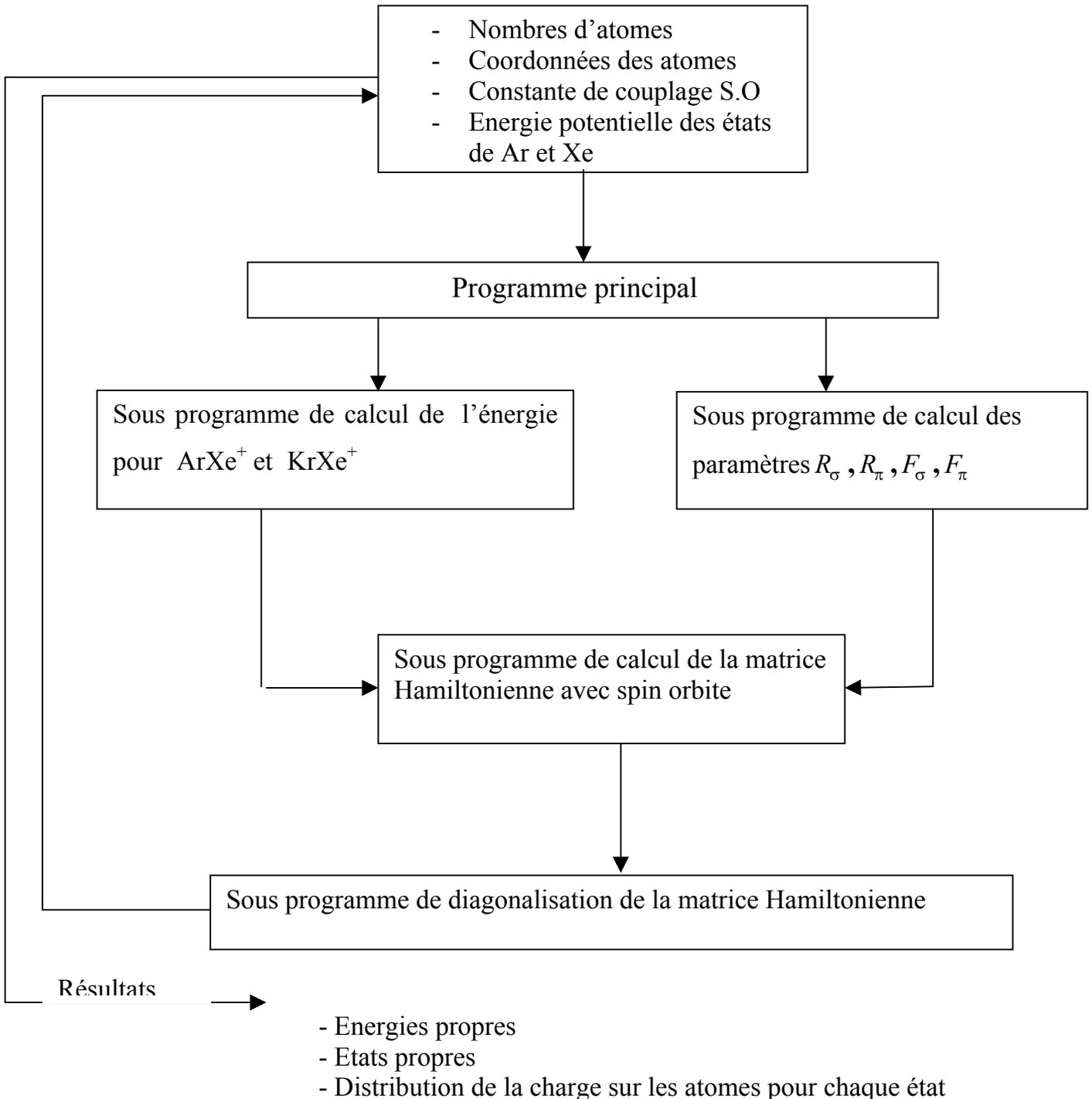
$$|\Psi(\lambda)\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{k \neq n} \frac{\langle \varphi_k | W | \varphi_n \rangle}{E_n^0 - E_k^0} |\varphi_k\rangle + \sum_{k \neq n} \lambda^2 C_k^2 |\varphi_k\rangle + 0(\lambda^2) \quad (1-13)$$

La série perturbative ne converge pas dans tous les cas, en pratique il est évident qu'il est numériquement impossible de sommer jusqu'aux ordres infinis. Les différentes approximations obtenues par cette méthode, correspondent donc aux choix des ordres jusqu'aux quels les calculs seront poussés, l'approximation la plus répandue consiste à s'arrêter à l'ordre 2, donne une bonne approximation de l'énergie de corrélation.

