



HAL
open science

Modélisations pour l'analyse de la structure et de la réactivité d'organométalliques en phase gazeuse

Fabrice Boyrie

► **To cite this version:**

Fabrice Boyrie. Modélisations pour l'analyse de la structure et de la réactivité d'organométalliques en phase gazeuse. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2005. Français. NNT: . tel-00117007

HAL Id: tel-00117007

<https://theses.hal.science/tel-00117007>

Submitted on 29 Nov 2006

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

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

Université de Paris-Sud
UFR scientifique d'Orsay

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de
Docteur en Sciences de l'université Paris 11, Orsay

Discipline: Chimie

par

Fabrice BOYRIE

Soutenue le 19/07/2005

**Modélisations pour l'analyse de
la structure et de la réactivité
d'organométalliques en phase gazeuse**

Directeur de thèse: M. Philippe MAÎTRE

Jury

| | | | |
|------------------------|------------------------|-----------------------|------------|
| M. Mehran MOSTAFAVI | Professeur | Université Paris XI | Président |
| M. Daniel SIMON | Professeur | Université Lyon-1 | Rapporteur |
| M. Charles DESFRANÇOIS | Directeur de recherche | Université Paris-Nord | Rapporteur |
| M. Philippe MAÎTRE | Directeur de recherche | Université Paris XI | Examineur |

Index

I) Potentiels analytiques pour la réactivité des organométalliques

1 : Potentiel effectif pour Sc-H^+

2 : Hamiltonien effectif pour la réactivité

3 : Insertion d'un métal dans une liaison covalente

4 : Modélisation de l'effet du champ de ligands sur une liaison covalente M-Ligand

II) Modélisation de l'absorption multiphotonique infrarouge par des ions sélectionnés

5 : Conditions expérimentales et principes du modèle

6 : Simulation de l'influence de divers paramètres sur l'efficacité de l'IRMPD

7 : Modélisation des spectres expérimentaux

III) Annexes

A : Espace cible pour le Scandium

B : Rotation d'un hamiltonien effectif

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique, à Orsay. Je remercie son directeur Alain Fuchs de m'y avoir accueilli.

Je tiens tout d'abord à remercier Philippe Maître pour avoir dirigé ce travail de recherche en me faisant profiter de ses grandes compétences en chimie.

Je tiens aussi à exprimer toute ma reconnaissance à Daniel Simon et Charles Desfrancois qui ont gentiment accepté d'examiner et de juger ce travail, malgré leurs emplois du temps surchargés.

Les travaux présentés dans cette thèse n'auraient pu aboutir sans l'aide de Bernard Lévy qui est à l'origine des méthodes utilisées pour calculer un hamiltonien effectif. Je tiens à remercier aussi Philippe Millié qui m'a apporté une aide précieuse dans ce domaine.

Je voudrais également remercier tous les membres du groupe, en particulier Joël Le maire et Hélène Mestdagh pour avoir bien voulu relire ma thèse.

Je remercie aussi à Luke Mac Aleese pour m'avoir empêché de trop grossir en mangeant régulièrement toute ma provision de chocolat.

Enfin, je profite de cette occasion pour exprimer toute ma reconnaissance à ma conjointe, Deborah Lévine, qui m'a apporté non seulement un précieux soutien moral mais aussi ses connaissances en matière orthographique.

Table des matières

| | | |
|----------|---|-----------|
| I | Potentiels pour la réactivité des organométalliques | 15 |
| 1 | Potentiel effectif pour Sc-H⁺ | 17 |
| 1.1 | Introduction | 17 |
| 1.2 | Calcul <i>ab initio</i> sur (Sc - H) ⁺ | 19 |
| 1.3 | Établissement d'un hamiltonien effectif | 22 |
| 1.3.1 | Choix de fonctions modèles | 22 |
| a) | Principe | 22 |
| b) | Détail du calcul des fonctions modèles | 23 |
| 1.3.2 | Définition des OAP | 26 |
| 1.3.3 | Expression du hamiltonien effectif | 27 |
| a) | Introduction d'un espace intrus | 27 |
| b) | Traitement du premier sous-espace de dimension \mathbf{n}_{rac} | 29 |
| c) | Traitement du deuxième sous-espace de dimension $\mathbf{n}_{\text{eff}} - \mathbf{n}_{\text{rac}}$ | 30 |
| 1.4 | Applications du hamiltonien effectif | 31 |
| 1.4.1 | Potentiels modèles obtenus pour (ScH) ⁺ | 31 |
| 1.4.2 | Prise en compte de la corrélation dynamique | 34 |
| 1.5 | Conclusion | 37 |
| 2 | Hamiltonien effectif pour la réactivité | 39 |
| 2.1 | Surfaces ab-initio | 40 |
| 2.1.1 | Topologie des systèmes \mathbf{X}_3 (X=H, alcalins, métal noble) | 40 |
| 2.1.2 | Potentiel <i>ab initio</i> de référence pour les termes à deux corps | 41 |
| 2.1.3 | Calculs sur \mathbf{H}_3 | 42 |
| a) | Géométries linéaires | 42 |
| b) | Triangle isocèle | 43 |
| 2.2 | Modélisation à partir de \mathbf{H}_2 | 44 |
| 2.2.1 | Principe de la modélisation | 44 |
| a) | Approximation orthogonale | 45 |
| 2.3 | Résultats de la modélisation | 47 |
| 2.3.1 | \mathbf{H}_3 linéaire | 47 |
| 2.3.2 | Insertion de H dans \mathbf{H}_2 | 49 |
| 2.4 | Termes correctifs | 51 |
| 2.5 | Amélioration du potentiel à deux corps | 56 |
| 2.6 | Conclusion | 57 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 3 | Insertion d'un métal dans une liaison covalente | 59 |
| 3.1 | Construction des fonctions modèles covalentes | 60 |
| 3.1.1 | Structure $\mathbf{Sc}^+ + \mathbf{H}_2$ | 60 |
| 3.1.2 | $\mathbf{Sc}^+ - \mathbf{H}_a$ couplé à \mathbf{H}_b | 63 |
| 3.1.3 | Représentation du hamiltonien effectif de $[\mathbf{Sc}, \mathbf{H}, \mathbf{H}]^+$ | 64 |
| 3.2 | Choix d'un repère commun | 66 |
| 3.3 | Introduction des fonctions modèles ioniques | 68 |
| 3.3.1 | Corrélation dynamique à la dissociation | 71 |
| 3.4 | Résultats | 72 |
| 3.4.1 | Insertion de \mathbf{Sc}^+ dans \mathbf{H}_2 | 72 |
| a) | Calcul <i>ab initio</i> | 72 |
| b) | Modèle | 75 |
| c) | Différences entre le modèle à deux corps et le calcul <i>ab initio</i> | 76 |
| d) | Correction du modèle | 78 |
| e) | Étude des états excités | 78 |
| f) | Bilan | 80 |
| 3.4.2 | Réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène | 80 |
| a) | Calculs <i>ab initio</i> | 80 |
| b) | Modèle | 81 |
| c) | Différence entre le calcul <i>ab initio</i> et le modèle à deux corps | 83 |
| 3.5 | Conclusion | 84 |
| 4 | Modélisation de l'effet du champ de ligands | 85 |
| 4.1 | Introduction | 85 |
| 4.2 | Ligand $\mathbf{H}_2\mathbf{O}$ | 86 |
| 4.2.1 | $\mathbf{Sc}^+ + \mathbf{H}_2\mathbf{O}$: référence <i>ab initio</i> | 86 |
| 4.2.2 | Hamiltonien effectif | 87 |
| a) | Énergie moyenne des fonctions modèles | 87 |
| b) | Termes de couplage | 91 |
| 4.3 | Effet d'un ligand sur la liaison $(\mathbf{Sc}-\mathbf{H})^+$ | 91 |
| 4.3.1 | Ligand $\mathbf{H}_2\mathbf{O}$ | 91 |
| a) | Surface de potentiel <i>ab initio</i> | 91 |
| b) | Modélisation | 92 |
| 4.3.2 | Ligand \mathbf{H}_2 | 95 |
| a) | Calcul <i>ab initio</i> et comparaison avec le modèle | 95 |
| 4.3.3 | Effet d'un ligand sur $\mathbf{H}_2 \rightarrow \mathbf{ScH}_2^+$ | 97 |
| 4.4 | Conclusion | 97 |
| II | Modélisation de l'absorption multiphotonique infrarouge | 99 |
| 5 | Conditions expérimentales et principes du modèle | 101 |
| 5.1 | Le laser à électrons libres CLIO | 103 |
| 5.1.1 | Structure temporelle et énergie | 103 |
| 5.1.2 | Focalisation du faisceau laser infrarouge au centre de la cellule | 104 |
| 5.2 | Mouvement des ions et recouvrement avec le laser | 106 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.2.1 | Le mouvement des ions | 107 |
| a) | Mouvement cyclotron dans un champ magnétique seul | 107 |
| b) | Deux autres composantes du mouvement des ions en FTICR | 107 |
| 5.2.2 | Intersection avec le laser | 111 |
| a) | Influence du mouvement magnétron | 112 |
| b) | Influence des oscillations dans le potentiel de piégeage | 112 |
| c) | Bilan | 116 |
| 5.3 | Modélisation de l'absorption multiphotonique | 117 |
| 5.3.1 | Introduction : modèle de l'absorption multiphotonique | 117 |
| 5.3.2 | Modélisation des transitions radiatives de l'ion | 118 |
| a) | Représentation des états de vibration | 118 |
| b) | Section efficace infrarouge | 119 |
| c) | Distribution statistique de l'énergie : calcul de la densité d'états. | 120 |
| d) | Distribution d'énergie initiale et thermalisation des ions | 123 |
| 5.3.3 | Processus au sein d'une macroimpulsion | 124 |
| a) | Interaction du laser avec un système à deux niveaux | 124 |
| b) | Entre les microimpulsions : relaxation et dissociation des ions | 125 |
| c) | Traitement de la matrice associée à une macroimpulsion | 126 |
| d) | Illustration : | 127 |
| 5.3.4 | Entre les macroimpulsions : accumulation et refroidissement radiatif | 127 |
| 5.4 | Cas où plusieurs modes de vibration sont actifs | 130 |
| 5.4.1 | Cas où on a deux modes actifs | 130 |
| 5.4.2 | Cas particulier : deux modes totalement dégénérés | 134 |
| a) | Calculs | 134 |
| b) | Modes dégénérés : comparaison de deux types de simulation | 137 |
| 6 | Influence de divers paramètres sur l'efficacité de l'IRMPD | 141 |
| 6.1 | Introduction | 141 |
| 6.1.1 | Description de l'ion modèle | 142 |
| 6.1.2 | Plan de l'étude | 142 |
| 6.2 | Puissance du laser | 143 |
| 6.3 | Durée d'irradiation | 145 |
| 6.3.1 | Refroidissement total entre deux macroimpulsions | 146 |
| 6.3.2 | Refroidissement radiatif : Accumulation d'énergie entre 2 macroimpulsions | 147 |
| 6.4 | Intensité des bandes vibrationnelles | 148 |
| 6.5 | Énergie de dissociation | 152 |
| 6.6 | Taille du faisceau laser | 152 |
| 6.6.1 | Proportion d'ions irradiés | 152 |
| 6.6.2 | Nombre de microimpulsions | 154 |
| 6.6.3 | Diamètre du laser | 156 |
| 6.7 | Énergie interne initiale des ions (température) | 157 |
| 6.8 | Bilan | 159 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 7 | Modélisation des spectres expérimentaux | 161 |
| 7.1 | Introduction | 161 |
| 7.2 | Étude des ions $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ et $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ | 162 |
| 7.2.1 | Introduction | 162 |
| a) | Bandes d'absorption étudiées | 162 |
| b) | Modes de dissociation des complexes | 163 |
| 7.2.2 | Refroidissement total | 164 |
| a) | Résultats expérimentaux | 164 |
| b) | Démarche pour la simulation numérique | 165 |
| c) | Efficacité de fragmentation en fonction du temps | 166 |
| d) | Efficacité de dissociation en fonction de la puissance laser | 168 |
| 7.3 | Modélisation d'une autre campagne de mesures | 170 |
| 7.3.1 | Cas de $\text{Fe}(\text{DME})_2^+$ | 171 |
| 7.3.2 | Cas de FeOOCMe^+ | 174 |
| 7.3.3 | Cas du phénylsilane protonné PhSiH_4^+ | 176 |
| 7.4 | Étude d'un dimère de l'alanine | 178 |
| 7.4.1 | Faisceau laser focalisé au centre de la cellule | 180 |
| 7.4.2 | Faisceau laser parallèle | 181 |
| 7.5 | Conclusion | 183 |
| III | Annexes | 187 |
| A | Espace cible pour le Scandium | 189 |
| A.1 | Expression des fonctions modèles de Sc^+ | 189 |
| A.2 | Expression des fonctions modèles de $(\text{ScH})^+$ | 192 |
| A.3 | Détails des calculs pour un configuration $4s^1 3d^1$ | 196 |
| B | Rotation d'un hamiltonien effectif | 199 |
| B.1 | Rotation des orbitales atomiques d | 199 |
| | Bibliographie | 206 |

Table des figures

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | 34 premières énergies propres de $(\text{ScH})^+$ | 20 |
| 1.2 | Diagramme d'orbitales moléculaires associé à la liaison $(\text{Sc} - \text{H})^+$ | 21 |
| 1.3 | Influence des états intrus sur le hamiltonien effectif | 28 |
| 1.4 | Énergie moyenne des fonctions modèles de $(\text{ScH})^+$ | 31 |
| 1.5 | Énergie des fonctions modèles correspondant à un couplage moléculaire . . | 33 |
| 1.6 | Termes de couplage du hamiltonien effectif de $(\text{ScH})^+$ | 35 |
| 2.1 | Topologie du système à trois électrons sur trois centres. | 40 |
| 2.2 | Énergie des fondamentaux $^1\Sigma_g$ et $^3\Sigma_u$ de H_2 | 42 |
| 2.3 | Surface de potentiel <i>ab initio</i> de H_3 en conformation $\mathcal{C}_{\infty v}$ | 43 |
| 2.4 | Surface de potentiel <i>ab initio</i> de H_3 en conformation \mathcal{C}_{2v} | 44 |
| 2.5 | Surface de potentiel, issue de notre modèle, de H_3 en conformation $\mathcal{C}_{\infty v}$. . | 48 |
| 2.6 | Différence entre notre modèle et le calcul <i>ab initio</i> en conformation $\mathcal{C}_{\infty v}$. . | 49 |
| 2.7 | Surface de potentiel, issue de notre modèle, de H_3 en conformation \mathcal{C}_{2v} . . | 50 |
| 2.8 | Différence entre notre modèle et le calcul <i>ab initio</i> en conformation \mathcal{C}_{2v} . . | 50 |
| 2.9 | Différence modèle/ <i>ab initio</i> en fonction de la somme des carrés des distances | 52 |
| 2.10 | Énergie du fondamental de H_3 suivant la C.R. de $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ ($\mathcal{C}_{\infty v}$) | 54 |
| 2.11 | Énergie du fondamental de H_3 suivant la C.R. d'insertion de H dans H_2 (\mathcal{C}_{2v}) | 54 |
| 2.12 | Différence modèle/ <i>ab initio</i> en conformation $\mathcal{C}_{\infty v}$ après correction | 55 |
| 2.13 | Différence modèle/ <i>ab initio</i> en conformation \mathcal{C}_{2v} après correction | 55 |
| 3.1 | Orbitales moléculaires (<i>ab initio</i>) et orbitales locales (GVB) | 73 |
| 3.2 | Surface de potentiel <i>ab initio</i> de ScH_2^+ en conformation \mathcal{C}_{2v} | 74 |
| 3.3 | Surface de potentiel, issue de notre modèle, de ScH_2^+ en conformation \mathcal{C}_{2v} | 76 |
| 3.4 | Différence modèle/ <i>ab initio</i> en conformation \mathcal{C}_{2v} | 77 |
| 3.5 | 4 1 ^{ères} énergies propres de ScH_2^+ suivant la CR d'insertion de Sc^+ dans H_2 | 79 |
| 3.6 | Surface de potentiel <i>ab initio</i> de ScH_2^+ en conformation $\mathcal{C}_{\infty v}$ | 81 |
| 3.7 | Surface de potentiel, issue de notre modèle, de ScH_2^+ en conformation $\mathcal{C}_{\infty v}$ | 82 |
| 3.8 | Différence modèle/ <i>ab initio</i> en conformation $\mathcal{C}_{\infty v}$ | 83 |
| 4.1 | Énergies propres <i>ab initio</i> de $\text{H}_2\text{O} - \text{Sc}^+$ en fonction de la distance $\text{Sc}-\text{O}$. | 88 |
| 4.2 | Énergie moyenne des fonctions modèles de $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sc}^+$ | 88 |
| 4.3 | Recouvrement entre les OA du Sc^+ et le ligand H_2O | 89 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.4 | Énergie des fcts modèles sous la forme d'une somme de décalages par OA | 90 |
| 4.5 | Termes de couplage du hamiltonien effectif de $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sc}^+$ | 92 |
| 4.6 | Énergie du fondamental de ScH_2^+ suivant la C.R. d'insertion de Sc^+ dans H_2 | 98 |
| | | |
| 5.1 | Structure temporelle du laser à électrons libres CLIO | 103 |
| 5.2 | Évolution du diamètre laser en fonction du nombre d'onde | 105 |
| 5.3 | Schéma du principe de piégeage des ions | 106 |
| 5.4 | Évaluation expérimentale de la taille du nuage d'ions | 109 |
| 5.5 | Décomposition des 3 types de mouvement des ions dans une cellule ICR | 110 |
| 5.6 | Mouvement des ions et intersection avec le faisceau laser | 112 |
| 5.7 | Répartition des ions au sein du potentiel de piégeage électrostatique | 113 |
| 5.8 | Répartition des ions en fonctions du nombre de microimpulsions vues | 115 |
| 5.9 | Nombre de microimpulsion et proportion d'ions irradiés en fonction de r_{las} | 116 |
| 5.10 | Schéma de principe de l'absorption multiphotonique | 119 |
| 5.11 | Principe du calcul du nombre total d'états | 122 |
| 5.12 | Absorption/émission stimulée dans un système à deux niveaux | 125 |
| 5.13 | Absorption/émission stimulée lorsque l'on a deux modes actifs | 131 |
| 5.14 | Absorption de 0,1 ou 2 photons en fonction de la puissance laser | 133 |
| 5.15 | Schéma de principe de l'absorption multiphotonique par 2 modes dégénérés | 135 |
| 5.16 | Densité d'états en fonction de l'énergie interne totale de l'ion | 136 |
| 5.17 | Efficacité de l'IRMPD avec 2 modes dégénérés ou un mode d'intensité double | 138 |
| | | |
| 6.1 | Influence de la puissance laser P sur l'efficacité de fragmentation | 144 |
| 6.2 | Grandeurs caractéristiques de la courbe de l'efficacité en fonction de P | 145 |
| 6.3 | Influence du temps d'irradiation sur l'efficacité de fragmentation | 147 |
| 6.4 | Influence de l'intensité d'absorption IR sur l'efficacité de fragmentation | 149 |
| 6.5 | Influence de l'énergie de dissociation sur l'efficacité de fragmentation | 153 |
| 6.6 | Influence de la proportion d'ions irradiés sur l'efficacité de fragmentation | 154 |
| 6.7 | Influence du nombre de microimpulsions sur l'efficacité de fragmentation | 155 |
| 6.8 | Influence de défocalisation sur l'efficacité de fragmentation | 156 |
| 6.9 | Influence de la défocalisation dans une gamme de puissance plus réduite | 158 |
| 6.10 | Influence de la température sur l'efficacité de fragmentation | 159 |
| | | |
| 7.1 | Efficacité de fragmentation de $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ et $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ en fonction de $\tilde{\nu}$ | 162 |
| 7.2 | Efficacité de fragmentation expérimentale fonction de la durée d'irradiation | 165 |
| 7.3 | Modélisation de l'influence de la durée d'irradiation sur $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ | 167 |
| 7.4 | Modélisation de l'influence de la durée d'irradiation sur $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ | 168 |
| 7.5 | Modélisation de l'influence de la puissance laser sur $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ | 169 |
| 7.6 | Modélisation de l'influence de la puissance laser sur $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ | 170 |
| 7.7 | Efficacité de fragmentation IRMPD et absorption IR de $\text{Fe}(\text{DME})_2^+$ | 171 |
| 7.8 | Modélisation de l'influence de la puissance laser sur $\text{Fe}(\text{DME})_2^+$ | 173 |
| 7.9 | Efficacité de fragmentation IRMPD et absorption IR de FeOOCMe^+ | 175 |
| 7.10 | Modélisation de l'influence de la puissance laser sur FeOOCMe^+ | 176 |

| | | |
|------|--|-----|
| 7.11 | Efficacité de fragmentation IRMPD et absorption IR de PhSiH_4^+ | 177 |
| 7.12 | Modélisation de l'influence de la puissance laser sur PhSiH_4^+ | 178 |
| 7.13 | Forme la plus stable du dimère de l'ester méthylique d'alanine | 179 |
| 7.14 | Influence de la puissance laser sur le dimère d'alanine (faisceau focalisé) . . | 181 |
| 7.15 | Influence de la puissance laser sur le dimère d'alanine (faisceau non focalisé) | 182 |

Première partie

Potentiels analytiques pour la réactivité des organométalliques

Chapitre 1

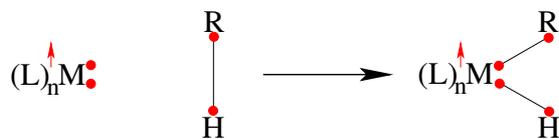
Potentiel effectif pour Sc-H^+

Sommaire

| | | |
|-----|--|----|
| 1.1 | Introduction | 17 |
| 1.2 | Calcul <i>ab initio</i> sur $(\text{Sc} - \text{H})^+$ | 19 |
| 1.3 | Établissement d'un hamiltonien effectif | 22 |
| 1.4 | Applications du hamiltonien effectif | 31 |
| 1.5 | Conclusion | 37 |

1.1 Introduction

Notre objectif est de décrire par des potentiels une étape élémentaire de la chimie organométallique mettant en jeu la formation de liaisons covalentes métal-ligand. Nous nous intéressons en particulier à l'étape élémentaire dite «addition oxydante», qui peut être illustrée sur l'exemple suivant :



Formellement, ce processus est caractérisé par l'insertion du métal dans une liaison covalente. Il s'accompagne de la rupture de la liaison $\text{R} - \text{H}$ et de la formation de deux liaisons $\text{M} - \text{R}$ et $\text{M} - \text{H}$, où R est un groupement alkyle. L'origine de la terminologie «addition oxydante» tient au fait que l'on a coutume – sur la base des électronégativités relatives d'un métal – de l'hydrogène et du carbone, de supposer que ces deux liaisons Métal-ligand sont purement ioniques. Ainsi, au cours de l'étape élémentaire ci-dessus, le métal s'oxyde : le degré d'oxydation formel augmente de deux unités.

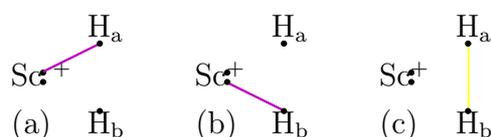
Notre modélisation vise à rationaliser la chimie en phase gazeuse de type ion-molécule. Dans le cas qui nous intéresse, le complexe métallique $M(L)_n$ serait l'ion que l'on ferait réagir avec une molécule RH. Dans le contexte de la phase gazeuse, on a souvent affaire à un centre métallique électroniquement insaturé présentant des électrons célibataires couplés en haut spin, ce qui est symbolisé par une flèche (\uparrow) sur le schéma ci-dessus. Des complexes organométalliques stables, c'est-à-dire au sein desquels le centre métallique est électroniquement saturé, peuvent être de nos jours transférés en phase gazeuse *via* une source à nébulisation (Electrospray). On peut aussi effectuer, à l'aide d'un laser, une ionisation-désorption assistée par une matrice (MALDI) d'un sel d'organométallique. Cependant, ces complexes stables ne sont pas les espèces réactives, et l'addition oxydante est en général précédée d'une élimination de ligand. Ainsi, une étape d'addition oxydante implique un centre métallique insaturé qui présente *a priori* plusieurs états électroniques de basse énergie. Cette quasi-dégénérescence d'états, d'autant plus marquée que le centre métallique est insaturé, constitue la principale difficulté de notre modélisation.

Notre choix de l'addition oxydante est motivé par les nombreuses études fondamentales – expérimentales et théoriques – dont l'objectif est de comprendre les effets conjugués liés à la nature du métal et des ligands « spectateurs » (symbolisés par $(L)_n$ sur notre schéma). L'addition oxydante est invoquée dans de nombreux cycles catalytiques en phase homogène[1]. La réaction inverse, l'élimination réductrice, constitue également une étape importante, qui permet bien souvent, dans la dernière partie du cycle catalytique, de former le produit et de régénérer le catalyseur[2]. D'un point de vue fondamental, l'addition oxydante dans une liaison H-H a fait l'objet de la plus grande attention, et c'est sur cet exemple que la littérature est la plus abondante[3]. Le fait le plus notable de ces recherches est associé à la découverte du premier complexe du dihydrogène moléculaire. Il s'agissait de la première démonstration expérimentale de la coordination d'un centre métallique par une liaison σ . Dans le complexe du dihydrogène moléculaire, la liaison Métal-H₂ se conçoit en effet comme la donation partielle de la paire d'électrons liants de H-H vers le centre métallique. Cette donation peut en principe s'accompagner d'une « rétrodonation » d'une orbitale d de symétrie adaptée vers l'orbitale antiliante σ^* de H₂. Ces deux schémas de liaison s'accompagnent de transferts électroniques qui affaiblissent la liaison H-H.

Depuis la découverte du premier complexe de dihydrogène, de nombreux complexes de ce type ont été synthétisés, mettant en évidence le rôle de la nature du métal mais aussi de son environnement sur la longueur de la liaison H-H. Ces résultats ont motivé de nombreuses études théoriques[4]. Le point remarquable consiste en la présence dans ces complexes d'un spectre quasiment continu de longueurs de liaison H-H, spectre qui va d'un complexe de dihydrogène moléculaire où la liaison H-H ne semble quasiment pas perturbée ($d_{HH}=1,46$ ua) à un complexe d'insertion. En termes d'orbitales moléculaires, la configuration électronique locale du fragment MH₂ de symétrie C_{2v} reste la même tout au long du spectre et est du type $(a_1)^2(b_2)^2$, où a_1 est une orbitale liante constituée de l'orbitale $\sigma(H_2)$ et d'une composante métallique principalement de type s, et l'orbitale b_2 est la combinaison liante de l'orbitale antiliante $\sigma^*(H_2)$ et d'une orbitale d de symétrie adaptée.

Diverses techniques expérimentales en phase gazeuse ont été mises en œuvre afin notamment de caractériser l'effet de la configuration électronique du métal sur la thermodynamique et la cinétique de la réaction d'un cation métallique sur H_2 [5]. L'effet de la coordination du cation métallique a aussi été étudié avec un dispositif expérimental permettant aux équilibres successifs d'association de H_2 sur un cation ou un complexe métallique cationique de s'établir[6]. Ces études ont été menées sur les cations métalliques de la première série des métaux de transition. À l'exception du cas du scandium, ces travaux révèlent une liaison M^+-H_2 quel que soit le degré de coordination (n) de $\text{M}(\text{H}_2)_n^+$. Le cas du scandium est particulièrement intéressant car la thermodynamique de la réaction d'insertion est favorable pour $n=0$, et la barrière d'activation associée à l'insertion varie beaucoup avec le degré de coordination n de Sc^+ [6]. Ce sont donc en particulier ces derniers résultats en phase gazeuse qui nous ont motivés pour calibrer notre modélisation de l'insertion d'un métal dans une liaison sur l'exemple du scandium.

On souhaite représenter l'addition oxydante prototype $\text{M}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}-\text{M}^+-\text{H}$, en considérant dans un premier temps un cation métallique M^+ présentant seulement deux électrons de valence, par exemple le scandium. L'idée de base est d'exprimer les états électroniques du système en fonction de potentiels à deux corps associés aux interactions H-H et M^+-H . Les potentiels à deux corps sont obtenus en exploitant le formalisme des hamiltoniens effectifs et le point clé de cette étape est lié au choix des fonctions de base, et plus précisément au mode de construction de ces fonctions. Nous avons choisi une représentation du système $[\text{Sc},\text{H},\text{H}]^+$ dans l'esprit de la méthode Valence-Bond, c'est-à-dire où le système est conçu comme résultant de la résonance de différents schémas de liaison. Dans ce contexte, notre système serait représenté par la résonance de trois types de structure (a), (b) et (c) :



On peut en principe effectuer ce type de calcul avec un programme de type Valence-Bond, mais l'optimisation des orbitales en base non orthogonale est très lente, même pour des systèmes ne contenant pas de métaux de transition. L'alternative choisie consiste à effectuer des calculs *ab initio* dans le formalisme des orbitales moléculaires, puis d'utiliser le formalisme des hamiltoniens effectifs pour exprimer le hamiltonien électronique dans une base de type $\{(a), (b), (c)\}$. Nous verrons dans ce qui suit que l'on doit faire des choix pour représenter au mieux ces schémas de liaison (a), (b) et (c) par des fonctions d'onde et pour calculer les éléments de notre hamiltonien électronique dans ce type de base.

1.2 Calcul *ab initio* sur $(\text{Sc} - \text{H})^+$

Le potentiel à deux corps associé à l'état fondamental et aux états électroniques excités de $(\text{ScH})^+$ est obtenu à partir d'un calcul *ab initio*. On utilise pour cela une fonction multi-référence obtenue par un calcul de type MCSCF. Les orbitales moléculaires sont exprimées

dans une base recommandée par C.W. Bauschlicher[7] pour ce niveau de calcul. Cette base est constituée de huit contractions de gaussiennes de type s, six de type p, quatre de type d et d'une contraction de gaussienne de polarisation de type f. L'espace actif MCSCF est constitué des six orbitales de valence, combinaisons linéaires des orbitales 1s de l'hydrogène, et des orbitales 4s et 3d de l'atome de scandium. Cet espace actif assure un bon traitement de la corrélation non-dynamique ou, en d'autres termes, un traitement relatif des formes covalente $\text{Sc}^+ - \text{H}$ et ionique Sc^{2+}H^- , mais ne permet pas d'introduire la corrélation dynamique. Nous reviendrons sur cette limitation plus loin, et nous verrons que ce défaut peut facilement être corrigé au niveau des potentiels modèles de $(\text{ScH})^+$.

Les énergies des 34 premiers états électroniques sont représentées en fonction de la distance Sc-H. Il apparaît sur la figure 1.1 que le système $(\text{ScH})^+$ est stable par rapport à l'état fondamental des produits lorsqu'il se trouve dans trois états électroniques ($^2\Delta$, $^2\Pi$, $^2\Sigma$), ces trois états corrélant avec l'état fondamental des réactifs $\text{Sc}^+(^3\text{D}(4s^13d^1)) + \text{H}$. Les états $^2\Delta$ et $^2\Pi$ étant chacun deux fois dégénérés, on a cinq composantes très proches en énergie tout au long du profil et strictement dégénérées à la dissociation en $\text{Sc}^+(^3\text{D}(4s^13d^1)) + \text{H}$. Les calculs MCSCF sont donc effectués en minimisant l'énergie d'une fonction moyennée sur ces cinq composantes. Ce calcul moyenné évite des problèmes liés aux oscillations des états en cours de convergence et assure une optimisation homogène des cinq orbitales d tout au long du profil énergétique.

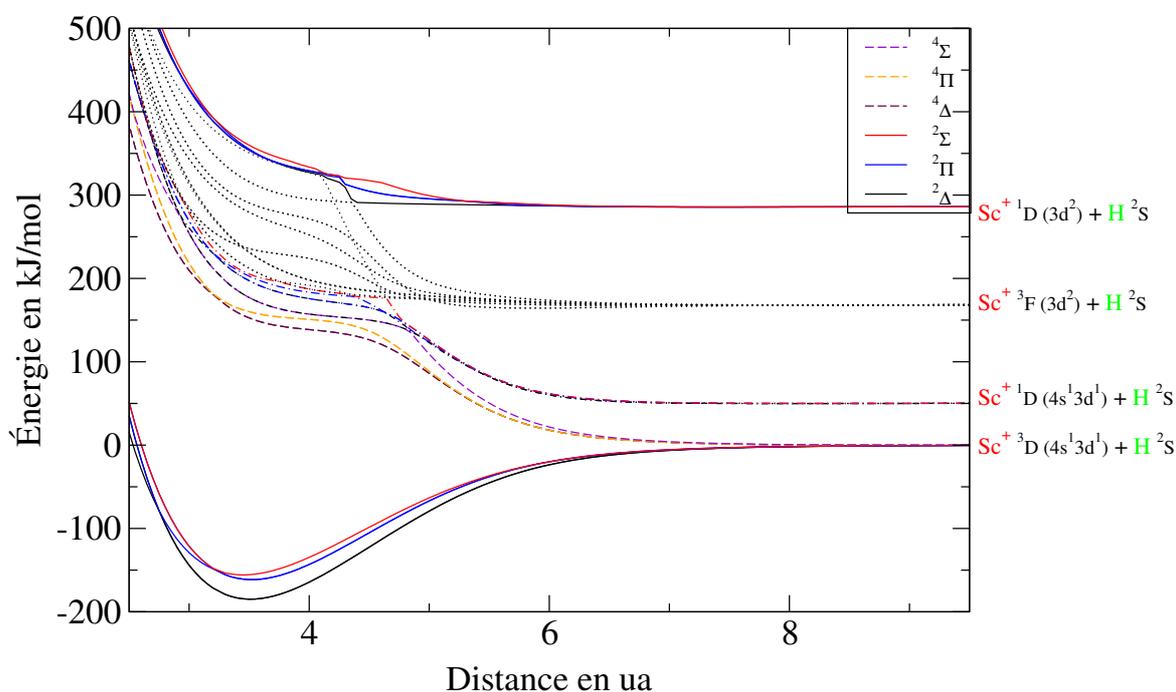


FIG. 1.1: Résultats du calcul *ab initio* sur $(\text{ScH})^+$. Énergie des 34 premiers états propres en fonction de la distance Sc-H. On note sur chaque courbe l'état électronique du Sc^+ à dissociation.

L'analyse des états électroniques des hydrides de cations métalliques MH^+ a été faite dans la littérature[8]. Dans le cas des cations métalliques de la première série des métaux de transition, la liaison M-H s'établit principalement *via* l'interaction de l'orbitale 4s de M et de l'orbitale 1s de H. Ceci est schématisé sur la figure 1.2, où l'orbitale moléculaire liante doublement occupée est une combinaison de l'orbitale 4s sur M et de l'orbitale 1s sur H. La participation des orbitales d à la liaison varie selon la nature du métal et croît lorsque l'on se déplace vers la gauche de la classification. Dans le cas présent, l'orbitale $3d_{z^2}$ est de symétrie adaptée pour interagir avec l'orbitale 1s de H et peut participer à la liaison Sc-H. Comme schématisé sur la figure 1.2, on a donc une interaction à trois orbitales (1s(H), 4s, $3d_{z^2}$). On parle dans la littérature d'hybridation sd pour traduire le fait que l'orbitale liante σ_1 et l'orbitale non liante σ_2 se développent sur les orbitales 4s et $3d_{z^2}$. Ce degré d'hybridation s-d – en d'autres termes, la participation des orbitales d aux liaisons covalentes – est amené à varier en fonction de la coordination du métal. Dans le cas présent, on peut en effet penser que, compte tenu de la littérature sur l'interaction M^+ -Ligand, les états de type $3d^2$ seront stabilisés vis-à-vis des états $4s^1 3d^1$ par l'addition de ligands de type L. C'est ce type de phénomène que nous souhaitons traduire *via* notre modèle, et c'est pourquoi les potentiels à deux corps $(\text{ScH})^+$ sont bâtis à partir des états de valence de Sc^+ de type $4s^1 3d^1$ et $3d^2$.

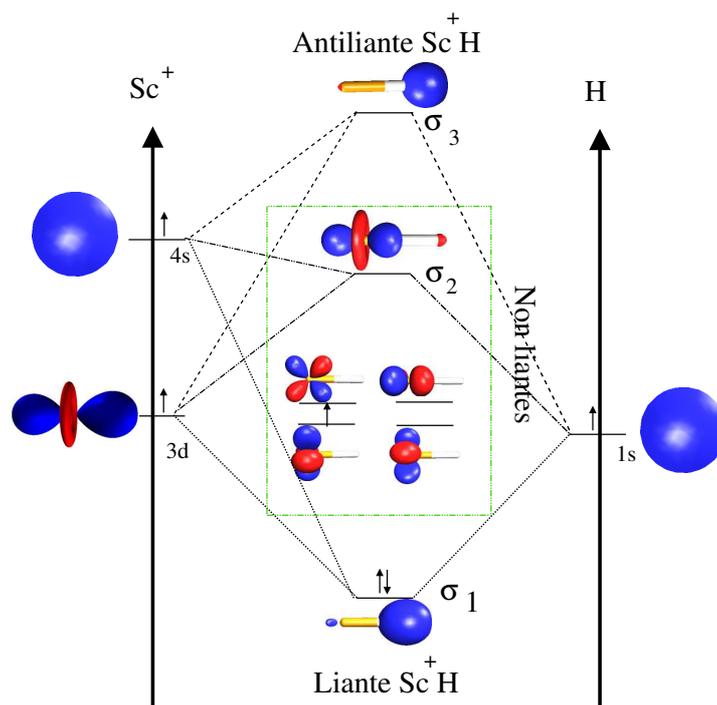


FIG. 1.2: Diagramme d'orbitales moléculaires associé à la liaison $(\text{Sc} - \text{H})^+$.

L'analyse des énergies relatives des différents états électroniques autour de la géométrie d'équilibre Sc-H résultent de divers facteurs[8]. L'étude des énergies relatives des

états (${}^2\Delta$, ${}^2\Pi$, ${}^2\Sigma$) de plus basse énergie en corrélation avec l'état fondamental des réactifs $\text{Sc}^+(\text{}^3\text{D}(4\text{s}^13\text{d}^1)) + \text{H}$ peut se faire en considérant les répulsions entre la paire d'électrons liants, commune à ces états, et l'électron non liant qui occupe une orbitale 3d. Cette répulsion inter-électronique est minimale lorsque l'orbitale d est de type δ (3d_{xy} ou $3\text{d}_{x^2-y^2}$), car la densité électronique associée est localisée dans le plan xy, perpendiculaire à l'axe z de liaison où est concentrée la densité électronique associée à la paire d'électrons liants. Ceci explique que l'état ${}^2\Delta$ soit l'état fondamental dans le cas présent.

La répulsion électronique augmente lorsque l'électron non-liant est localisé dans une orbitale d de symétrie π (3d_{xz} ou 3d_{yz}), et est la plus défavorable lorsque l'électron occupe l'orbitale de symétrie σ (3d_{z^2}). Ceci permet d'interpréter les énergies relatives des états ${}^2\Delta$, ${}^2\Pi$ et ${}^2\Sigma$ de plus basse énergie et corrélant avec l'état fondamental des réactifs $\text{Sc}^+(\text{}^3\text{D}(4\text{s}^13\text{d}^1)) + \text{H}$. D'autres facteurs plus subtils doivent être pris en compte[8], notamment lorsque les couplages électroniques intra-métalliques varient avec la formation de la liaison. Ceci est notamment le cas lorsque l'on a une configuration électronique d^2 ou d^3 .

Quantitativement, notre calcul au niveau MCSCF conduit à une énergie de dissociation de 185 kJ/mol dans l'état fondamental ${}^2\Delta$, c'est-à-dire plus faible que la valeur expérimentale comprise entre 227 et 245 kJ/mol[9]. Ce résultat était attendu car, comme nous l'avons dit plus haut, la corrélation électronique dynamique n'est pas prise en compte à notre niveau de calcul. Encore une fois, ce défaut est facilement corrigé dans le cadre de notre modèle, et l'on peut donc considérer que le niveau de calcul MCSCF constitue une bonne base pour la construction de notre potentiel à deux corps. Le problème majeur est de se donner une autre représentation que la représentation adiabatique de la figure 1.1. En effet, alors que les trois états de plus basse énergie ont un comportement monotone en fonction de la distance Sc-H, on voit sur la figure 1.1 que les états électroniques d'énergie supérieure résultent de nombreux croisements évités. Qui plus est, comme expliqué précédemment, une analyse détaillée de la structure électronique des trois états ${}^2\Delta$, ${}^2\Pi$ et ${}^2\Sigma$ de plus basse énergie et corrélant avec l'état fondamental des réactifs $\text{Sc}^+(\text{}^3\text{D}(4\text{s}^13\text{d}^1)) + \text{H}$ montre que l'on a une hybridation sd variable selon l'état et la distance Sc-H.

Dans ce qui suit, nous présentons le schéma relatif à la construction de l'hamiltonien effectif qui permet d'extraire nos potentiels modèles du calcul *ab initio* MCSCF.

1.3 Établissement d'un hamiltonien effectif

1.3.1 Choix de fonctions modèles

a) Principe

Le formalisme des hamiltoniens effectifs appliqué en chimie quantique a été abondamment utilisé[10, 11, 12]. Dans notre cas, ce formalisme est utilisé pour bâtir un hamiltonien effectif dans une base de fonctions de type «Valence-Bond» choisies sur des critères physico-chimiques. Le principe est en quelque sorte de «substituer» les fonctions propres par des fonctions modèles de manière à ce que cet hamiltonien ait un spectre de valeurs propres

identique à celui issu d'un calcul *ab initio*. L'espace engendré par les fonctions «Valence-Bond» $|\Phi_i\rangle$ est qualifié de «modèle», alors que les fonctions de base $|\Psi_i\rangle$ bâties sur les déterminants d'orbitales moléculaires définissent l'espace dit «cible». En pratique, le choix, et plus encore la construction des fonctions modèles $|\Phi_i\rangle$, constituent le point délicat de la procédure. Un critère quantitatif pour apprécier le choix des fonctions $|\Phi_i\rangle$ est le recouvrement entre l'espace modèle et l'espace cible. En effet, la substitution mentionnée plus haut est d'autant plus justifiée que la projection d'une fonction propre $|\Psi_i\rangle$ dans l'espace modèle est grande.

Nos fonctions modèles pour le système $(\text{ScH})^+$ sont des fonctions propres à la dissociation, c'est-à-dire représentant l'atome d'hydrogène et le cation scandium dans différents états spectroscopiques. Compte tenu de la relativement faible charge négative de l'hydrogène ($-0,2e^-$) dans la géométrie d'équilibre de $(\text{ScH})^+$ dans son état fondamental[8], on peut *a priori* considérer qu'il est possible de restreindre l'espace modèle à ces fonctions de type $\text{Sc}^+ + \text{H}$ qui donnent lieu à des formes Valence-Bond covalentes. On dit alors que les formes ioniques sont traitées implicitement *via* le formalisme des hamiltoniens effectifs puisque, par construction, les valeurs propres de l'hamiltonien effectif de l'espace modèle sont celles du calcul *ab initio*. L'alternative consiste à inclure explicitement dans l'espace modèle les fonctions ioniques $\text{Sc}^{2+} + \text{H}^-$, dominantes d'après la charge de l'hydrogène dans $(\text{ScH})^+$. En pratique, seule la prise en compte explicite des formes ioniques permet d'obtenir une bonne transférabilité des potentiels. On s'intéresse donc uniquement à cette solution.

b) Détail du calcul des fonctions modèles

On cherche des fonctions modèles correspondant à un couplage «asymptotique». Ces fonctions, comme précédemment expliqué, doivent représenter la physique de la liaison quand $(\text{ScH})^+$ est totalement dissocié. Dans une telle fonction modèle, les deux atomes doivent être dans un état atomique donné. Le couplage de spin entre deux fragments Sc^+ et H est brièvement présenté ici, mais la section 3.1.1 (page 60) expose de façon plus détaillée un processus similaire.

On a deux électrons à placer sur Sc^+ , on obtient donc des états singulet et triplet de spin, en absence de couplage spin-orbite, que l'on doit coupler à un doublet de spin sur l'hydrogène. On note $|\text{T}\rangle$ un état de spin triplet sur Sc^+ , $|\text{S}\rangle$ un état de spin singulet sur Sc^+ et $|\text{D}\rangle$ un état de spin doublet sur H . En couplant deux fragments de spin S_1 et S_2 , on obtient des états de spin S tels que $|\text{S}_1 - \text{S}_2| < S < \text{S}_1 + \text{S}_2$. La dimension des sous-espaces de spin caractérisés par (S, S_z) est donné dans la table 1.1, où l'on indique de façon schématique l'expression des différents types de fonctions de spin total en fonction des états de spin $|\text{T}\rangle$ ou $|\text{S}\rangle$ sur Sc^+ et de l'état de spin $|\text{D}\rangle$ sur l'hydrogène.