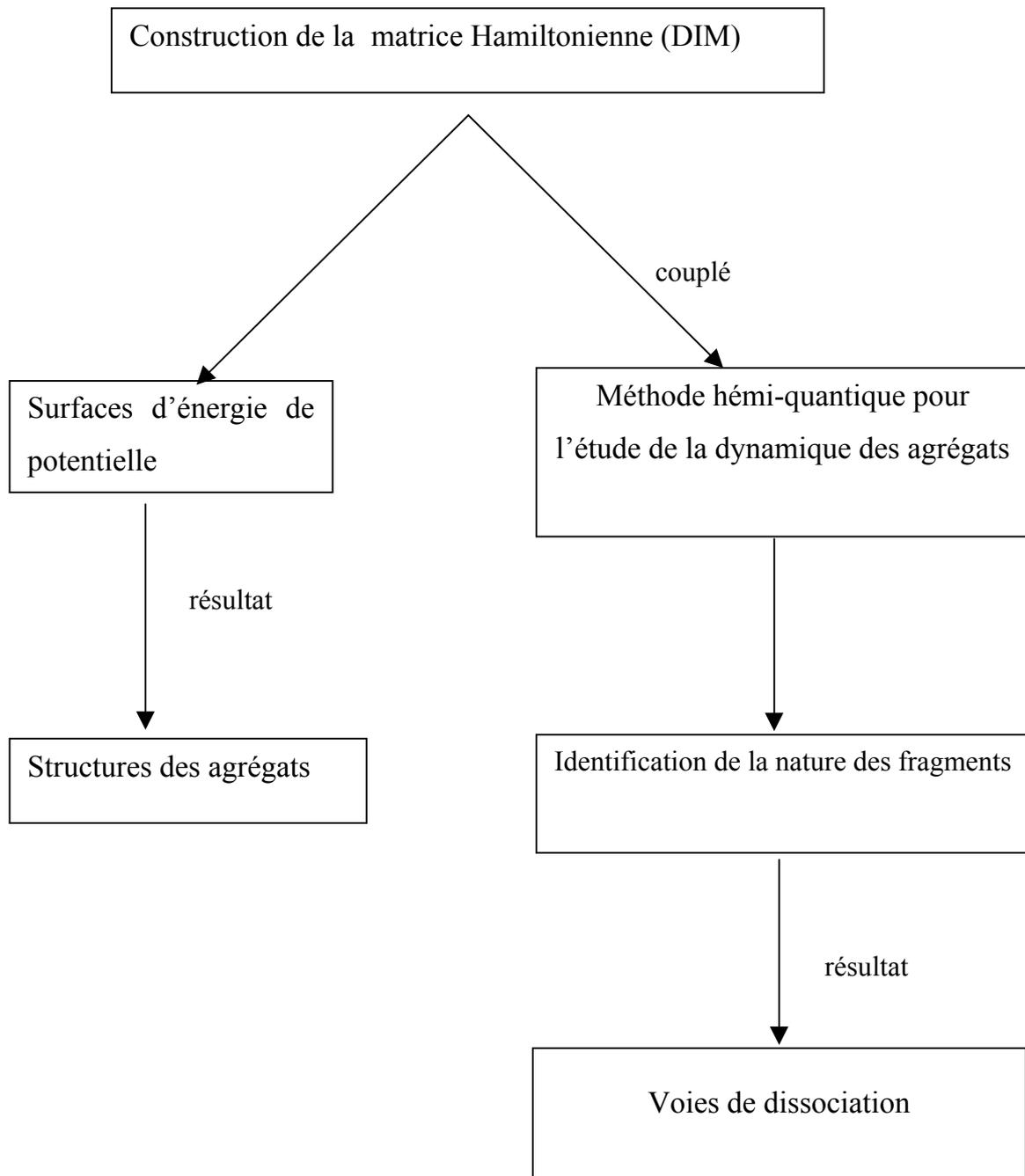
ANNEXE 2

1. Organigramme du programme de calcul des énergies propres et états propres de la matrice Hamiltonienne (DIM-HM) pour les agrégats mixtes.

Fichier de données



2. Organigramme de déterminer les voies de fragmentation possible



Système d'unités atomiques

En physique théorique, il paraît très avantageux d'utiliser le système d'unités atomiques pour lequel nous avons :

- $e = 1$ (charge élémentaire)
- $\hbar = 1$ (constante de planck)
- $m = 1$ (masse de l'électron)
- $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$ (facteur de Coulomb)

Dans ce système, les principales unités sont :

- Unité de longueur : $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ (rayon de bohr)

- Unité de temps : $\frac{\hbar^3}{me^4}$

- Unité de l'énergie : $\frac{me^4}{\hbar^2}$ (l'énergie correspondante est le Hartree)

Valeurs de quelque constantes physiques

Charge de l'électron $q = -1.60219 \times 10^{-19}$ coulomb

Masse de l'électron $m_e = 9.10956 \times 10^{-31}$ Kg

Masse de proton $M_p = 1.67265 \times 10^{-27}$ Kg

Masse de neutron $M_n = 1.67495 \times 10^{-27}$ Kg

$$\frac{M_p}{m_e} = 1836.1515$$

Constante de planck $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05459 \times 10^{-34}$ j.s