On note $||\text{S}, \text{S}_z\rangle\rangle$ un ket propre de spin total de $(\text{ScH})^+$ et $|\text{S}_1, \text{S}_{z1}\rangle$ ($|\text{S}_2, \text{S}_{z2}\rangle$) un état de spin de Sc^+ (H). Nous nous intéressons aux états doublets de spin, c'est-à-dire aux deux kets $||1/2, 1/2\rangle\rangle$. Un premier doublet de spin est obtenu par le couplage d'un singulet et d'un doublet de spin ($|\text{S}\rangle \otimes |\text{D}\rangle$).

$$||1/2, 1/2\rangle\rangle = |0, 0\rangle \otimes |1/2, 1/2\rangle$$

| $S_z \backslash S$ | 1,5 | 0,5 |
|--------------------|---------------------------------|--|
| 1,5 | $ T\rangle \otimes D\rangle$ 1 | 0 |
| 0,5 | $ T\rangle \otimes D\rangle$ 1 | $ T\rangle \otimes D\rangle$ $ S\rangle \otimes D\rangle$ 2 |
| -0,5 | $ T\rangle \otimes D\rangle$ 1 | $ T\rangle \otimes D\rangle$ $ S\rangle \otimes D\rangle$ 2 |
| -1,5 | $ T\rangle \otimes D\rangle$ 1 | 0 |

TAB. 1.1: Dimension des sous-espaces propres associés à un couple S, S_z , et modes de couplage entre Sc^+ et H pouvant générer ces sous-espaces propres.

Le deuxième doublet, de type $|T\rangle \otimes |D\rangle$, ne peut pas être obtenu directement. Dans le tableau 1.1, on lit qu'il y a trois kets propres de $(ScH)^+$ caractérisés par $S_z = 1/2$: deux doublets et un quadruplet. Ces trois kets propres peuvent être exprimés dans la base

$$\{|1, 0\rangle \otimes |1/2, 1/2\rangle, |1, 1\rangle \otimes |1/2, -1/2\rangle, |0, 0\rangle \otimes |1/2, 1/2\rangle\}$$

Or, le quadruplet est défini sans ambiguïté :

$$||^{3/2, 3/2}\rangle\rangle = |1, 1\rangle \otimes |1/2, 1/2\rangle$$

En appliquant S^- à $||^{3/2, 3/2}\rangle\rangle$, on obtient la composante de $S_z = 1/2$ du quadruplet correspondant au couplage entre le **triplet sur Sc^+** et le **doublet sur H** :

$$||^{3/2, 1/2}\rangle\rangle = \sqrt{2}|1, 0\rangle \otimes |1/2, 1/2\rangle + 1/\sqrt{2}|1, 1\rangle \otimes |1/2, -1/2\rangle$$

Par orthogonalité dans la base $\{|1, 0\rangle \otimes |1/2, 1/2\rangle, |1, 1\rangle \otimes |1/2, -1/2\rangle, |0, 0\rangle \otimes |1/2, 1/2\rangle\}$, le second doublet qui nous intéresse provient du couplage entre le **triplet sur Sc^+** et le **doublet sur H** s'écrit :

$$||^{1/2, 1/2}\rangle\rangle = |1, 0\rangle \otimes |1/2, 1/2\rangle - 2|1, 1\rangle \otimes |1/2, -1/2\rangle$$

La représentation de ces deux kets propres de spin $||^{1/2, 1/2}\rangle\rangle$ en termes de déterminants peut être un peu fastidieuse. Lorsque le cation scandium présente une configuration $4s^1 3d^1$, la représentation des kets propres de spin $|T\rangle$ et $|S\rangle$ de Sc^+ n'est pas problématique et, en négligeant la normalisation, on a :

$$\begin{aligned} |S\rangle &= |\bar{s}d| - |s\bar{d}| \\ |T\rangle &= |sd| \end{aligned}$$

En notant h l'orbitale atomique de l'hydrogène, les deux kets $||1/2, 1/2 \gg$ s'écrivent donc :

$$\begin{aligned} & |\bar{s}dh| - |\bar{s}\bar{d}h| \\ & |\bar{s}dh| + |\bar{s}\bar{d}h| - 2|\bar{s}d\bar{h}| \end{aligned}$$

En revanche, lorsque le cation métallique présente une configuration électronique $3d^2$, l'expression des kets $|T\rangle$ et $|S\rangle$ est plus fastidieuse[13].

Nous avons donc automatisé la construction de ces fonctions de spin $|T\rangle$ et $|S\rangle$, et l'algorithme 1.1 correspondant est indiqué ci-dessous. Cet algorithme conduit à des fonctions propres de spin exprimées sur des orbitales atomiques complexes. On doit donc substituer les orbitales complexes p_i et d_i , où i représente le nombre quantique m_ℓ , par les expressions suivantes[14] en termes d'orbitales atomiques réelles :

$$\begin{aligned} p_- &= (p_x - ip_y)/\sqrt{2} \\ p_0 &= p_z \\ p_+ &= (-p_x - ip_y)/\sqrt{2} \\ d_{2-} &= (d_{x^2-y^2} - id_{xy})/\sqrt{2} \\ d_- &= (d_{xz} - id_{yz})/\sqrt{2} \\ d_0 &= d_{z^2} \\ d_+ &= (-d_{xz} - id_{yz})/\sqrt{2} \\ d_{2+} &= (d_{x^2-y^2} + id_{xy})/\sqrt{2} \end{aligned}$$

Algorithme 1.1 Calcul de la liste des fonctions modèles

Entrée configuration électronique \rightarrow liste des OA (complexes) occupées avec valeurs de n et ℓ associées.

Répartition des électrons dans un déterminant maximisant L_z puis S_z . *{Ce déterminant est par construction l'état électronique de L puis S maximum.}*

liste_composantes \leftarrow liste de toutes les composantes (L_z, S_z) de cet état.

pour tout $L_z = L_{z_{\max}}$ jusqu'à 0 **fait**

pour tout $S_z = S_{z_{\max}}$ jusqu'à 0 *{ou 1/2 suivant les cas}* **fait**

liste_composantes_Lz_Sz \leftarrow éléments de liste_composantes ayant le (L_z, S_z) donné

Recherche de tous les déterminants de liste_composantes_Lz_Sz

Recherche dans cette base des composantes orthogonales *{par la méthode de Schmidt}*

Application de S^+ à ces composantes jusqu'à ce qu'elles s'annulent.

Composante non nulle de $S_z(\text{comp})$ maximum \rightarrow état propre $L = L_z, S = S_z(\text{comp})$

Ajout de toutes les composante du ou des états trouvés à liste_composante

fin pour tout

fin pour tout

Expression des déterminants dans une base d'OAs réelles.

Écriture de la liste des états avec les composantes associées.

On prend ensuite la somme et la différence des composantes de L_z opposés. On note les états suivant les valeurs propres de S^2 et L^2 associées aux seuls électrons sur le Scandium. Par exemple, le 1G correspond à un état avec $S=0$ et $L=4$. Les composantes d'un même

état sont nommées en fonction de la valeur de $|L_z|$, donnant naissance à des composantes $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$. Ceci correspond à la symétrie de l'état obtenu dans le groupe $C_{\infty v}$ en présence de l'hydrogène.

L'expression des composantes des états associées aux configurations électroniques $4s^1 3d^1$ et $3d^2$ se trouve dans l'annexe A.2 (page 192).

1.3.2 Définition des OAP

Le choix des orbitales «atomiques» sur lesquelles sont bâties les fonctions modèles est essentiel, car le recouvrement entre l'espace cible et l'espace modèle est en partie déterminé par le recouvrement entre ces orbitales «atomiques» et les orbitales moléculaires issues du calcul *ab initio*. À la dissociation en $Sc^+ + H$, les orbitales atomiques peuvent être définies sans ambiguïté car ce sont celles qui résultent du calcul *ab initio*. En revanche, pour une distance Sc-H finie, plusieurs approches peuvent être adoptées pour construire des orbitales «atomiques» [15, 16]. Nous avons adopté la méthode dite des Orbitales Atomiques Polarisées (OAP) proposée par Chambaud *et al* [16], par opposition aux Orbitales Atomiques Libres (OAL) des atomes à la dissociation. Le principe consiste à définir des orbitales de type atomique mais qui tiennent compte de la polarisation inhérente à la formation de la molécule.

Un rappel des résultats obtenus par un calcul de type Valence-Bond sur la molécule de H_2 dans son état fondamental permet de comprendre la nécessité d'introduire la déformation des orbitales atomiques (OAL) pour décrire la molécule. La fonction proposée par Heitler et London [17], c'est-à-dire une fonction d'onde purement covalente bâtie sur les OAL $1s$ des atomes d'hydrogène, conduit à un puits de potentiel $De=305$ kJ/mol et une distance d'équilibre de $Re=1,64$ ua, comparés aux valeurs exactes de $De=458$ kJ/mol et $Re=1,40$ ua [18]. L'introduction des fonctions Valence-Bond de type ionique bâties sur les orbitales $1s$ ne permet pas d'améliorer significativement les résultats puisqu'ils conduisent à $De=312$ kJ/mol et $Re=1,66$ ua. Ce n'est que l'introduction de la polarisation des orbitales $1s$, c'est-à-dire dans ce contexte l'optimisation variationnelle des orbitales portées par les deux atomes d'hydrogène, qui permet une amélioration significative de l'énergie de liaison ($De=389$ kJ/mol) et de la distance d'équilibre ($Re=1,44$ ua)¹. Les meilleures performances obtenues avec des orbitales polarisées traduisent le fait que la fonction d'onde associée a un plus grand recouvrement avec la fonction d'onde exacte. On peut considérer que c'est ce qui sous-tend la construction des OAP dans notre cas.

Les OAP sont obtenues par projection des OAL sur l'espace défini par les orbitales moléculaires à chaque distance interatomique Sc-H. Pour ce faire, on définit un projecteur P somme d'un projecteur sur les orbitales moléculaires occupées φ_i et les orbitales moléculaires virtuelles f_j .

¹L'étape suivante consiste à introduire la corrélation dynamique qui contribue typiquement pour 1 eV ($\simeq 100$ kJ/mol) par paire d'électrons à l'énergie totale.

$$P = \sum_{i=1}^{N_0} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| + \sum_{j=1}^{N-N_0} |f_j\rangle\langle f_j|$$

Dans la version originale des OAP[16], le calcul *ab initio* est de type Hartree-Fock, et les OAP peuvent être considérées comme un intermédiaire de calcul pour générer des orbitales de valence antiliantes. D'autres méthodes peuvent être utilisées, notamment avec le programme Gamess[19]. Pour certaines molécules, cette procédure ou d'autres[20, 21] doivent en effet être utilisées pour définir un jeu d'orbitales de valence antiliantes (f_j) initial pour entamer la procédure d'optimisation itérative du calcul MCSCF. Dans notre cas, la situation est en quelque sorte inverse. La convergence du calcul MCSCF n'est pas problématique et le projecteur P est utilisé pour définir des OAP non-orthogonales par projection des OAL sur les orbitales moléculaires d'occupation variable issues d'un calcul MCSCF *ab initio* à chaque géométrie Sc-H.

1.3.3 Expression du hamiltonien effectif

La démarche utilisée pour bâtir le hamiltonien effectif est proche de celle proposée par Bloch[11]. On cherche ainsi à bâtir un hamiltonien modèle dans la base des n_{eff} fonctions modèles $|\Phi_k\rangle$, définies dans la sous-section précédente, afin de simuler le spectre des états propres ($E_1, |\Psi_1\rangle$) obtenu par le calcul *ab initio*. Dans la pratique, il est extrêmement difficile de définir un espace modèle adapté à toutes les géométries. Comme nous le verrons plus loin, la stabilisation des fonctions modèles de type ionique $\text{Sc}^{2+} + \text{H}^-$ est beaucoup plus grande que celle associée aux formes covalentes, de sorte qu'il faudrait inclure tous les états de $\text{Sc}^+ + \text{H}$, jusqu'à la limite d'ionisation, dans l'espace modèle pour que celui-ci puisse être adapté à toutes les géométries du système. On est donc amené à construire un hamiltonien modèle hybride qui a un caractère d'hamiltonien effectif uniquement pour les plus bas états propres du système.

a) Introduction d'un espace intrus

La difficulté associée à la construction de l'hamiltonien effectif peut être illustrée sur une sélection de l'espace des états électroniques de $(\text{ScH})^+$. Pour des raisons techniques, le programme de calcul *ab initio* Gamess[19] avec lequel ont été effectués les calculs *ab initio* ne permet pas de gérer directement le groupe de symétrie $\mathcal{C}_{\infty v}$, et l'on exploite uniquement les symétries du groupe abélien \mathcal{C}_{2v} . La sélection de la représentation irréductible A_1 de \mathcal{C}_{2v} permet ainsi de se restreindre aux états électroniques de symétrie $\Delta_{x^2-y^2}$, Σ^+ et Γ du groupe de symétrie $\mathcal{C}_{\infty v}$ de $(\text{ScH})^+$. Les énergies des états propres correspondants calculées *ab initio* sont représentées en traits pleins sur la figure 1.3. On indique également sur cette figure la valeur moyenne de l'énergie associée à chacune des fonctions modèles en pointillés.

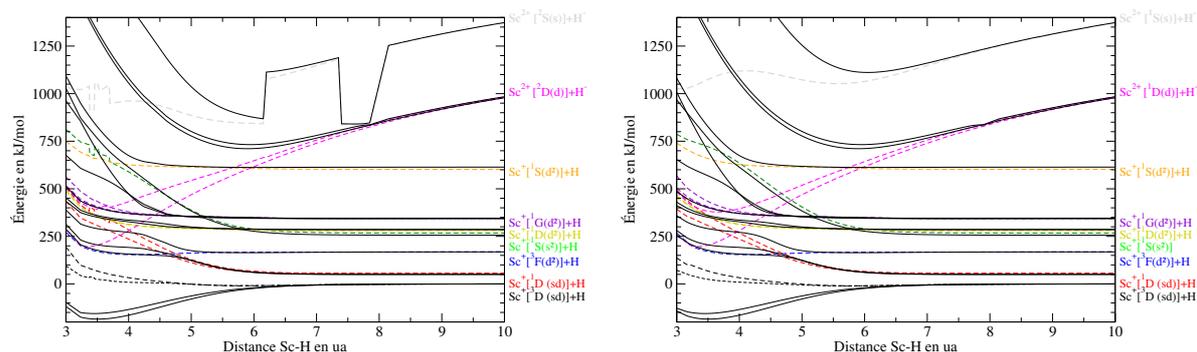


FIG. 1.3: Énergies propres des fonctions cibles (traits pleins) issues du calcul *ab initio* sélectionnées pour avoir un recouvrement maximum avec les fonctions modèles. On représente avec des pointillés l'énergie moyenne des fonctions modèles. Sur la figure de gauche, on utilise un hamiltonien effectif pour la totalité des fonctions modèles. Sur la figure de droite, la fonction modèle correspondant à la forme ionique où le Sc^{2+} est dans une configuration électronique $4s^1$ est considérée comme un «intrus».

La partie gauche de la figure 1.3 illustre la difficulté majeure pour construire notre hamiltonien effectif. En effet, notre espace modèle, de dimension n_{eff} , est plus réduit que l'espace cible. On ne prend pas en compte de nombreux états de $\text{Sc}^+ + \text{H}$ compris entre $^1\text{S}(d^2)$ et Sc^{2+} , ainsi que des états du type $\text{Sc} + \text{H}^+$. Notre méthode de construction du hamiltonien effectif, détaillée dans la sous-section suivante, impose de sélectionner les n_{eff} fonctions cibles ayant un recouvrement maximal avec notre espace modèle. Or, suivant la distance Sc-H, la fonction modèle correspondant à la forme ionique où Sc^{2+} est dans une configuration électronique $4s^1$ peut avoir une énergie proche de – voire supérieure à – celle des formes Valence-Bond qui ne sont pas dans l'espace modèle. De ce fait, on a plusieurs fonctions cibles ayant un recouvrement important avec cette fonction modèle, et suivant la distance Sc-H, ce n'est pas toujours la même qui a le recouvrement maximal. On doit noter que ces recouvrements sont faibles à ce degré d'excitation énergétique (+1 000 kJ/mol), on peut donc opter pour un traitement plus approché dans cette zone d'énergie.

Devant ces difficultés, nous avons adopté la démarche classique qui consiste à subdiviser l'espace des états électroniques en deux. La procédure de type hamiltonien effectif n'est appliquée qu'au premier sous-espace, de dimension n_{rac} , correspondant aux états propres les plus importants pour la modélisation de $[\text{Sc}, \text{H}, \text{H}]^+$, à savoir les états de plus basse énergie de $(\text{ScH})^+$. Dans la pratique, on vérifie bien que le recouvrement de ce sous-espace modèle avec l'espace cible reste important tout au long de la coordonnée de réaction. Le deuxième sous-espace, de dimension $n_{\text{eff}} - n_{\text{rac}}$, correspond aux fonctions modèles qui ont un recouvrement plus faible – et surtout variable en fonction de la distance Sc-H – avec l'espace cible. Dans la littérature[22], on parle d'états intrus pour signifier la difficulté de représenter la seconde partie de l'espace cible.

Dans la pratique, le premier sous-espace est constitué des fonctions modèles qui prédominent dans le fondamental et les premiers états excités; et le deuxième sous-espace,

qualifié d'espace intrus, est associé aux autres états excités de plus haute énergie. Le projecteur sur l'espace modèle, \widehat{P}_{mod} , est ainsi exprimé comme une somme des deux contributions orthogonales. D'une part $\widehat{P}_{\text{mod}}^{\text{sél}}$, projecteur sur les fonctions modèles du premier groupe et d'autre part $\widehat{Q}_{\text{mod}}^{\text{sél}}$, projecteur sur les fonctions modèles du second groupe :

$$\widehat{P}_{\text{mod}} = \widehat{P}_{\text{mod}}^{\text{sél}} \oplus \widehat{Q}_{\text{mod}}^{\text{sél}}$$

La partition de l'espace modèle s'effectuant par essais successifs, il s'est avéré que les essais de transférabilité sur le système $[\text{Sc}, \text{H}, \text{H}]^+$ ont été déterminants pour opérer notre choix. Comme le suggère la figure 1.3, le système $(\text{ScH})^+$ dans son état fondamental est dominé par les formes Valence-Bond où le Sc^+ est dans une configuration $4s^1 3d^1$. La dimension n_{rac} du premier sous-espace modèle est donc ajustée de manière à inclure toutes les fonctions modèles où le Sc^+ est dans une configuration électronique $^3\text{D}(4s^1 3d^1)$ ou $^1\text{D}(4s^1 3d^1)$. On applique une procédure de type hamiltonien effectif. Il est important de noter que l'orthogonalité des projecteurs sur les deux sous-espaces modèles assure que la diagonalisation du hamiltonien modèle redonne bien les premières énergies propres du calcul *ab initio*, c'est-à-dire celles associées au sous-espace de dimension n_{rac} .

Le deuxième sous-espace est construit de sorte à être l'orthogonal du premier sous-espace. Dans cet espace intrus, on ne calcule pas un hamiltonien effectif au sens propre du terme, mais on cherche uniquement la valeur du hamiltonien total sur les vecteurs de l'espace intrus. On peut remarquer que la diagonalisation de cet hamiltonien ne redonne pas exactement l'énergie de ces états excités du calcul *ab initio*, mais ce n'est pas gênant étant donné que l'énergie des états excités ne nous intéresse pas et qu'elle est, de toutes façons, mal calculée dans le calcul *ab initio*. Le hamiltonien effectif total \widehat{H}_{eff} est la somme de ces deux hamiltoniens :

$$\widehat{H}_{\text{eff}} = \widehat{H}_{\text{p}} + \widehat{Q}_{\text{mod}}^{\text{sél}} \widehat{H} \widehat{Q}_{\text{mod}}^{\text{sél}}$$

b) Traitement du premier sous-espace de dimension n_{rac}

On commence par choisir les n_{rac} fonctions modèles les plus représentatives du système. Ce choix n'est pas unique : il représente l'idée que l'on se fait des liaisons chimiques $\text{Sc}^+ - \text{H}$ dans $(\text{ScH})^+$ et ScH_2^+ . On définit $\widehat{P}_{\text{mod}}^{\text{sél}}$ comme le projecteur sur ces fonctions modèles. On sélectionne les n_{rac} fonctions du calcul *ab initio* les plus basses en énergie ayant un recouvrement important avec les fonctions modèles. Ces fonctions propres constituent le nouvel espace cible. On cherche à construire un hamiltonien effectif qui redonne par diagonalisation les énergies associées aux fonctions cibles et dont les fonctions propres appartiennent à l'espace modèle tout en ressemblant le plus possible aux fonctions cibles.

La première étape consiste à construire les fonctions propres du hamiltonien effectif. Pour ce faire, on projette ces n_{rac} fonctions cibles dans l'espace modèle. On obtient ainsi un ensemble de fonctions représentant les fonctions cibles dans l'espace modèle :

$$\{ |P_{\text{mod}}^{\text{sél}} \Psi_m \rangle, m = 1, n_{\text{rac}} \}$$

Ces vecteurs projetés ne sont *a priori* pas orthogonaux entre eux. On cherche donc le jeu de fonctions orthonormées $|\tilde{\Psi}_m\rangle$ le plus proches possible des $|\mathbf{P}_{\text{mod}}^{\text{sél}}\Psi_m\rangle$. Pour ce faire, on effectue la méthode d'orthonormalisation de Landshoff et Lödwin[23], dont il a été montré qu'elle donne le jeu de vecteur orthogonaux le plus proche possible du jeu de vecteur initial[24]. Les fonctions $\tilde{\Psi}_m$ ainsi obtenues sont donc les fonctions de l'espace modèle les plus proches possibles des fonctions cibles.

La deuxième étape consiste à attribuer à chaque fonction propre $|\tilde{\Psi}_m\rangle$ l'énergie de la fonction cible correspondante E_m . Le hamiltonien effectif s'écrit ainsi :

$$\hat{H}_p = \sum_{m=1}^{n_{\text{rac}}} |\tilde{\Psi}_m\rangle E_m \langle \tilde{\Psi}_m|$$

Les $|\tilde{\Psi}_m\rangle$ formant une base orthonormée de l'espace modèle, la diagonalisation de H_p exprimé dans la base des fonctions modèle redonne bien les valeurs propres recherchées.

En pratique, on cherche à avoir l'espace modèle le plus grand possible sans avoir d'oscillation. Dans le cas des fonctions modèles de symétrie A_1 , on prend l'ensemble des fonctions modèles correspondant à un Sc⁺ dans une configuration électronique $4s^1 3d^1$ ou $3d^2$, ainsi que la première fonction modèle ionique correspondant à Sc²⁺H⁻ lorsque Sc²⁺ est dans une configuration électronique $3d^1$. Par contre, la deuxième fonction modèle ionique où Sc²⁺ est dans une configuration électronique $4s^1$ dont l'énergie est 350 kJ/mol au dessus de la première doit être exclue pour éviter les oscillations. On peut traiter cette fonction modèle comme un intrus.

c) Traitement du deuxième sous-espace de dimension $n_{\text{eff}} - n_{\text{rac}}$

Afin de traiter de manière approchée les fonctions modèles de l'espace intrus, on peut calculer H_{restr} la «restriction» du hamiltonien total sur l'espace des intrus (associé au projecteur $\hat{Q}_{\text{mod}}^{\text{sél}}$), c'est-à-dire chercher la représentation du hamiltonien total dans l'espace des fonctions modèles de type intrus. Ainsi, si on note $\Phi_i^{\text{sél}}$ les fonctions modèles de type intrus, les éléments de matrice du hamiltonien «restreint» H_{restr} se calculent comme :

$$\langle \Phi_i^{\text{sél}} | H_{\text{restr}} | \Phi_j^{\text{sél}} \rangle = \sum_{l=1}^{n_{\text{eff}}} \langle \Phi_i^{\text{sél}} | \Psi_l \rangle E_l \langle \Psi_l | \Phi_j^{\text{sél}} \rangle$$

Le hamiltonien «restreint» peut aussi s'exprimer comme ci-dessous, où \hat{H} est le hamiltonien électronique total :

$$\hat{H}_{\text{restr}} = \hat{Q}_{\text{mod}}^{\text{sél}} \hat{H} \hat{Q}_{\text{mod}}^{\text{sél}}$$

Les projecteurs $\hat{P}_{\text{mod}}^{\text{sél}}$ et $\hat{Q}_{\text{mod}}^{\text{sél}}$ étant orthogonaux, la diagonalisation du hamiltonien effectif total $\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{H}_p + \hat{H}_{\text{restr}}$ redonne bien les n_{rac} premières valeurs propres du calcul *ab initio*, c'est-à-dire celles associées à la partie de l'espace modèle qui nous intéresse et qui est traitée *via* le formalisme des hamiltoniens effectifs.

1.4 Applications du hamiltonien effectif

1.4.1 Potentiels modèles obtenus pour $(\text{ScH})^+$

On cherche maintenant à comparer l'énergie moyenne des fonctions modèles $\langle \Phi_i | H | \Phi_i \rangle$ aux résultats du calcul *ab initio* et à utiliser ces résultats pour interpréter la liaison $(\text{ScH})^+$.

Notre espace modèle décrit dans l'annexe A.2 (page 192) est constitué de 42 fonctions modèles, correspondant à des configurations électroniques de Sc^+ ($4s^2$, $4s^1 3d^1$ ou $3d^2$) et Sc^{2+} ($4s^1$ ou $3d^1$). Étant donné le nombre important de fonctions modèles, on les regroupe par symétrie. On cherche à comparer l'énergie des fonctions modèles à celle des fonctions cibles. Les calculs *ab initio* ont été réalisés avec Gamess[19], logiciel qui ne permet pas d'effectuer directement des calculs dans le groupe de symétrie $\mathcal{C}_{\infty v}$. De ce fait on se restreint au groupe abélien \mathcal{C}_{2v} . On prend comme exemple le cas des fonctions de symétrie A_2 , ce qui correspond en symétrie $\mathcal{C}_{\infty v}$ aux états de symétrie Δ_{xy} , Σ^- et Γ . On représente sur la figure 1.4 l'énergie moyenne des fonctions modèles $\langle \Phi_i | H | \Phi_i \rangle$ et les valeurs propres du calcul *ab initio* en symétrie A_2 .

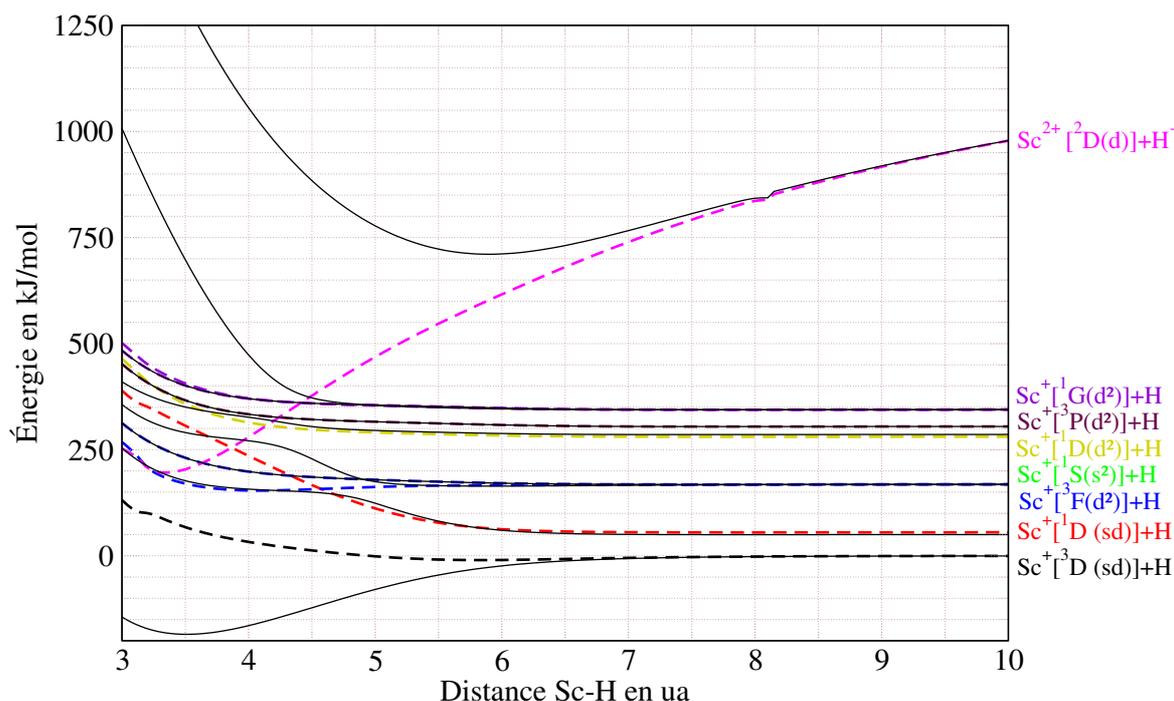


FIG. 1.4: Énergies en kJ/mol des fonctions cibles de symétrie A_2 issues du calcul *ab initio* (traits pleins) et énergies moyennes des fonctions modèles (tirets). On identifie à la droite des courbes chacune des fonctions modèles avec l'état électronique du scandium correspondant.

À la dissociation en $\text{Sc}^+ + H^-$, on constate sur la figure 1.4 que les fonctions modèles et les fonctions cibles ont la même énergie. Ceci était attendu dans la mesure où les fonctions modèles ont été bâties pour représenter $\text{Sc}^+ + H^-$ à la dissociation.

Intéressons-nous d'abord à la fonction modèle la plus basse en énergie. Elle correspond à un Sc⁺ ³D(sd) couplé en doublet de spin avec un atome d'hydrogène. Comme elle est de symétrie A₂, elle s'écrit :

$$\Phi_{3D(sd)} = 2|sd_{xy}\bar{h}| - |\bar{sd}_{xy}h| - |\bar{sd}_{xy}\bar{h}|$$

Sur la figure 1.4, on constate que cette fonction modèle est quasiment non liante. Son énergie reste presque constante quand on rapproche les deux atomes, sauf aux très courtes distances, où des effets répulsifs entre les deux atomes apparaissent. La fonction modèle correspondant à un état électronique ¹D(4s¹3d¹) conduit pour sa part à des interactions antiliantes. On peut donc être surpris par l'absence totale de caractère liant des deux fonctions modèles qui correspondent à des configurations électroniques 4s¹3d¹ sur le scandium, alors que l'on avait écrit plus haut que la liaison était principalement fondée sur les interactions entre l'orbitale 4s du scandium et l'orbitale 1s de l'hydrogène.

En fait, cet aspect non liant est une conséquence de notre choix de fonctions modèles correspondant à un couplage asymptotique. En effet, comme expliqué précédemment, la liaison entre le scandium et l'hydrogène est due à l'interaction liante entre l'orbitale 4s du Sc⁺ et l'orbitale 1s de l'hydrogène. L'orbitale 3d_{xy} du scandium a un recouvrement nul par symétrie avec l'orbitale 1s de l'hydrogène. La fonction Valence-Bond de symétrie ²Δ_{xy} qui correspond à la liaison (ScH)⁺ s'écrirait donc :

$$\Phi_{1(sd)} = |\bar{sd}_{xy}h| - |sd_{xy}\bar{h}|$$

De même, la fonction Valence-Bond correspondant à l'interaction antiliante s'écrirait :

$$\Phi_{al(sd)} = 2|\bar{sd}_{xy}\bar{h}| - |\bar{sd}_{xy}h| - |sd_{xy}\bar{h}|$$

Ces deux fonctions Valence-Bond définissent un couplage qualifié de moléculaire. La fonction modèle $\Phi_{3D(sd)}$ correspondant au couplage asymptotique est une combinaison linéaire de ces deux fonctions modèles Valence-Bond.

$$\Phi_{3D(sd)} = -\frac{3}{2}\Phi_{1(sd)} - \frac{1}{2}\Phi_{al(sd)}$$

Dans la mesure où une des fonctions est liante et l'autre antiliante, il est tout à fait compréhensible que la fonction modèle asymptotique soit non-liante. On peut mettre en évidence ce comportement en remplaçant les fonctions modèles correspondant aux configurations électroniques 4s¹3d¹ de Sc⁺ par les fonctions Valence-Bond liantes et antiliantes.

Sur la figure 1.5, on représente en traits plein les valeurs propres issues du calcul *ab initio* et avec des tirets l'énergie moyenne des fonctions modèles, en prenant pour les deux fonctions modèles où le Sc⁺ est dans une configuration 4s¹3d¹ les fonctions Valence-Bond liantes et antiliantes précédemment décrites. On constate sur cette figure que la fonction Valence-Bond correspondant à l'interaction liante entre l'orbitale atomique 4s du scandium et l'orbitale atomique 1s de l'hydrogène ne fait apparaître qu'une très faible stabilisation en énergie, de l'ordre de 33 kJ/mol, alors que la liaison (Sc - H)⁺ engendre une stabilisation de l'ordre de 185 kJ/mol. De plus, le minimum énergétique est atteint pour une distance

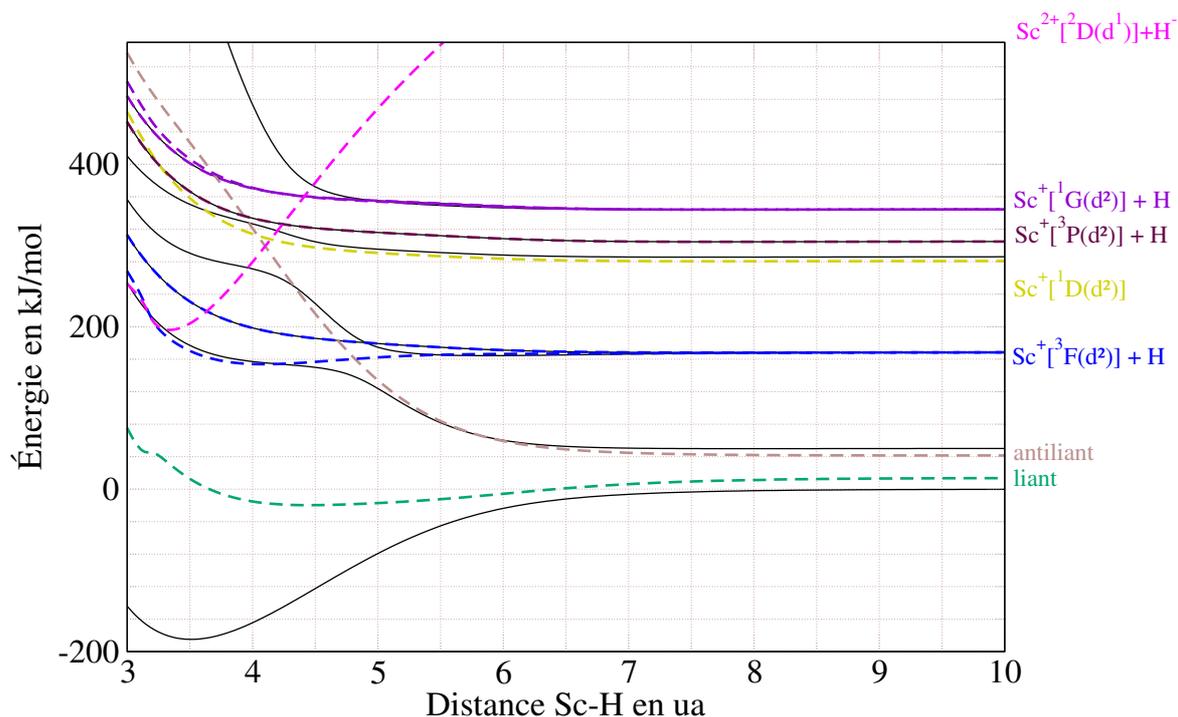


FIG. 1.5: Énergies moyennes des fonctions cibles (traits pleins) et des fonctions modèles (tirets). Pour les fonctions modèles correspondant à des configurations électroniques $4s^13d^1$ sur Sc^+ , on remplace les fonctions modèles asymptotiques par les fonctions Valence-Bond liantes et antiliantes.

Sc-H de l'ordre de 4,46 ua, nettement plus longue que la distance d'équilibre donnée par le calcul *ab initio* de 3,51 ua.

On en déduit que la liaison dans le $^2\Delta$ de $(ScH)^+$ est aussi due aux autres fonctions modèles par l'intermédiaire des termes hors diagonaux du hamiltonien effectif. Les deux autres fonctions modèles qui interviennent sont la fonction modèle où le Sc^+ est dans une configuration électronique $3d^2(^3F)$ et la fonction modèle ionique où le Sc^{2+} est dans une configuration électronique $^2D(3d_{xy})$. La fonction modèle correspondant à un état électronique 3F est faiblement liante (15 kJ/mol). Son minimum énergétique est atteint pour une distance Sc-H plus courte (4,10 ua) que la fonction modèle liante $4s^13d^1$ (4,46 ua). En effet, pour cette fonction modèle, c'est l'interaction entre les orbitales $3d_{z^2}$ du Sc^+ et $1s$ de l'hydrogène qui donne le caractère liant ou antiliant. Or les orbitales $3d$ sont moins diffuses que les orbitales $4s$, car leur nombre quantique n est plus faible.

Comme on peut le constater, les fonctions modèles covalentes ne sont que très peu stabilisées en énergie lorsqu'on lie les deux atomes. En revanche, la fonction modèle ionique est très stabilisée du fait de l'interaction électrostatique entre Sc^{2+} et H^- . Ainsi, même si à la dissociation les états correspondant $Sc^{2+} + H^-$ sont 1 000 kJ/mol au-dessus des états $Sc^+[^3d(sd)] + H^-$, on observe un croisement à courte distance entre la fonction modèle ionique et la fonction modèle correspondant à un Sc^+ dans une configuration élec-

tronique ${}^3F(3d^2)$. L'énergie de la fonction modèle ionique pour sa part est minimale pour une distance Sc-H nettement plus courte (3,34 ua) que dans le cas des fonctions modèles covalentes.

L'utilisation du hamiltonien effectif permet d'étudier plus précisément pour une fonction propre issue du calcul *ab initio* donné l'importance de chacune des fonctions modèles. Pour ce faire, on calcule le poids tel que défini par la formule de Coulson et Chirgwin[25]. À la distance d'équilibre, on trouve un poids de 43% pour les deux fonctions modèles où le Sc⁺ est dans une configuration électronique $4s^13d^1$, de 13% pour la fonction modèle où le Sc⁺ est dans une configuration électronique ${}^3F(4s^13d^1)$ et de 42% pour la fonction modèle ionique. On constate donc que, même si la fonction modèle ionique reste plus haute en énergie, la liaison est due pour moitié aux interactions électrostatiques entre Sc²⁺ et H⁻ et pour moitié à l'interaction entre l'orbitale 4s de Sc⁺ et l'orbitale 1s de H. De ce fait, l'essentiel de l'énergie de la liaison (ScH)⁺ provient de la résonance entre les formes ioniques et covalentes, telle que définie par Shaik *et al* [26]. Comme on l'a indiqué plus haut, la distance d'équilibre du fondamental ${}^2\Delta$ de (ScH)⁺ vaut 3,51 ua. La fonction modèle covalente correspondant à l'interaction liante entre l'orbitale atomique 4s du Sc⁺ et l'orbitale atomique 1s de l'hydrogène admet un minimum énergétique pour une distance Sc-H nettement plus longue (4,46 ua). La fonction modèle ionique admet quant à elle son minimum pour une distance Sc-H plus courte (3,34 ua). Comme on peut ainsi le constater, la distance d'équilibre du fondamental *ab initio* est bien un intermédiaire entre la distance d'équilibre des formes covalentes et celle des formes ioniques.

La résonance entre les différentes formes se fait par l'intermédiaire de termes de couplage : $\langle \Phi_i | H_{\text{eff}} | \Phi_j \rangle$. Si l'on se restreint aux 9 fonctions modèles de symétrie A₂, il y a *a priori* $9 \times 8/2 = 36$ termes de couplage. Même si une proportion importante de ces termes sont nuls, ils sont encore trop nombreux pour pouvoir être représentés sur une même figure. On se restreint donc aux seuls termes de couplage qui interviennent dans le fondamental ${}^2\Delta_{xy}$, c'est-à-dire les couplages entre les fonctions modèles où le scandium est dans une configuration électronique ${}^3D(4s^13d^1)$, ${}^1D(4s^13d^1)$, ${}^3F(3d^2)$ ou ${}^2D(3d^1)$. On représente l'évolution de ces termes de couplage en fonction de la distance sur la figure 1.6. L'ampleur des termes de couplage sur cette figure n'est pas surprenante. Elle est due au choix d'une base non orthogonale avec des recouvrements entre fonctions modèles qui peuvent atteindre 50% autour de la distance d'équilibre.

On n'a pas représenté l'énergie moyenne des fonctions modèles dans les autres symétries (A₁, B₁ et B₂). En effet, les hamiltoniens effectifs correspondant sont calculés de la même manière, et on obtient des résultats similaires. En définitive, l'usage d'un hamiltonien effectif est un bon outil pour analyser l'influence des différentes formes Valence-Bond dans une liaison chimique.

1.4.2 Prise en compte de la corrélation dynamique

Mais l'usage d'un hamiltonien effectif ne se limite pas à la seule analyse du poids des différentes formes Valence-Bond dans une molécule ou un ion. Il peut aussi servir à améliorer les résultats du calcul *ab initio*. En effet, le calcul *ab initio*, tel qu'il a été effectué,

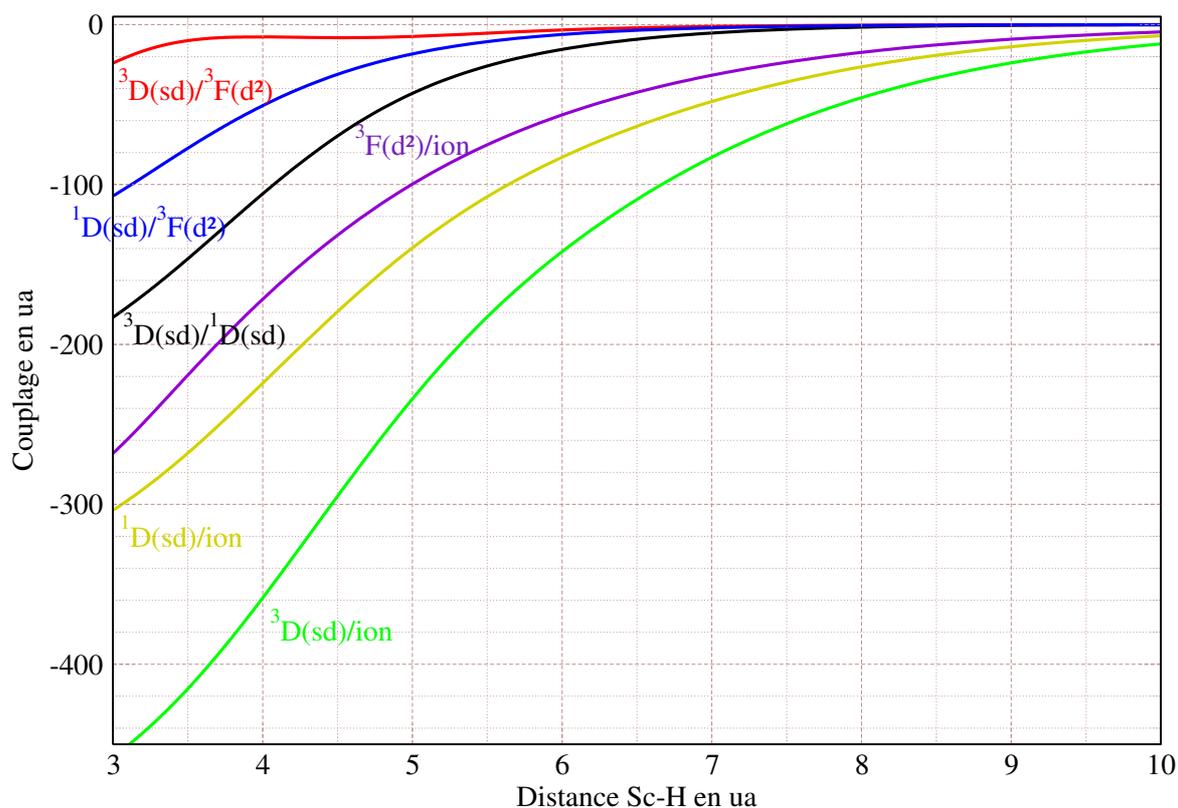


FIG. 1.6: Évolution des termes de couplage $\langle \Phi_i | H_{\text{eff}} | \Phi_j \rangle$ en ua en fonction de la distance Sc-H en ua.

ne prend pas en compte la corrélation dynamique. De plus, l'optimisation a été réalisée en prenant en compte seulement les états où le scandium est majoritairement dans une configuration électronique $4s^1 3d^1$. Par conséquent, comme on peut le voir dans la table 1.2, si l'on se place à la dissociation $\text{Sc}^+ + \text{H}$, l'écart entre les différents états électroniques du Sc^+ donné par le calcul *ab initio* est très différent des valeurs expérimentales[27].

| | unité | ^3D ($s^1 d^1$) | ^1D ($s^1 d^1$) | ^3F (d^2) | ^1D (d^2) | ^1S (s^2) | ^3P (d^2) | ^1G (d^2) |
|----------------------------|---------|----------------------------|----------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Expérience | 0,01 ua | 0 | 1,109 | 2,189 | 4,939 | 5,299 | 5,478 | 6,450 |
| | kJ/mol | 0 | 29,14 | 57,46 | 129,6 | 139,1 | 143,8 | 169,3 |
| Calcul <i>ab initio</i> | 0,01 ua | 0 | 1,913 | 6,420 | 10,90 | 9,758 | 11,62 | 13,13 |
| | kJ/mol | 0 | 50,22 | 168,6 | 286,2 | 256,2 | 305,0 | 344,7 |

TAB. 1.2: Écart énergétique entre les différents états du Sc^+ . Comparaison entre les valeurs expérimentales[27] et les valeurs *ab initio* au niveau CAS de valence.