Vitesse de la lumière $c = 2.997925 \times 10^8$ m.s⁻¹

Facteur de coulomb $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8.98756 \times 10^9$ (S.I)

Rayon de Bohr $a_0 = 0.529177 \text{ \AA}$

Energie de Hatree $E_H = 27.2116$ eV

Bibliographie

- [1] J. Friedel, *Elément de Physique Moléculaire*, D.E.A. de Physique de solide, (1976).
- [2] Thèse de M. Amarouche, Université Paul SABATIER de Toulouse (juin1988).
- [3] Koopmans, T.A, 1933, *Physica*, 1, 104
- [4] Foster, J. M. and Boys, S.F, *Rev. Mod. Phys.* 32, 300 (1960).
- [5] Edmiston, C. and Ruedenberg, K. *Rev. Mod. Phys.*35, 457 (1963).
- [6] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. rev.* 136, 3864 (1964).
- [7] W. Kohn, L. J. S. Sham, *Phys. Rev.* 140. A1033 (1965).
- [8] W. J. Henne, R. F. Stewart, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 51, 2657 (1969).
- [9] J. L. Rivail, *Elements de chimie quantique*, 2^e édition, Interdictions, CNRS Editions (1994).
- [10] A. J. Stone, *The Theory of intermolecular forces*, Oxford University Press (1996).
- [11] M. Baer, C. Yiung, *State-Selected and State to State ion-molecule reaction dynamics*, An interscience Publication John Wiley and Sons, INC.
- [12] F. O. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3540 (1963).
- [13] F. O. Ellison, N. T. Huff, and J. C. Patel, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3544 (1963).
- [14] G. V. Pleiffer. N. T. Huff, E. M. Greenawalt, and F. O. Ellison, *J. Chem. Phys.* 46.821(1967).
- [15] P. J. Kuntz and A. C. Roach, *J. Chem. Soc. FradayTrans.*68, 259 (1972).
- [16] E. Steiner, P. R. Certain, and P. J. Kuntz, *J. Chem. Phys.* 59, 47 (1973).
- [17] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* 58,1396 (1973).
- [18] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* 59,5122 (1973).
- [19] M. Amarouche, G. Durand, P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* 88 (1988)1010
- [20] P. J. Kuntz, J. Valldorf, *Z. Phys. D8* (1988) 195.
- [21] F. Y. Naumkin, P. J. Knowles, J. N. Murrell, *Chem. Phys.*193 (1995) 27.
- [22] J. Galindez, F. Calvo, D. Hrivnak, R. Kalus, F. X. Gadea, *C. PhysC.145* (2002)126-140
- [23] D. Hausamann, H. Morgner, *Molecular Physics*, 1985, vol.54, No.5, 1085-1099.
- [24] Cohen, J. S., 1976, *Phys. Rev. A*, 13,86.
- [25] Wadt, W.R., 1978, *J. Chem. Phys.* 68, 402.

- [26] Siska, P. E., 1979, J. Chem. Phys. 71, 3942.
- [27] Olson, R.E., Smith, F.T., and Baner, E., 1971, Appl.Opt., 10,1948.
- [28] Frose-Ficher, C., 1972, Comput. Phys. Commun, 4, 107.
- [29] F. A. Aziz et A. Van Dalen, J. chen. phys.vol.78, No5, 1 March (1983).
- [30] J. Scohen, B. Schneider, J. Chen. phys.vol.61, N°8,15 october (1974).
- [31] M. Grignonv and F. Speigelmann, Surf.Rev.Lett.3, 211 (1996).
- [32] J. Seong, A. Rohrbacher, Z. RuLi, K. C. Janda, F. Mingfao, F. Speigelman and N. Halberstadt, J. Chem. Phys.120, N°16 (2004).
- [33] Thèse de Magister de K. Hammoum, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou (2002).
- [34] M. Amarouche, F.X. Gadea, and J. Durup, Chem. Phys. 130, 145 (1989).
- [35] F. X. Gadea, Z. Phys. D20, 25 (1991).
- [36] F. X. Gadea, A. Bastida, J. Zuniga, A. Requana, D.A. Kirkwood, C. A. Woodward, A. Mouhandes, and A. J. Stace, J. Chem. Phys. Vol.113, N06, 8 August 2000.
- [37] Z.Y. Chen, C.D. Cogley, J. H. Hendricks, B. D. May, and A. W. Castleman, Jr. J. Chem. Phys. 93 (5), 1 september (1990).
- [38] F. X. Gadea and M. Amarouche, Chem. Phys. 140, 385 (1990)
- [39] W. J. Stevens, M. Gardner, A. Karo and P. Juliene, J. Chem. Phys. 67 (1977) 2860.
- [40] M. Amarouche et F. X. Gadea, Soumis Publication.
- [41] A. Bastida, F.X. Gadea, Chem. Phys. 209 (1996) 291-298.
- [42] J. C. Tully, J. Chem. Phys.64 (1976) 3186.
- [43] A. Bastida, F. X. Gadea, Z. Phys. D39, 325-331 (1997).