Or la corrélation dynamique dans $(\text{ScH})^+$ est essentiellement due à la paire d'électrons localisés sur Sc^+ . Dans le calcul *ab initio*, le poids des différentes formes Valence-Bond

dépend de la distance Sc-H. Il est donc difficile de tenir compte de la corrélation dynamique sur les électrons du scandium. Dans les fonctions modèles en revanche, les électrons du scandium sont toujours dans la même configuration électronique. De ce fait, la corrélation dynamique se traduit par un décalage indépendant de la distance Sc-H sur l'énergie des fonctions modèles. Ainsi, pour prendre en compte cette corrélation dynamique, on applique des décalages constants sur la diagonale du hamiltonien effectif. Ces décalages sont choisis de sorte à reproduire à la dissociation l'écart expérimental entre les états électroniques du Sc⁺. Comme indiqué plus haut, du fait d'un choix de fonctions modèles « asymptotiques », l'énergie des fonctions modèles à la dissociation correspond aux énergies propres du calcul *ab initio*. On obtient donc les décalages par une simple soustraction.

Afin d'étudier la validité de cette approche, on compare dans la table 1.3 les résultats de notre calcul *ab initio* avant et après correction à un calcul plus précis de la littérature qui prend en compte la corrélation dynamique en rajoutant l'ensemble des simples et doubles excitations[28]. Pour chaque symétrie, on effectue la comparaison sur 3 grandeurs caractéristiques du fondamental : la distance d'équilibre r_e , l'énergie de liaison D_e et le nombre d'onde ω_e associé à l'élongation de la liaison Sc-H.

| Symétrie | Grandeur | Calcul <i>ab initio</i> | Calcul <i>ab initio</i> corrigé | Calcul de référence |
|----------------------------------|--------------------------------|-------------------------|---------------------------------|---------------------|
| A ₂ (Δ_{xy}) | r_e (ua) | 3,51 | 3,47 | 3,44 |
| | D_e (kJ/mol) | 185 | 199 | 230 |
| | ω_e (cm ⁻¹) | 1 412 | 1 420 | 1 595 |
| B ₂ (Π_y) | r_e (ua) | 3,52 | 3,46 | 3,43 |
| | D_e (kJ/mol) | 161 | 175 | 209 |
| | ω_e (cm ⁻¹) | 1 369 | 1 454 | 1 560 |

TAB. 1.3: Comparaison entre le calcul *ab initio* au niveau CAS de valence, le calcul *ab initio* corrigé qui correspond aux valeurs propres du hamiltonien effectif auquel on applique des décalages indépendants de la distance Sc-H choisis de manière à obtenir les bonnes énergies à la dissociation en Sc⁺ + H⁺ et un calcul de référence prenant en compte la corrélation dynamique[28].

L'absence de prise en compte de la corrélation dynamique se traduit par deux défauts principaux dans notre calcul *ab initio*. D'une part, on trouve des énergies de liaison D_e trop faibles de l'ordre 45 kJ/mol. D'autre part, on trouve des distances d'équilibre r_e un peu trop longues. Notre correction sur l'énergie des fonctions modèles nous permet de récupérer un tiers de la différence sur l'énergie de liaison et la moitié de la différence sur la distance d'équilibre. Les résultats sont moins bons sur le nombre d'onde, mais la correction améliore néanmoins le résultat. En définitive, même si on ne parvient pas à récupérer la totalité de la corrélation dynamique, on constate que l'ajustement par des décalages indépendants de la distance Sc-H sur l'énergie moyenne des fonctions modèles, choisis afin de reproduire l'énergie de Sc⁺ + H⁺, permet d'améliorer nettement les résultats.

1.5 Conclusion

Comme on a pu le voir, l'utilisation du formalisme du hamiltonien effectif a plusieurs avantages. D'une part, elle apporte des informations précieuses pour l'analyse de la liaison chimique. Elle permet notamment de connaître les poids relatifs des formes ioniques et covalentes, ainsi que l'importance des différentes formes Valence-Bond que l'on peut utiliser pour décrire la liaison. D'autre part, l'utilisation d'un hamiltonien effectif permet d'ajuster les énergies relatives des différents états électroniques du centre métallique sur les valeurs expérimentales. Ainsi, on arrive à récupérer une partie importante de la corrélation dynamique sans avoir à effectuer des calculs de chimie quantique d'un haut niveau.

Enfin, on va pouvoir utiliser ce hamiltonien effectif à deux corps pour traiter des problèmes à plusieurs corps, en particulier pour modéliser l'insertion d'un métal dans une liaison covalente (chapitre 2 et 3) et l'effet du champ de ligand sur la formation de liaisons covalentes lors de l'insertion de Sc^+ dans H_2 (chapitre 4).

Chapitre 2

Hamiltonien effectif pour la réactivité

Sommaire

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | Surfaces ab-initio | 40 |
| 2.2 | Modélisation à partir de H_2 | 44 |
| 2.3 | Résultats de la modélisation | 47 |
| 2.4 | Termes correctifs | 51 |
| 2.5 | Amélioration du potentiel à deux corps | 56 |
| 2.6 | Conclusion | 57 |

Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'illustrer notre méthode pour décrire la rupture et la formation de liaisons covalentes en utilisant un hamiltonien effectif dont les éléments de matrice dérivent de potentiels à deux corps. Notre motivation est de décrire l'insertion d'un métal (Sc^+) dans une liaison covalente (H-H), quatre électrons étant impliqués dans le processus, à partir de potentiels à deux corps associés à $Sc^+ - H$ et à H-H.

Nous considérons dans ce chapitre le cas plus simple d'une réaction de substitution radicalaire où seulement trois électrons de valence sont impliqués. L'exemple du prototype $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ permettra d'illustrer de façon simple la construction du hamiltonien effectif à partir des potentiels à deux corps. Il permettra aussi de tester une méthode simple pour prendre en compte les effets à trois corps et, plusieurs zones de la surface de potentiel ayant été considérées pour cela.

2.1 Surfaces ab-initio

2.1.1 Topologie des systèmes X_3 ($X=H$, alcalins, métal noble)

Le système H_3 et les trimères d'alcalins isoélectroniques ont beaucoup été étudiés[29]. On peut également considérer que les trimères de métaux nobles sont isoélectroniques à H_3 , la couche d^{10} des métaux nobles étant très stable. La topologie de la surface de potentiel de l'état électronique fondamental de ces systèmes peut être présentée à partir de la figure 2.1.

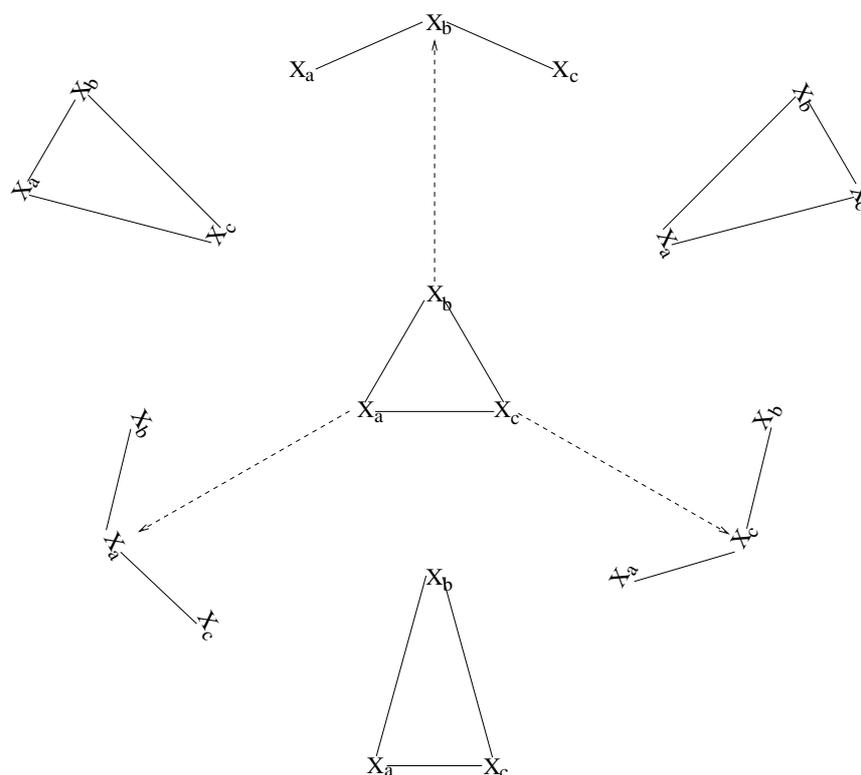


FIG. 2.1: Topologie du système à trois électrons sur trois centres.

Au centre de cette figure, on observe une structure de type triangle équilatéral qui présente deux fréquences imaginaires quel que soit le système. En effet, dans l'état électronique fondamental, on a une instabilité de type Jahn Teller du premier ordre puisqu'une orbitale dégénérée est simplement occupée. Les deux dimensions de la figure 2.1 correspondent aux deux modes normaux dégénérés associés à la fréquence imaginaire dégénérée. Ces deux déformations correspondent à des déformations angulaires $H - H - H$. On représente sur la figure 2.1 trois couples équivalents de géométries C_{2v} correspondant à un triangle aigu et un triangle obtus qui, dans le cas limite, est un linéaire. Selon le système, les triangles obtus sont des états de transition et les aigus des minima ou l'inverse. Par exemple, dans le

cas de Li_3 [30], le minimum est un triangle isocèle avec un angle de l'ordre de 71° , qualifié d'obtus dans la littérature (+de 60°).

Le cas de H_3 est un peu particulier puisque le trimère H_3 est défavorisé par rapport à $\text{H} + \text{H}_2$. Ainsi, le seul minimum sur la surface de potentiel correspond à $\text{H} + \text{H}_2$ (que l'on peut considérer comme un triangle aigu infiniment étiré) et l'état de transition correspond à H_3 linéaire en symétrie $\mathcal{D}_{\infty h}$ (que l'on peut considérer comme un triangle obtus avec un angle de 180°).

Dans ce qui suit, nous évaluons les performances de notre modèle en considérant deux contraintes sur la surface de potentiel de H_3 . Nous considérons l'approche linéaire ($\mathcal{C}_{\infty v}$) ainsi que l'approche perpendiculaire (\mathcal{C}_{2v}). Des surfaces de potentiel de référence pour notre modèle ont été calculées au niveau CASSCF de valence (3 électrons/3 orbitales) en utilisant une base triple zeta polarisée[31].

2.1.2 Potentiel *ab initio* de référence pour les termes à deux corps

Notre objectif est d'explorer la surface de potentiel associée à H_3 avec un hamiltonien effectif bâti à partir de contributions à deux corps, c'est à dire $\text{H}_a - \text{H}_b$, $\text{H}_b - \text{H}_c$ et $\text{H}_a - \text{H}_c$. On a choisi de se restreindre aux seules contributions des formes covalentes (un électron sur chacun des deux hydrogènes couplés en singulet ou en triplet). Les contributions ioniques sont toutefois prises en compte, implicitement, dans les potentiels à deux corps. Ainsi, on attribue comme énergie au singulet covalent de $\text{H}_a - \text{H}_b$ l'énergie du singulet fondamental de H_2 , qui présente pourtant un certain pourcentage ionique.

On peut justifier notre choix à partir de calculs déjà effectués. Le profil réactionnel de $\text{H} + \text{H}_2$ sous contrainte linéaire a été calculé par une approche Valence Bond[29] et il s'avère que les composantes ioniques ont une contribution faible. Le coefficient associé à la forme covalente est de 0,365 contre 0,129 et 0,106 pour les deux formes ioniques importantes. Il en est de même sur le potentiel singulet de H_2 (0,761 pour la forme covalente contre 0,142 pour la forme ionique).

Il apparaît donc légitime de restreindre la représentation de notre espace aux formes covalentes. Pour ce faire, nous avons bâti un hamiltonien effectif de H_2 dans la base des deux fonctions (singulet $|\bar{a}\bar{b}| - |\bar{a}b|$ et triplet $|\bar{a}\bar{b}| + |\bar{a}b|$) à partir d'un calcul *ab initio* au niveau CASSCF de valence dans la base triple-zeta polarisée.

À ce niveau de calcul, le singulet de spin admet une distance d'équilibre de $r_e = 1,43$ ua, avec une énergie de dissociation de $D_e = 397,8$ kJ/mol. La distance d'équilibre est comparable à la valeur expérimentale de 1,401 ua[32]. Si on compare avec les calculs nettement plus précis de Liu[33] ($r_e = 1,40$ ua, $D_e = 456,1$ kJ/mol), on constate que l'on surévalue un peu la distance d'équilibre et que l'on sous-évalue fortement (plus de 50 kJ/mol) l'énergie de dissociation de H_2 .

Sur la figure 2.2, on trace l'énergie des fondamentaux singulets et triplets de H_2 comparés au calcul de référence[18].

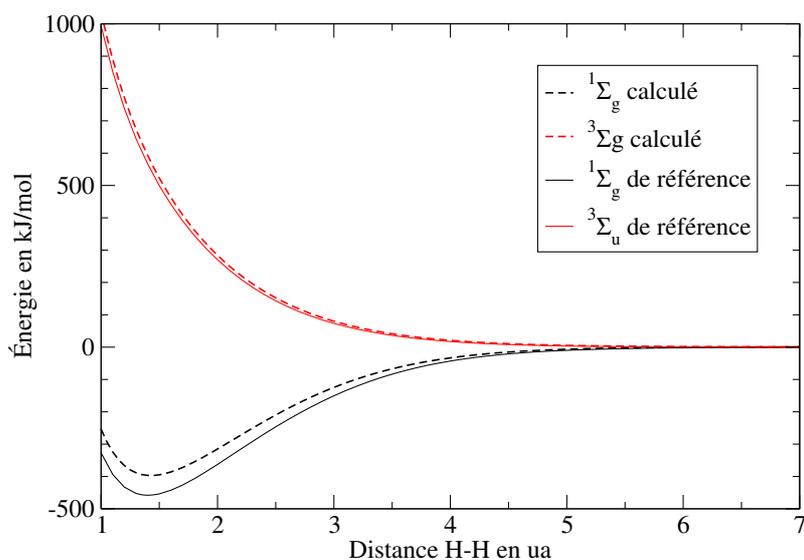


FIG. 2.2: Énergie des fondamentaux $^1\Sigma_g$ et $^3\Sigma_u$ de H_2 en fonction de la distance H-H. On représente en traits pleins le calcul de référence de Kolos et Wolniewicz[18] et en pointillés notre calcul dans une base triple-zeta polarisée.

Comme on peut le lire sur la figure 2.2, la différence singulet/triplet à la distance d'équilibre est de 942 kJ/mol. Elle est, assez nettement, plus petite que celle trouvée par Kolos et Wolniewicz[18] : 1 024 kJ/mol. La différence vient de l'absence de la corrélation dynamique dans le singulet, alors qu'il n'y a pas de corrélation dans le triplet. De ce fait, le singulet est trop haut en énergie alors que le triplet est correctement positionné. De plus, le manque de corrélation a aussi donné une distance d'équilibre H-H trop longue. Or, autour de la distance d'équilibre, l'énergie du triplet croît très vite quand on rapproche les deux atomes (environ 30 kJ/mol lorsque l'on se rapproche de 0,05 ua), alors que l'énergie du singulet ne varie pas.

2.1.3 Calculs sur H_3

a) Géométries linéaires

On considère la réaction de substitution radicalaire $H_a + H_b - H_c \rightarrow H_a - H_b + H_c$ restreinte aux géométries linéaires (système $C_{\infty v}$). Sur la figure 2.3, on a tracé la surface de potentiel associée à cette réaction.

Sur la figure 2.3, on distingue deux vallées symétriques correspondant à $H + H_2$. La distance d'équilibre de H_2 est de 1,43 ua. On utilise l'état $H + H_2$ comme référence d'énergie. On distingue sur la figure 2.3 un état de transition correspondant à une géométrie de symétrie $D_{\infty h}$. La distance H-H correspondante est de 1,80 ua, et la barrière d'activation est de 53 kJ/mol. Dans la littérature[29], un calcul Valence-Bond avec une base compa-

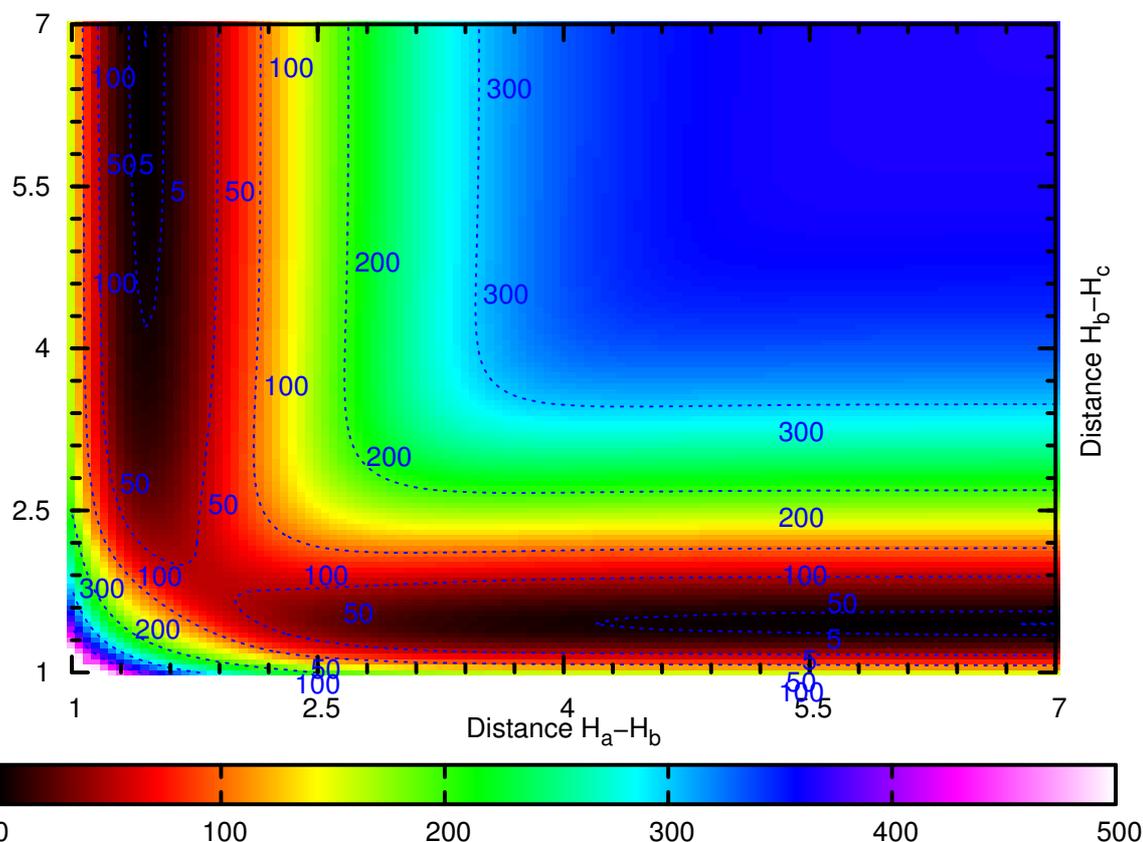


FIG. 2.3: Énergie en kJ/mol, issue d'un calcul *ab initio*, du fondamental de H_3 linéaire en fonction des distances $H_a - H_b$ et $H_b - H_c$ en ua.

table donne un état de transition avec une barrière de 64 kJ/mol et une distance $H - H$ de 1,76 ua. L'accord entre ces deux valeurs est tout à fait satisfaisant.

Le calcul de référence sur H_3 est celui de Liu[33], réalisé sur une base nettement plus étendue. Il a trouvé une barrière de 41,0 kJ/mol et une distance $H - H$ de 1,76 ua. Le fait de s'être restreint aux seules orbitales de valence nous a fait perdre toute la corrélation dynamique. Comme la corrélation dynamique est plus importante dans l'état de transition (trois électrons impliqués) que dans le produit (seulement deux), on a un peu surestimé la barrière.

b) Triangle isocèle

Dans le cadre de la contrainte C_{2v} , les trois atomes d'hydrogène sont disposés sur un triangle isocèle, avec $r_{ab} = r_{bc}$. La surface de potentiel associée à l'insertion de H_b dans $H_a - H_c$ est représentée sur la figure 2.4.

On voit apparaître sur la surface de potentiel 2.4 une vallée qui correspond à $H_2 + H$, avec une distance $r_{ac} = 1,44$ ua. On constate la présence d'un minimum secondaire qui n'est

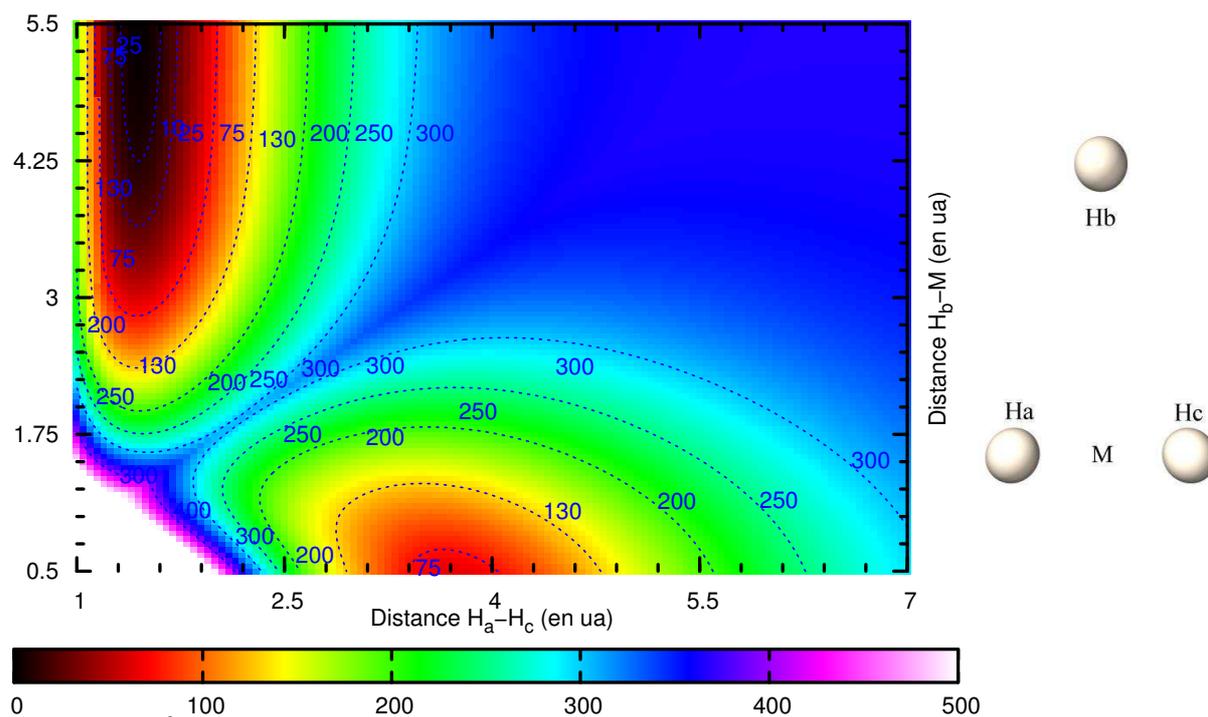


FIG. 2.4: Énergie en kJ/mol, issue d'un calcul *ab initio*, de H_3 en conformation C_{2v} en fonction des distances $H_a - H_c$ et $H_b - M$ en ua (M désigne le milieu de la liaison $H_a - H_c$).

pas atteint sur la surface dessinée (il correspondrait à une distance $H_b - M = 0$ ua). En fait, il s'agit de l'état de transition de H_3 linéaire précédemment décrit.

Pour passer du minimum absolu au minimum secondaire, on passe par un col correspondant à une géométrie en triangle équilatéral. Pour identifier précisément la position du col, on cherche le minimum d'énergie des seules conformations en forme de triangle équilatéral. On aboutit à une distance H-H de 2,18 ua.

Ce col se situe à une énergie de 310 kJ/mol au dessus de $H_2 + H$. Par comparaison, on trouve dans la littérature[34] des calculs *ab initio* beaucoup plus poussés. Ces calculs donnent une distance d'équilibre plus courte (1,97 ua) et une énergie nettement plus faible (264 kJ/mol).

2.2 Modélisation à partir de H_2

2.2.1 Principe de la modélisation

Comme on l'a expliqué précédemment (cf 2.1.2 page 41), on exprime le hamiltonien effectif sur une base de fonctions covalentes. Cependant, la contribution des formes ioniques est incluse implicitement dans les potentiels modèles des fonctions covalentes.

Le principe est d'exprimer le hamiltonien effectif de H_3 comme une somme de contributions à deux et un corps :

$$\widehat{H}_{\text{eff}} = \widehat{H}_{\text{ab}} + \widehat{H}_{\text{bc}} + \widehat{H}_{\text{ac}} + \widehat{H}_{\text{a,b,c}}$$

Dans cette expression, \widehat{H}_{ab} représente le hamiltonien effectif associé aux interactions H_a/H_b , dans l'hypothèse où H_c se situe à une distance infinie des deux autres atomes. On définit de même \widehat{H}_{bc} et \widehat{H}_{ac} . $\widehat{H}_{a,b,c}$ pour sa part est défini comme le hamiltonien de H_3 lorsque les trois atomes sont à l'infini les uns les autres (termes à un corps).

*) **Choix des fonctions de base :** Les fonctions de base sont des fonctions propres de spin (doublet) qui peuvent être représentées sous la forme de combinaisons linéaires des trois déterminants «covalents», où chaque électron est associé à un hydrogène. Pour simplifier les notations, on note a la présence d'un électron de $m_s = +1/2$ sur l'hydrogène H_a et \bar{a} celle d'un électron de $m_s = -1/2$. Les trois déterminants de $S_z = 1/2$ s'écrivent :

$$\begin{aligned} & - |\bar{a}bc| \\ & - |a\bar{b}c| \\ & - |abc\bar{c}| \end{aligned}$$

La combinaison totalement symétrique de ces trois déterminants ($|\bar{a}bc| + |a\bar{b}c| + |abc\bar{c}|$) représente un quadruplet de spin. On a une infinité de manières de représenter les deux doublets de spin. Nous devons donc faire le choix d'un couple de fonctions propres doublets de spin pour exprimer les hamiltoniens à un et deux corps.

Considérons \widehat{H}_{bc} . On cherche une base dans laquelle il est diagonal. On nomme $|S_{bc}\rangle$ la fonction modèle correspondant à H_b/H_c couplés en singulet : $|\bar{a}bc| - |abc\bar{c}|$. La fonction modèle correspondant au couplage triplet est nommée $|T_{bc}\rangle$. Elle doit être orthogonale au quadruplet et à $|S_{bc}\rangle$. On obtient donc son expression $|\bar{a}bc| + |abc\bar{c}| - 2|a\bar{b}c|$ par orthogonalisation de Schmidt dans la base des trois déterminants. Comme \widehat{H}_{bc} correspond au cas où l'on place H_a à l'infini des deux autres atomes, l'élément de couplage $\langle S_{bc}|H_{bc}|T_{bc}\rangle$ est nul.

Le hamiltonien associé au couplage H_a/H_b (avec H_c) à l'infini s'exprime dans la base $\{|S_{ab}\rangle, |T_{ab}\rangle\}$:

$$\widehat{H}_{ab} = \begin{matrix} & |S_{ab}\rangle & |T_{ab}\rangle \\ \begin{matrix} \langle S_{ab}| \\ \langle T_{ab}| \end{matrix} & \begin{bmatrix} ES_{ab} & 0 \\ 0 & ET_{ab} \end{bmatrix} \end{matrix}$$

Dans cette matrice, ES_{ab} est la différence entre l'énergie du singulet de H_2 à la distance r_{ab} et l'énergie du singulet à la dissociation de H_2 . De cette façon, on ne met que les termes à deux corps dans \widehat{H}_{ab} .

a) Approximation orthogonale

On définit de même les fonctions modèles $|S_{bc}\rangle, |T_{bc}\rangle, |S_{ac}\rangle$ et $|T_{ac}\rangle$ par permutation circulaire. L'expression de \widehat{H}_{bc} dans la base $\{|S_{bc}\rangle, |T_{bc}\rangle\}$ et \widehat{H}_{ac} dans la base $\{|S_{ac}\rangle, |T_{ac}\rangle\}$ se fait de la même manière que précédemment. Afin d'additionner ces hamiltoniens, il convient de les réexprimer dans une base commune, par exemple

$\{|S_{bc}\rangle, |T_{bc}\rangle\}$. On adopte l'approximation supplémentaire suivant laquelle les déterminants sont orthogonaux entre eux. La normalisation des fonctions modèles donne :

| | $ S_{ab}\rangle$ | $ T_{ab}\rangle$ | $ S_{bc}\rangle$ | $ T_{bc}\rangle$ | $ S_{ac}\rangle$ | $ T_{ac}\rangle$ |
|---------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $ \bar{a}bc\rangle$ | $1/\sqrt{2}$ | $1/\sqrt{6}$ | 0 | $-2/\sqrt{6}$ | $-1/\sqrt{2}$ | $1/\sqrt{6}$ |
| $ a\bar{b}c\rangle$ | $-1/\sqrt{2}$ | $1/\sqrt{6}$ | $1/\sqrt{2}$ | $1/\sqrt{6}$ | 0 | $-2/\sqrt{6}$ |
| $ abc\rangle$ | 0 | $-2/\sqrt{6}$ | $-1/\sqrt{2}$ | $1/\sqrt{6}$ | $1/\sqrt{2}$ | $1/\sqrt{6}$ |

Connaissant l'expression des fonctions modèles dans la base des déterminants, on obtient l'expression de $|S_{ab}\rangle, |S_{ac}\rangle, |T_{ab}\rangle, |T_{ac}\rangle$ dans la base $\{|S_{bc}\rangle, |T_{bc}\rangle\}$ en faisant le produit scalaire.

$$\begin{array}{l} |S_{ab}\rangle \quad |T_{ab}\rangle \quad |S_{ac}\rangle \quad |T_{ac}\rangle \\ \langle S_{bc}| \left(\begin{array}{cccc} -1/2 & \sqrt{3}/2 & -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{array} \right) \\ \langle T_{bc}| \end{array}$$

En utilisant la matrice précédente, on exprime \widehat{H}_{ab} dans la base $\{|S_{bc}\rangle, |T_{bc}\rangle\}$ de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \widehat{H}_{ab} &= |S_{ab}\rangle \text{ES}_{ab} \langle S_{ab}| + |T_{ab}\rangle \text{ET}_{ab} \langle T_{ab}| \\ \widehat{H}_{ab}|S_{bc}\rangle &= \frac{\sqrt{3}}{2} \text{ET}_{ab}|T_{ab}\rangle - \frac{1}{2} \text{ES}_{ab}|S_{ab}\rangle \Rightarrow \begin{cases} \langle S_{bc}|\widehat{H}_{ab}|S_{bc}\rangle = \frac{1}{4} \text{ES}_{ab} + \frac{3}{4} \text{ET}_{ab} \\ \langle T_{bc}|\widehat{H}_{ab}|S_{bc}\rangle = \frac{\sqrt{3}}{4} (\text{ES}_{ab} - \text{ET}_{ab}) \end{cases} \\ \widehat{H}_{ab}|T_{bc}\rangle &= -\frac{\sqrt{3}}{2} \text{ES}_{ab}|S_{ab}\rangle - \frac{1}{2} \text{ET}_{ab}|T_{ab}\rangle \Rightarrow \begin{cases} \langle S_{bc}|\widehat{H}_{ab}|T_{bc}\rangle = \frac{\sqrt{3}}{4} (\text{ES}_{ab} - \text{ET}_{ab}) \\ \langle T_{bc}|\widehat{H}_{ab}|T_{bc}\rangle = \frac{3}{4} \text{ES}_{ab} + \frac{1}{4} \text{ET}_{ab} \end{cases} \end{aligned}$$

On obtient ainsi l'expression du hamiltonien effectif \widehat{H}_{ab} associé à la liaison $H_a - H_b$ dans la base $\{|S_{bc}\rangle, |T_{bc}\rangle\}$:

$$\widehat{H}_{ab} = \begin{array}{l} \langle S_{bc}| \\ \langle T_{bc}| \end{array} \begin{array}{cc} |S_{bc}\rangle & |T_{bc}\rangle \\ \left[\begin{array}{cc} \frac{1}{4} \text{ES}_{ab} + \frac{3}{4} \text{ET}_{ab} & \frac{\sqrt{3}}{4} (\text{ES}_{ab} - \text{ET}_{ab}) \\ \frac{\sqrt{3}}{4} (\text{ES}_{ab} - \text{ET}_{ab}) & \frac{3}{4} \text{ES}_{ab} + \frac{1}{4} \text{ET}_{ab} \end{array} \right] \end{array}$$

De la même manière, on calcule l'expression de \widehat{H}_{ac} dans la base $\{|S_{bc}\rangle, |T_{bc}\rangle\}$:

$$\widehat{H}_{ac} = |S_{ac}\rangle \text{ES}_{ac} \langle S_{ac}| + |T_{ac}\rangle \text{ET}_{ac} \langle T_{ac}|$$

$$\widehat{H}_{ac}|S_{bc}\rangle = -\frac{1}{2}ES_{ac}|S_{ac}\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2}ET_{ac}|T_{ac}\rangle \Rightarrow \begin{cases} \langle S_{bc}|\widehat{H}_{ac}|S_{bc}\rangle = \frac{1}{4}ES_{ac} + \frac{3}{4}ET_{ac} \\ \langle T_{bc}|\widehat{H}_{ac}|S_{bc}\rangle = \frac{\sqrt{3}}{4}(ET_{ac} - ES_{ac}) \end{cases}$$

$$\widehat{H}_{ac}|T_{bc}\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2}ES_{ac}|S_{ac}\rangle - \frac{1}{2}ET_{ac}|T_{ac}\rangle \Rightarrow \begin{cases} \langle S_{bc}|\widehat{H}_{ac}|T_{bc}\rangle = \frac{\sqrt{3}}{4}(ET_{ac} - ES_{ac}) \\ \langle T_{bc}|\widehat{H}_{ac}|T_{bc}\rangle = \frac{3}{4}ES_{ac} + \frac{1}{4}ET_{ac} \end{cases}$$

L'expression du hamiltonien effectif \widehat{H}_{ac} associé à la liaison $H_a - H_c$ dans la base $\{|S_{bc}\rangle, |T_{bc}\rangle\}$ est :

$$\widehat{H}_{ac} = \begin{array}{c} \langle S_{bc}| \\ \langle T_{bc}| \end{array} \begin{array}{cc} |S_{bc}\rangle & |T_{bc}\rangle \\ \left[\begin{array}{cc} \frac{1}{4}ES_{ac} + \frac{3}{4}ET_{ac} & \frac{\sqrt{3}}{4}(ET_{ac} - ES_{ac}) \\ \frac{\sqrt{3}}{4}(ES_{ac} - ET_{ac}) & \frac{3}{4}ES_{ac} + \frac{1}{4}ET_{ac} \end{array} \right] \end{array}$$

Le hamiltonien effectif total est obtenu en faisant la somme des 4 hamiltoniens :

$$\widehat{H}_{\text{eff}} = \begin{bmatrix} ES_{bc} + 3\frac{ET_{ab} + ET_{ac}}{4} + \frac{ES_{ab} + ES_{ac}}{4} + 3E_H & \frac{\sqrt{3}}{4}(ES_{ab} - ET_{ab}) + \frac{\sqrt{3}}{4}(ET_{ac} - ES_{ac}) \\ \frac{\sqrt{3}}{4}(ES_{ab} - ET_{ab}) + \frac{\sqrt{3}}{4}(ET_{ac} - ES_{ac}) & ET_{bc} + \frac{ET_{ab} + ET_{ac}}{4} + 3\frac{ES_{ab} + ES_{ac}}{4} + 3E_H \end{bmatrix}$$

Ainsi, pour calculer les deux premières énergies propres, il suffit de calculer l'énergie des états $^1\Sigma_g$ et $^3\Sigma_u$ de H_2 aux distances r_{ab}, r_{ac} et r_{bc} , d'utiliser ces valeurs pour calculer la matrice précédente et de la diagonaliser.

2.3 Résultats de la modélisation

2.3.1 H_3 linéaire

La surface de potentiel correspondant à la réaction de substitution radicalaire $H \cdot + H_2 \rightarrow H_2 + H \cdot$ restreinte aux géométries linéaires est représentée sur la figure 2.5.

On a effectué la modélisation sur la même grille de points que les calculs *ab initio*. On obtient une surface de potentiel tout à fait similaire, avec les deux vallées correspondant à $H + H_2$, ce qui fait apparaître une distance d'équilibre $H - H$ de 1,44 ua lorsque le troisième hydrogène est à l'infini.

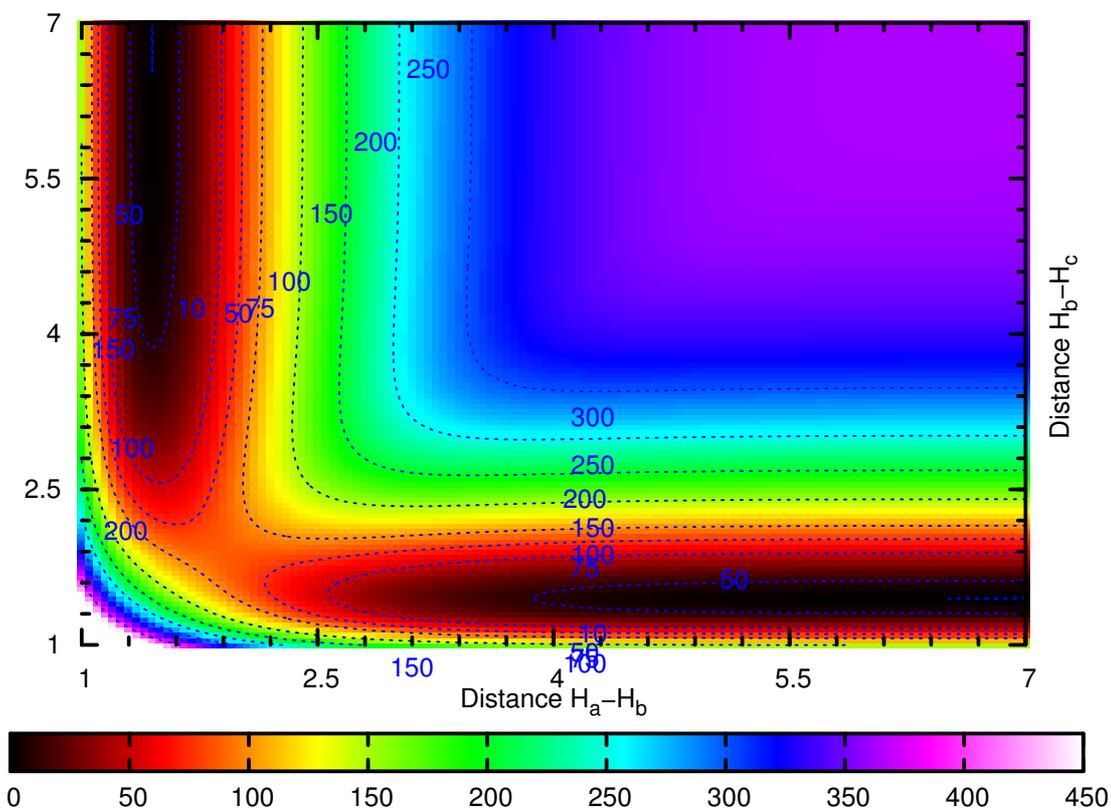


FIG. 2.5: Énergie en kJ/mol, issue de notre modèle à deux corps, du fondamental de H_3 linéaire en fonction des distances $H_a - H_b$ et $H_b - H_c$ en ua.

Le col correspondant à l'état de transition a comme géométrie $r_{ab} = r_{bc} = 1,91$ ua avec une énergie de 87,5 kJ/mol, ce qui est en assez bon accord avec le calcul *ab initio* (1,91 ua, 53,0 kJ/mol).

Afin d'étudier plus précisément l'évolution de l'erreur en fonction de la géométrie, on calcule la différence entre les surfaces modèle et *ab initio*. La différence entre les surfaces de potentiel modèle et *ab initio* est représentée sur la figure 2.6.

Sur la figure 2.6, on observe une large zone plate à zéro et une brusque remontée quand les distances r_{ab} et r_{ac} sont simultanément courtes. La modélisation adoptée donne donc d'excellent résultats (moins de 20 kJ/mol d'erreur) tant que les distances r_{ab} et r_{ac} ne sont pas simultanément inférieures à 2,5 ua. Dans cette dernière zone, on attribue la différence à des termes à trois corps qui ne peuvent plus être négligés.

Dans tous les cas, l'écart au calcul *ab initio* reste inférieur à une quarantaine de kJ/mol dans la zone ayant une signification physique. Notre modélisation est donc tout à fait satisfaisante.

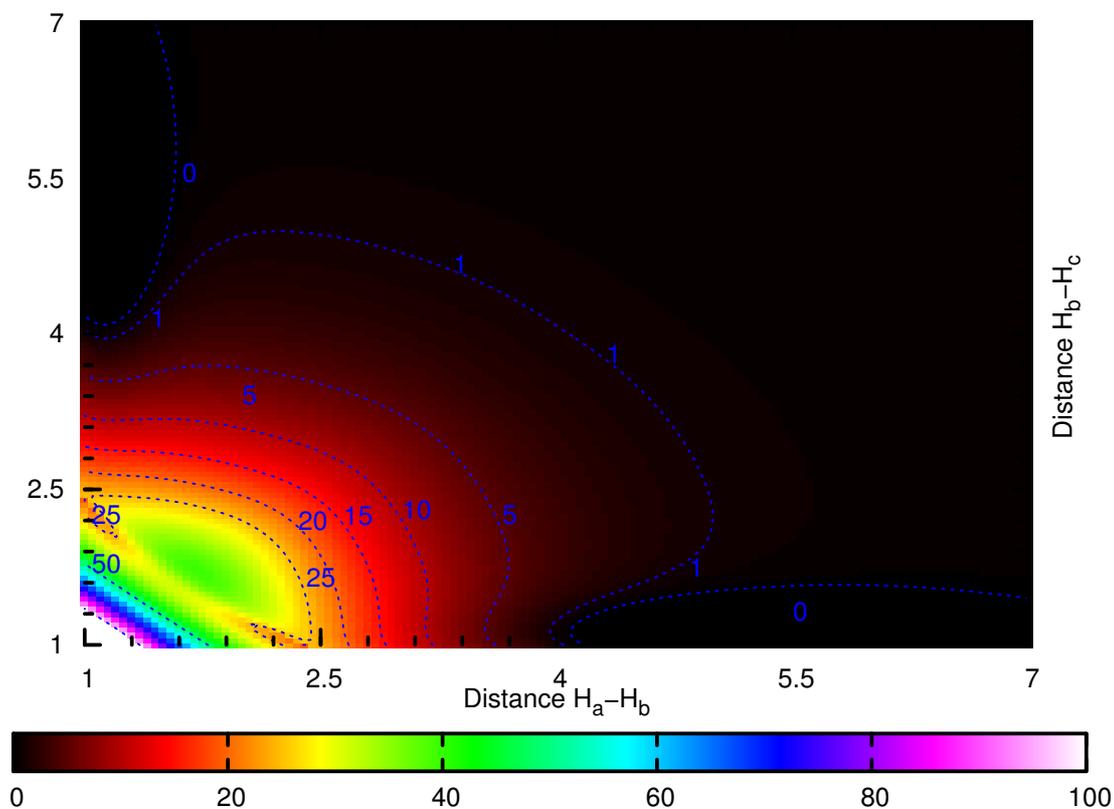


FIG. 2.6: Différence entre les surfaces de potentiel modèle et *ab initio* correspondant à la substitution radicalaire $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$. Les énergies sont exprimées en kJ/mol et les distances $\text{H}_a - \text{H}_b$ et $\text{H}_b - \text{H}_c$ en ua.

2.3.2 Insertion de H dans H_2

La surface de potentiel modèle associée à l'insertion de H_b dans $\text{H}_a - \text{H}_c$ est représentée sur la figure 2.7

L'aspect de la surface est le même que pour le calcul *ab initio* (figure 2.4). On a une vallée correspondant à $\text{H}_a - \text{H}_c + \text{H}_b$ (zéro des énergies) et un minimum secondaire correspondant à l'état de transition $\text{H}_a - \text{H}_b - \text{H}_c$ linéaire. On passe de l'un à l'autre par un col. L'état de transition n'est pas atteint sur la surface; il est de toutes façons identique au calcul modèle sur H_3 linéaire. Le col est un triangle équilatéral avec une distance H-H de 2,60 ua. Cette distance est relativement plus importante que dans le calcul *ab initio* (2,20 ua).

L'énergie du col est 302 kJ/mol au-dessus du produit ($\text{H}_2 + \text{H}\cdot$). Elle est tout à fait similaire au calcul *ab initio* (310 kJ/mol). La différence entre le calcul modèle et le calcul *ab initio* réside donc principalement dans la position géométrique du col.

La différence entre les surfaces de potentiel modèle et *ab initio* est représentée sur la figure 2.8.

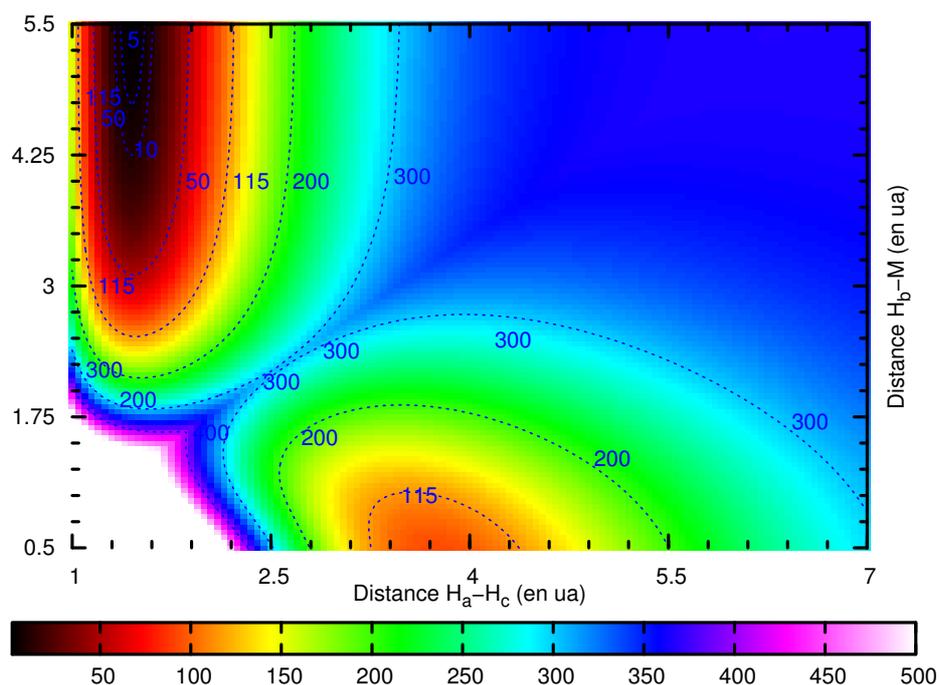


FIG. 2.7: Énergie en kJ/mol, issue de notre modélisation à deux corps, de H₃ en conformation C_{2v} en fonction des distances H_a - H_c et H_b - M en ua (M désigne le milieu de la liaison H_a - H_c).

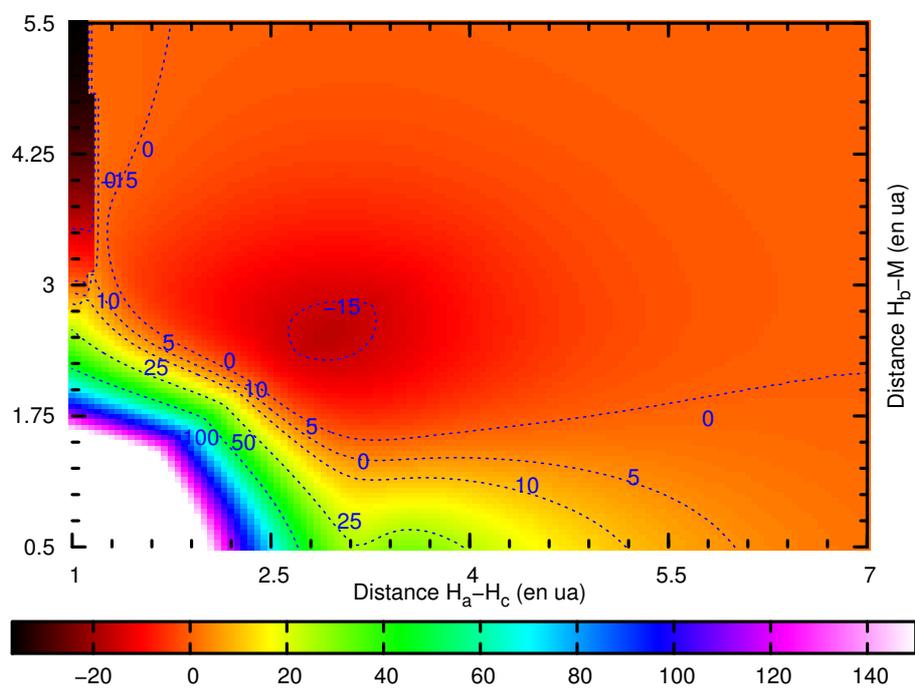


FIG. 2.8: Différence entre les surfaces de potentiel modèle et *ab initio* correspondant à l'insertion de H_b dans H_a - H_c. Les énergies sont exprimées en kJ/mol et les distances H_a - H_c et H_b - M (M milieu de H_a - H_c) en ua.

L'erreur est, là aussi, inférieure à une cinquantaine de kJ/mol dans la zone physiquement intéressante.

2.4 Termes correctifs

Lorsque les distances interatomiques sont simultanément courtes, l'erreur associée à des termes à trois corps est de plusieurs dizaines de kJ/mol. Pour évaluer les termes à trois corps, on suppose que la correction à trois corps est proportionnelle à l'intégrale de recouvrement entre les gaussiennes contractées associées.

Prenons le cas de H_3 linéaire avec une gaussienne sur chaque centre. On fixe un 0 arbitraire sur l'axe de la molécule, et on repère la position des trois molécules par leur coordonnée (a , b ou c) par rapport au zéro. On place sur chaque centre une gaussienne de largeur α . Le recouvrement s'écrit donc :

$$\begin{aligned}
 S &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(x-a)^2} e^{-\alpha(x-b)^2} e^{-\alpha(x-c)^2} dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-3\alpha\left(x-\frac{a+b+c}{3}\right)^2 - \alpha\left((x-a)^2+(x-b)^2+(x-c)^2-3\left(x-\frac{a+b+c}{3}\right)^2\right)} dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-3\alpha\left(x-\frac{a+b+c}{3}\right)^2 - \alpha\left(3x^2+a^2+b^2+c^2-2(a+b+c)x-3x^2+2(a+b+c)x-\frac{(a+b+c)^2}{3}\right)} dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-3\alpha\left(x-\frac{a+b+c}{3}\right)^2 - \alpha\left(a^2+b^2+c^2-\frac{(a+b+c)^2}{3}\right)} dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-3\alpha\left(x-\frac{a+b+c}{3}\right)^2} e^{-\alpha\left(2\frac{a^2+b^2+c^2}{3}-\frac{2ab+2bc+2ac}{3}\right)} dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-3\alpha\left(x-\frac{a+b+c}{3}\right)^2} e^{-\frac{\alpha}{3}\left((a-b)^2+(b-c)^2+(a-c)^2\right)} dx \\
 &= e^{-\frac{\alpha}{3}\left((a-b)^2+(b-c)^2+(a-c)^2\right)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-3\alpha\left(x-\frac{a+b+c}{3}\right)^2} dx \\
 &= \left(e^{-\frac{\alpha}{3}\left((a-b)^2+(b-c)^2+(a-c)^2\right)}\right) \sqrt{\frac{\pi}{3\alpha}}
 \end{aligned}$$

De même, si on faisait interagir trois gaussiennes de largeurs différentes α , β , γ respectivement centrées sur H_a , H_b et H_c , on aboutirait à :

$$\sqrt{\frac{\pi}{\alpha + \beta + \gamma}} \exp\left(-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta + \gamma}(a-b)^2 - \frac{\alpha\gamma}{\alpha + \beta + \gamma}(a-c)^2 - \frac{\beta\gamma}{\alpha + \beta + \gamma}(b-c)^2\right) \quad (2.1)$$

On va donc exprimer la différence (Δ) entre le calcul modèle et le calcul *ab initio* en fonction de la somme des carrés des trois distances interatomiques (R^2). En chaque point ayant une signification physique des surfaces de potentiel qui correspond à la réaction de

substitution ou à celle d'insertion, on calcule Δ et R^2 . Sur la figure 2.9 on représente les deux nuages de points correspondants. Pour chacun des deux nuages, on prend la moyenne des points pour un R^2 donné (à un ϵ près), puis on modélise la courbe obtenue par une exponentielle.

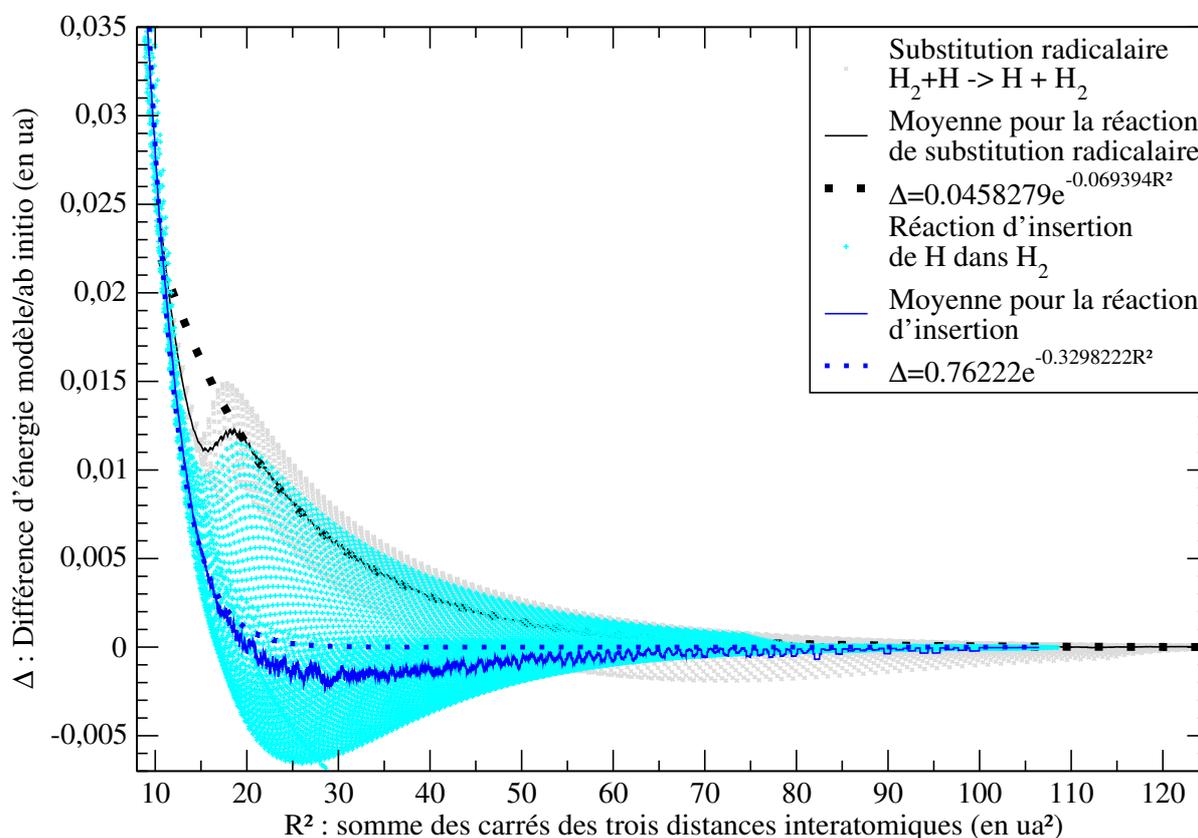


FIG. 2.9: Différence modèle/*ab initio* en fonction de la somme des carrés des trois distances. On trace en gris les points correspondant à la surface de potentiel de la réaction de substitution radicalaire et en bleu clair ceux correspondant à la surface de potentiel de la réaction d'insertion. Les courbes en traits pleins correspondent à la moyenne des nuages de points. Les courbes en pointillés correspondent à la modélisation des courbes moyennes par une exponentielle.

On observe sur la figure 2.9 une dispersion non négligeable des points, en particulier pour la réaction d'insertion. On note surtout que, en dehors de la zone où R^2 est faible ($< 20 \text{ ua}^2$), les réactions de substitution et d'insertion donnent deux courbes très différentes. De ce fait, on a dû adopter des corrections différentes pour chacun des types de réaction.

Dans le cadre de la réaction de substitution, on observe l'existence d'un épaulement (vers $R^2 = 20 \text{ ua}^2$). Dans la mesure où on n'arrive jamais à des R^2 inférieurs à 20 dans la zone qui nous intéresse (le long de la coordonnée de réaction), on ajuste l'exponentielle dans la zone ($20 < R^2 < 120$).

Dans le cadre de la réaction d'insertion, la somme des trois distances peut prendre des valeurs beaucoup plus faibles. On ajuste donc l'exponentielle sur toute la zone accessible.

On teste l'influence de la correction le long de la coordonnée de réaction. Pour la réaction de substitution radicalaire, la coordonnée de réaction (CR) est définie[35] à partir de l'ordre de liaison introduit par Pauling[36] :

$$\begin{aligned} A &= \frac{R_{\text{HH}}^{\text{TS}} - R_{\text{HH}}^0}{\ln 2} \\ n_1 &= e^{\frac{R_{\text{HH}}^0 - R_{\text{HaHb}}}{A}} \\ n_2 &= e^{\frac{R_{\text{HH}}^0 - R_{\text{HbHc}}}{A}} \\ \text{CR} &= \frac{n_1 - n_2 + 1}{2} \end{aligned}$$

Dans cette formule, on appelle :

- R_{HH}^0 la distance H-H dans H_2 isolé,
- $R_{\text{HH}}^{\text{TS}}$ la distance H-H dans l'état de transition,
- R_{HaHb} la distance entre les atomes d'hydrogène A et B.

Le chemin de réaction est défini comme le lieu des points tels que $n_1 + n_2 = 1$. Par définition, la coordonnée de réaction est comprise entre 0 et 1.

Dans la réaction d'insertion, le problème est plus compliqué du fait de l'existence d'un top d'ordre 2. Donc, plutôt que de chercher une formule, on a préféré trouver la coordonnée de réaction à partir de la surface de potentiel dans son entier.

Pour ce faire, on a conçu un programme qui commence par chercher le minimum absolu de la surface. Ensuite, il avance par pas constants en cherchant de quel angle il doit tourner pour trouver l'énergie minimum (les demi-tours étant interdits). La surface de potentiel étant échantillonnée avec une précision limitée, elle a été interpolée par un «splin 2D». Il est à noter que cette méthode ne fonctionne pas toujours très bien.

La coordonnée de réaction est définie comme la distance parcourue le long du chemin. Elle n'a aucune raison d'être comprise entre 0 et 1, même si on pourrait facilement l'y remettre.

Sur les figures 2.10 et 2.11, on trace l'évolution de l'énergie en fonction de la coordonnée de réaction.

Sur la figure 2.10, on constate que le terme correctif a permis de récupérer la quasi totalité de l'énergie en trop dans le modèle (on ne dépasse pas la dizaine de kJ/mol d'erreur le long de la coordonnée de réaction de substitution).

Pour la réaction d'insertion représentée sur la figure 2.11, les résultats sont aussi très bons. La seule zone où la différence énergétique n'est plus négligeable est celle proche d'un H_3 linéaire.

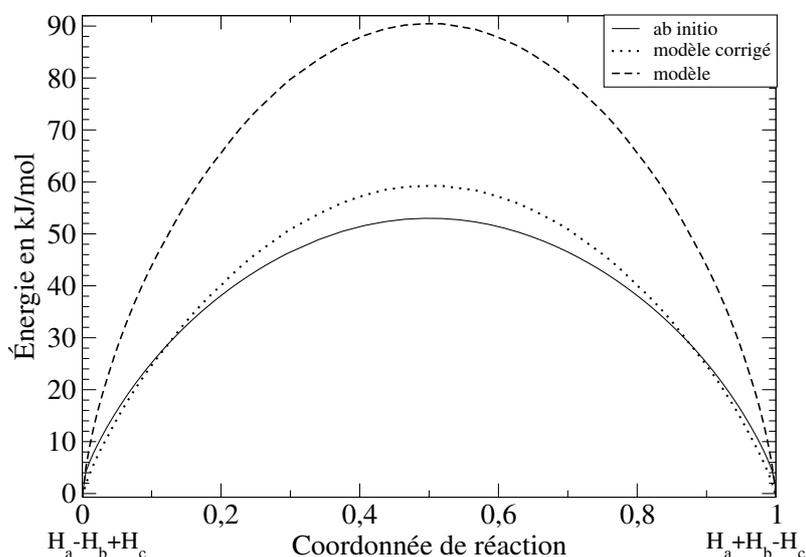


FIG. 2.10: Évolution de l'énergie le long de la coordonnée de réaction en géométrie linéaire. On représente en traits pleins le calcul *ab initio*, en tirets le calcul modèle et en pointillés le calcul modèle après application de la correction à 3 corps correspondante.

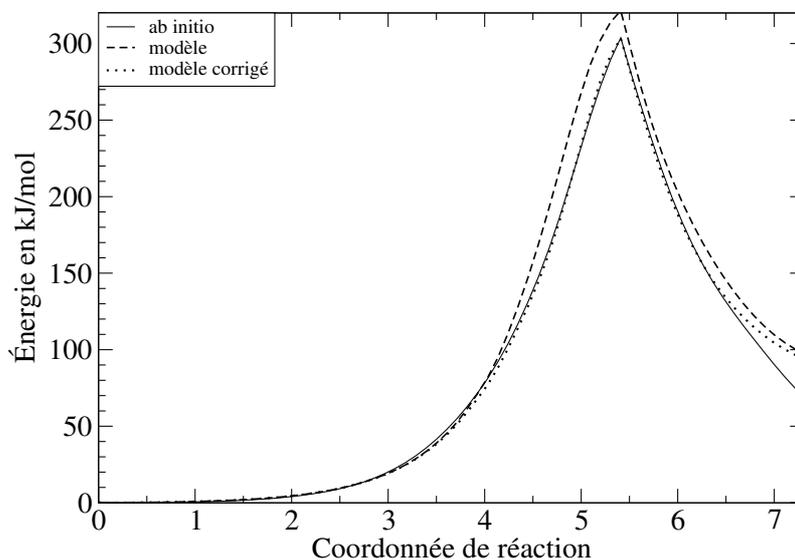


FIG. 2.11: Évolution de l'énergie le long de la coordonnée de réaction d'insertion de H dans H₂. On représente en traits pleins le calcul *ab initio*, en tirets le calcul modèle et en pointillés le calcul modèle après application de la correction à 3 corps correspondante.

Sur les figures 2.12 et 2.13, on représente la différence entre les surfaces de potentiel modèle après application de la correction et les surfaces *ab initio*.

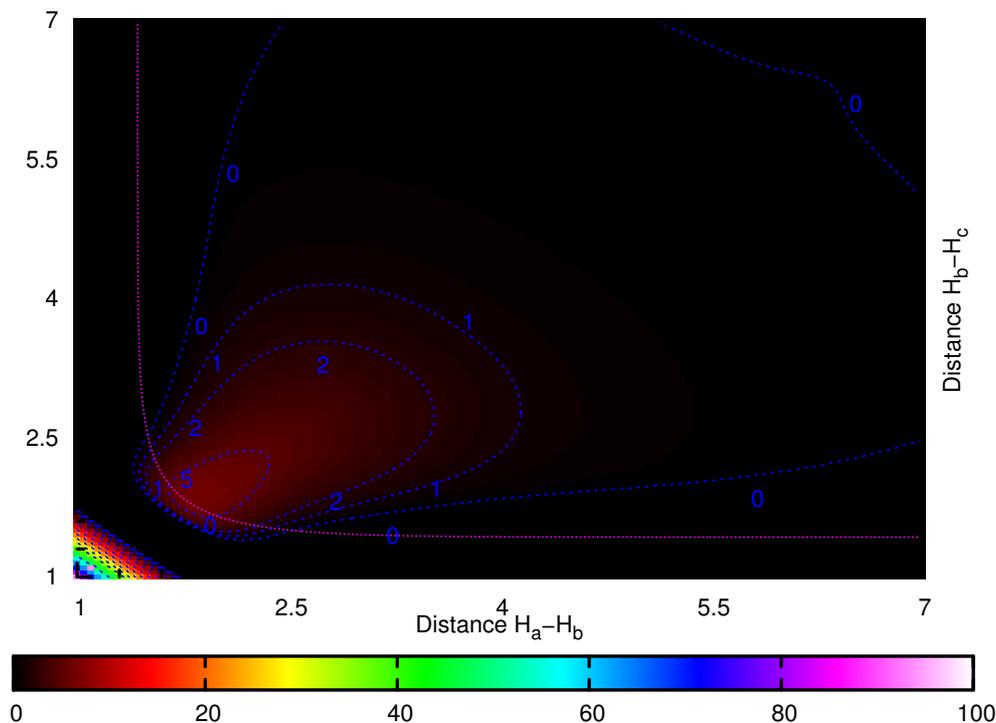


FIG. 2.12: Différence en kJ/mol entre la surface modèle corrigée des termes à 3 corps et la surface *ab initio*, dans le cas de la réaction de substitution $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$. Le chemin de réaction est représenté en violet.

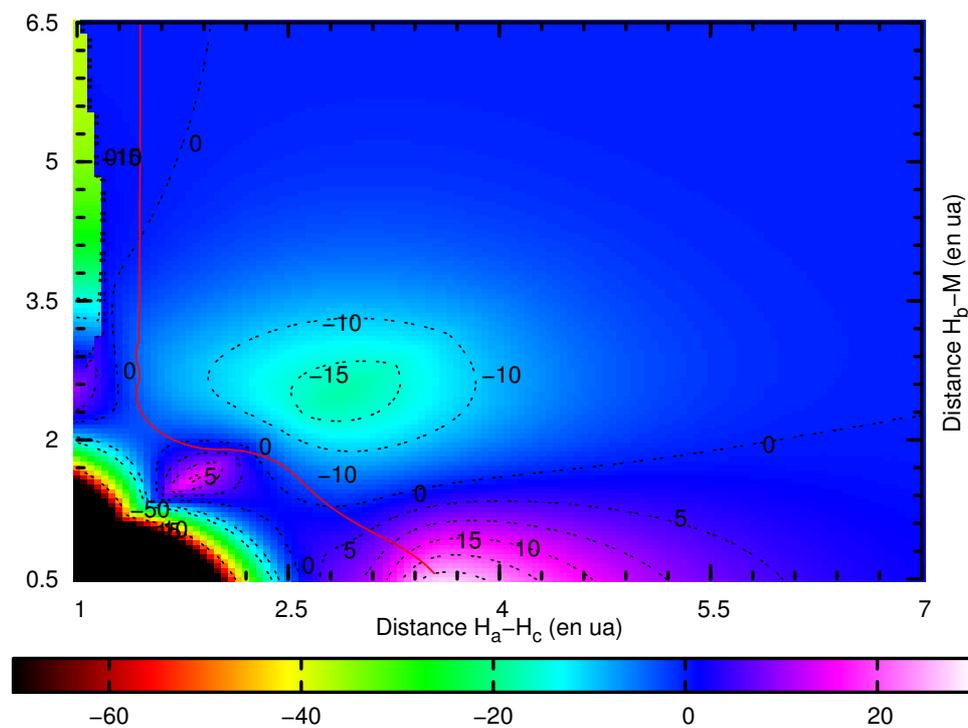


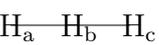
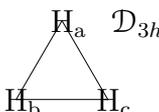
FIG. 2.13: Différence en kJ/mol entre la surface modèle corrigée des termes à 3 corps et la surface *ab initio*, dans le cas de la réaction d'insertion de H dans H_2 .

Dans le cas de la réaction de substitution radicalaire représentée sur la figure 2.12, le modèle une fois corrigé permet de représenter avec moins de 10 kJ/mol d'erreur la totalité des points ayant une signification physique de la surface de potentiel.

Pour la réaction d'insertion représentée sur la figure 2.13, les résultats sont un peu moins bons. Malgré tout, dans la zone accessible physiquement, l'erreur absolue reste inférieure à une vingtaine de kJ/mol.

2.5 Amélioration du potentiel à deux corps

On peut utiliser notre modélisation en remplaçant nos potentiels singulets et triplets pour H_2 par ceux calculés par Kolos et Wolniewicz[18]. Cela permet d'introduire la corrélation dynamique dans les potentiels à deux corps. Dans la table 2.1, on compare modèles et calculs *ab initio* sur deux points intéressants : le col de la réaction de substitution (symétrie $\mathcal{D}_{\infty h}$) et celui de la réaction d'insertion de H dans H_2 (symétrie \mathcal{D}_{3h}).

| Symétrie | Type de calcul | Distance H-H | Énergie |
|--|---|--------------|-------------|
| $\mathcal{D}_{\infty h}$  | Calcul <i>ab initio</i> TZV | 1,91 ua | 53 kJ/mol |
| | Modélisation (potentiel H_2 TZV) | 1,91 ua | 87,5 kJ/mol |
| | Calcul de référence[33] | 1,76 ua | 41 kJ/mol |
| | Modélisation (potentiel H_2 de Kolos) | 1,80 ua | 52 kJ/mol |
|  \mathcal{D}_{3h} | Calcul <i>ab initio</i> TZV | 2,18 ua | 310 kJ/mol |
| | Modélisation (potentiel H_2 TZV) | 2,60 ua | 302 kJ/mol |
| | Calcul de référence[34] | 1,97 ua | 264 kJ/mol |
| | Modélisation (potentiel H_2 de Kolos) | 2,30 ua | 298 kJ/mol |

TAB. 2.1: Comparaison de la position et de l'énergie (par rapport à $H + H_2$) des cols dans le cadre des réactions de substitution radicalaire (symétrie $\mathcal{D}_{\infty h}$) et d'insertion de H dans H_2 (symétrie \mathcal{D}_{3h}). On a effectué la modélisation à partir d'un potentiel MCSCF de H_2 sur une base TZV et du potentiel de H_2 déterminé par Kolos et Wolniewicz.

À la lecture de la table 2.1, on constate que l'introduction de la corrélation dynamique dans la description du fondamental $^1\Sigma_g$ de H_2 a permis d'améliorer très sensiblement les résultats de la modélisation. Ainsi, en géométrie linéaire, on retrouve le col avec une précision de 10 kJ/mol. Surtout, on retrouve la géométrie du calcul de référence de Liu[33] (on trouve une distance H-H de 1,80 ua contre 1,76 ua attendus).

Dans la zone, beaucoup plus haute en énergie, correspondant au col de la réaction d'insertion, les résultats sont un peu moins brillants. D'un point de vue énergétique, on reste beaucoup trop haut par rapport à la référence[34] (298 kJ/mol contre 264 kJ/mol). D'un point de vue géométrique en revanche, on réussit à réduire l'écart de moitié par rapport au calcul de référence. On trouve ainsi le col avec une distance H-H de 2,30 ua contre les 1,97 ua attendus. Mais la modélisation à partir d'un potentiel de H_2 au niveau CAS de valence donnait une distance d'équilibre de 2,60 ua.

2.6 Conclusion

Notre modèle, bien que très simple, permet de représenter avec une précision tout à fait acceptable l'énergie des différentes conformations de H_3 à partir des seules surfaces de potentiel du singulet et du triplet de H_2 . Ainsi, dans les zones intéressantes des surfaces de potentiel, l'erreur ne dépasse pas une quarantaine de kJ/mol.

On peut récupérer une bonne partie de la différence, de deux manières différentes :

- soit en introduisant des termes à trois corps que l'on modélise, à partir de la différence entre les surfaces modèles et *ab initio*, sous la forme $A \exp(-\alpha x^2)$ avec x^2 somme des carrés des distances interatomiques.
- soit en introduisant la corrélation dynamique dans le potentiel du fondamental du $^1\Sigma_g$ de H_2

La zone correspondant à l'insertion de H dans H_2 pose beaucoup plus de problèmes que la zone correspondant à la substitution radicalaire. On peut remarquer que cette zone est nettement plus haute en énergie (environ 300 kJ/mol au dessus du minimum). De ce fait, certaines de nos approximations, notamment celle qui consiste à ne considérer qu'implicitement l'influence des formes ioniques, ne sont peut-être plus justifiées.

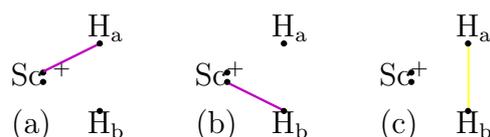
Chapitre 3

Insertion d'un métal dans une liaison covalente

Sommaire

| | | |
|-----|---|----|
| 3.1 | Construction des fonctions modèles covalentes | 60 |
| 3.2 | Choix d'un repère commun | 66 |
| 3.3 | Introduction des fonctions modèles ioniques | 68 |
| 3.4 | Résultats | 72 |
| 3.5 | Conclusion | 84 |

Dans ce chapitre, nous considérons la construction du hamiltonien effectif pour décrire la réaction d'insertion de Sc^+ dans la liaison H_2 et, plus généralement, la surface de potentiel associée au système $[\text{Sc}, \text{H}, \text{H}]^+$ dans un état singulet de spin. Le principe de base de notre approche consiste à exploiter des potentiels à deux corps – en particulier le potentiel effectif développé dans les chapitres précédents pour décrire les états électroniques de valence de $(\text{ScH})^+$ – et à faire la somme des contributions de trois hamiltoniens représentant trois schémas de liaison : le premier, \hat{H}_a , associé à $\text{Sc}^+-\text{H}_a + \text{H}_b$ (a), le second, \hat{H}_b , à $\text{Sc}^+-\text{H}_b + \text{H}_c$ (b) et le troisième, \hat{H}_c , à $\text{Sc}^+ + \text{H}_a - \text{H}_b$ (c). Cette sommation est analogue à celle effectuée pour le système modèle H_3 . À cet égard, il est important de rappeler que dans le cas de \hat{H}_c , par exemple, on ignore les interactions électroniques entre Sc^+ et H_2 , même pour des distances Sc-H courtes. Ainsi, les interactions Sc^+-H_a (Sc^+-H_b) sont prises en compte *via* le schéma de liaison a (b), et l'interaction H-H *via* le schéma de liaison (c).



Nous voulons exploiter des potentiels à deux corps associés à $\text{Sc}^+ - \text{H}$ et H-H. Ainsi, la construction du hamiltonien effectif associé à (a) (\hat{H}_a) est beaucoup plus simple si les

fonctions propres de spin total résultent de fonctions propres locales de spin sur chacun des trois fragments.

Dans un premier temps, nous supposons que les interactions à deux corps sont essentiellement de nature covalente. On prend en compte la contribution des termes ioniques de façon implicite *via* le formalisme des hamiltoniens effectifs, mais nous en proposerons un traitement explicite dans un deuxième temps. Afin d'illustrer notre démarche, nous restreignons la présentation qui suit aux cas où le cation métallique Sc^+ présente une configuration électronique de type $4s^1 3d^1$, associée soit à l'état fondamental 3D soit au premier état excité 1D .

3.1

3.1 Construction des fonctions modèles covalentes

Le système $[\text{Sc}, \text{H}, \text{H}]^+$ présente la configuration électronique $4s^1 3d^1 a^1 b^1$, où a et b sont les orbitales $1s$ de H_a et H_b . Les fonctions de base pour la représentation du hamiltonien effectif de $[\text{Sc}, \text{H}, \text{H}]^+$, dans une approximation covalente, sont donc des combinaisons linéaires des six déterminants caractérisés par $S_z = 0$: $|\overline{\text{sdab}}|$, $|\overline{\text{sdab}}|$, $|\overline{\text{sdab}}|$, $|\overline{\text{sdab}}|$, $|\overline{\text{sdab}}|$ et $|\overline{\text{sdab}}|$.

La dimension du sous-espace des états de spin de type singulet pour un système à quatre couches ouvertes tel que le nôtre est deux[37]. Pour le calcul des contributions du hamiltonien \hat{H}_c associé à $\text{Sc}^+ + \text{H}_2$ (c), nous avons fait le choix des deux fonctions suivantes : un singulet de spin local sur Sc^+ , associé à un singulet de spin sur H_2 , et un triplet de spin sur Sc^+ , associé à un triplet de spin sur H_2 .

Dans le cas des contributions associées aux deux formes Valence-Bond (a) et (b), nous avons choisi une base adaptée à celle utilisée pour la construction du potentiel modèle de $(\text{ScH})^+$, pour lequel les fonctions de base représentent les deux modes de couplage doublet d'un état atomique donné de Sc^+ avec un atome d'hydrogène. La correspondance entre les fonctions de base de $(\text{ScH})^+$ et celles de $[\text{Sc}, \text{H}, \text{H}]^+$ est donc sans ambiguïté, puisque l'on passe des premières aux secondes par le couplage singulet d'un doublet de spin local sur $(\text{ScH})^+$ avec un atome d'hydrogène.

3.1.1 Structure $\text{Sc}^+ + \text{H}_2$

Nous détaillons dans cette section la méthode utilisée pour construire les deux fonctions singulet de spin constituant la base adaptée pour la représentation de la partie du hamiltonien effectif de $[\text{Sc}, \text{H}, \text{H}]^+$ associé à $\text{Sc}^+ + \text{H}_2$. Nous avons choisi les deux fonctions singulets de spin résultant du couplage singulet de deux fonctions localement fonctions propres de spin pour les deux fragments Sc^+ et H_2 .

Il s'agit donc d'exprimer deux fonctions propres de spin total singulet dans la base des fonctions propres de spin des sous-fragments Sc^+ et H_2 . Il s'agit d'un problème très classique de couplage de moments cinétiques[37]. Si l'on note \hat{S}_1 (\hat{S}_2) l'opérateur associé au spin des deux électrons de valence de Sc^+ (H_2), les bons nombres quantiques décrivant l'espace des spins, en l'absence de couplage spin-orbite, sont ceux associés aux

opérateurs de \hat{S}^2 , \hat{S}_z , \hat{S}_1^2 et \hat{S}_2^2 , \hat{S} étant l'opérateur de spin total. Les kets propres communs $|\hat{S}, \hat{S}_z, \hat{S}_1, \hat{S}_2\rangle$ de ces quatre opérateurs, qui constituent un ECOC, peuvent s'exprimer en fonction des kets propres communs $|S_1, S_{1z}, S_2, S_{2z}\rangle$ des quatre opérateurs \hat{S}_1^2 , \hat{S}_{1z} , \hat{S}_2^2 , \hat{S}_{2z} qui constituent également un ECOC.

On indique dans la table 3.1 la dimension des sous-espaces de spin caractérisés par les couples (\hat{S}, \hat{S}_z) , dont les kets propres correspondants sont notés de façon simplifiée $\|S, S_z\rangle\rangle$ dans ce qui suit. Les deux fonctions recherchées sont de type singulet, c'est-à-dire $\|0, 0\rangle\rangle$ avec nos notations, et correspondent donc aux deux fonctions de base du sous-espace $(S=0, S_z=0)$ de la table 3.1. La première étape consiste à exprimer ces deux fonctions $\|0, 0\rangle\rangle$ dans la base des kets propres $|S_1, S_{1z}, S_2, S_{2z}\rangle$, qui sont des produits tensoriels des kets propres communs des deux couples d'opérateurs $\{\hat{S}_1^2, \hat{S}_{1z}\}$ et $\{\hat{S}_2^2, \hat{S}_{2z}\}$:

$$|S_1, S_{1z}, S_2, S_{2z}\rangle = |S_1, S_{1z}\rangle \otimes |S_2, S_{2z}\rangle$$

| $S_z \backslash S$ | 2 | 1 | 0 |
|--------------------|---------------------------------|---|--|
| 2 | $ T\rangle \otimes T\rangle$ 1 | 0 | 0 |
| 1 | $ T\rangle \otimes T\rangle$ 1 | $ S\rangle \otimes T\rangle$ $ T\rangle \otimes T\rangle$ 3 $ T\rangle \otimes S\rangle$ | 0 |
| 0 | $ T\rangle \otimes T\rangle$ 1 | $ S\rangle \otimes T\rangle$ $ T\rangle \otimes T\rangle$ 3 $ T\rangle \otimes S\rangle$ | $ T\rangle \otimes T\rangle$ $ S\rangle \otimes S\rangle$ 2 |
| -1 | $ T\rangle \otimes T\rangle$ 1 | $ S\rangle \otimes T\rangle$ $ T\rangle \otimes T\rangle$ 3 $ T\rangle \otimes S\rangle$ | 0 |
| -2 | $ T\rangle \otimes T\rangle$ 1 | 0 | 0 |

TAB. 3.1: Dimension des sous-espaces propres associés à un couple S/S_z , et modes de couplage entre S_{c^+} et H_2 pouvant générer ces sous-espaces propres. $|T\rangle$ ($|S\rangle$) désigne état un triplet (singulet) local de spin sur S_{c^+} . $|T\rangle$ ($|S\rangle$) désigne état un triplet (singulet) local de spin sur H_2 .

La seconde étape consiste à substituer les produits $|S_1, S_{1z}\rangle \otimes |S_2, S_{2z}\rangle$ par leur représentation dans la base des six déterminants bâtis sur les orbitales s, d, a et b et tels que $S_z = 0$. Comme indiqué schématiquement dans la table 3.1, les deux fonctions propres $\|0, 0\rangle\rangle$ qui nous intéressent s'écrivent à partir d'une combinaison de produits tensoriels

de fonctions de type triplet ($|T\rangle \otimes |T\rangle$) ou bien à partir du seul produit tensoriel des deux fonctions de type singulet ($|S\rangle \otimes |S\rangle$). Dans ces dernières expressions, $|T\rangle$ ($|S\rangle$) désigne un état triplet (singulet) local de spin sur Sc^+ et $|T\rangle$ ($|S\rangle$) désigne état un triplet (singulet) local de spin sur H_2 . Commençons par déterminer l'expression de la fonction de spin singulet total de $[Sc, H, H]^+$ résultant du couplage de deux fonctions singulet local :

$$||0, 0\rangle\rangle = |0, 0\rangle \otimes |0, 0\rangle$$

Dans le cas où Sc^+ est dans une configuration électronique $4s^1 3d^1$, une représentation sous forme de combinaison linéaire de déterminants de $|0, 0\rangle$ est $|\bar{s}d| - |s\bar{d}|$. La fonction singulet de H_2 dans l'approximation covalente s'écrit $|\bar{a}b| - |a\bar{b}|$. Ainsi on a :

$$||0, 0\rangle\rangle = |\bar{s}d\bar{a}b| - |s\bar{d}ab| - |\bar{s}da\bar{b}| + |s\bar{d}a\bar{b}|$$

On note cette première fonction propre de spin singulet ${}^1\Phi_c$. Dans cette notation, l'exposant 1 indique l'état de spin de Sc^+ ($S=0$) dans la fonction modèle, et le c en indice indique le schéma de liaison de $[Sc, H, H]^+$.

La détermination de la seconde fonction propre de spin (${}^3\Phi_c$) est plus longue car, comme le rappelle la table 3.1, des combinaisons de produits tensoriels de type $|T\rangle \otimes |T\rangle$ peuvent être fonction propre de n'importe lequel des sous-espaces de spin de notre système. L'obtention de la fonction ${}^3\Phi_c$ s'obtient pas à pas à partir de l'expression du ket $||2, 2\rangle\rangle$ en combinant l'utilisation de l'opérateur d'échelle S^- et l'orthogonalisation au sein des sous-espaces caractérisés par un même nombre quantique S_z . L'application de S^- sur $||2, 2\rangle\rangle = |1, 1\rangle \otimes |1, 1\rangle$ conduit à l'expression de $||2, 1\rangle\rangle$:

$$||2, 1\rangle\rangle = |1, 0\rangle \otimes |1, 1\rangle + |1, 1\rangle \otimes |1, 0\rangle$$

Par orthogonalisation dans le sous-espace caractérisé par $S_z=1$, on obtient :

$$||1, 1\rangle\rangle = |1, 0\rangle \otimes |1, 1\rangle - |1, 1\rangle \otimes |1, 0\rangle$$

L'application de S^- sur $||2, 1\rangle\rangle$ et $||1, 1\rangle\rangle$ conduit à l'expression des deux kets $||2, 0\rangle\rangle$ et $||1, 0\rangle\rangle$:

$$\begin{aligned} ||2, 0\rangle\rangle &= |1, -1\rangle \otimes |1, 1\rangle + 2|1, 0\rangle \otimes |1, 0\rangle + |1, 1\rangle \otimes |1, -1\rangle \\ ||1, 0\rangle\rangle &= |1, -1\rangle \otimes |1, 1\rangle - |1, 1\rangle \otimes |1, -1\rangle \end{aligned}$$

En exploitant l'orthogonalité au sein du sous-espace $S_z=0$, on en déduit l'expression du second ket de type $||0, 0\rangle\rangle$ sous la forme de produits tensoriels de triplets locaux :

$$||0, 0\rangle\rangle = -|1, -1\rangle \otimes |1, 1\rangle + |1, 0\rangle \otimes |1, 0\rangle - |1, 1\rangle \otimes |1, -1\rangle$$

Le passage en représentation de déterminants est alors simple, puisque l'on connaît la représentation des kets propres $|1, 1\rangle$, $|1, 0\rangle$ et $|1, -1\rangle$ de Sc^+ dans une configuration électronique $4s^1 3d^1$, ainsi que l'expression des trois fonctions propres triplet de H_2 . On obtient de cette manière l'expression de la seconde fonction propre de spin total de type singulet de $[\text{Sc}, \text{H}, \text{H}]^+$, ${}^3\Phi_c$, en fonction des six déterminants de base :

$${}^3\Phi_c = -2|\overline{\text{sda}}\text{b}| + |\overline{\text{sda}}\overline{\text{b}}| + |\overline{\text{sda}}\overline{\text{b}}| + |\overline{\text{sda}}\overline{\text{b}}| + |\overline{\text{sda}}\overline{\text{b}}| - 2|\overline{\text{sda}}\overline{\text{b}}|$$

3.1

3.1.2 $\text{Sc}^+ - \text{H}_a$ couplé à H_b

La détermination des fonctions modèles adaptées aux schémas de liaison (a) et (b), c'est-à-dire respectivement $\text{Sc}^+ - \text{H}_a + \text{H}_b$ et $\text{Sc}^+ - \text{H}_b + \text{H}_a$, s'effectue selon une démarche similaire à celle utilisée dans la section précédente. On illustre cette démarche en s'appuyant sur le cas de la recherche des fonctions modèles associées à $\text{Sc}^+ - \text{H}_a + \text{H}_b$. Dans ce cas, $\hat{\mathbf{S}}_1$ est l'opérateur de spin associé au fragment $(\text{ScH}_a)^+$ et $\hat{\mathbf{S}}_2$ est celui associé à l'atome d'hydrogène H_b . Les deux fonctions propres de $[\text{Sc}, \text{H}, \text{H}]^+$ qui nous intéressent sont des fonctions de spin singulet, que l'on ne peut concevoir qu'avec des combinaisons linéaires de produits tensoriels de fonctions localement doublets de spin sur chaque fragment. Le couplage de deux fonctions doublets de spin pour constituer une fonction singulet est classique, mais il faut au préalable déterminer des fonctions propres de spin doublet pour chaque fragment. Dans le cas de l'atome H_b , il n'y a pas d'ambiguïté : on a les deux fonctions $|\mathbf{S}_2 = 1/2, \mathbf{S}_{2z} = \pm 1/2\rangle$. En revanche, il y a de multiples façons de bâtir le couple de fonctions propres doublets du fragment $(\text{ScH}_a)^+$ associé à $|\mathbf{S}_1 = 1/2, \mathbf{S}_{1z} = +1/2\rangle$, et de façon symétrique celui associé à $|\mathbf{S}_1 = 1/2, \mathbf{S}_{1z} = -1/2\rangle$ [37]. Dans notre cas, nous avons choisi de bâtir ces fonctions doublets de spin de $(\text{ScH}_a)^+$ de telle sorte qu'elles résultent du produit de fonctions propres de spin de Sc^+ (singulet ou triplet) et de H_a (doublet).

Dans une configuration électronique $4s^1 3d^1$, le cation Sc^+ présente deux états électroniques (${}^1\text{D}$ et ${}^3\text{D}$). Le couplage du cation Sc^+ dans l'état singulet ${}^1\text{D}$ avec H_a conduit à un premier jeu de fonctions doublets de spin associées à $|\mathbf{S}_1 = 1/2, \mathbf{S}_{1z} = \pm 1/2\rangle$:

$$\begin{cases} |\overline{\text{sda}}| - |\overline{\text{sda}}| \\ |\overline{\text{sda}}| - |\overline{\text{sda}}| \end{cases}$$

Les deux autres fonctions, associées au couplage de Sc^+ dans l'état triplet ${}^3\text{D}$ avec H_a , s'obtiennent également facilement :

$$\begin{cases} 2|\overline{\text{sda}}| - |\overline{\text{sda}}| - |\overline{\text{sda}}| \\ |\overline{\text{sda}}| + |\overline{\text{sda}}| - 2|\overline{\text{sda}}| \end{cases}$$

Le couplage d'un doublet de spin local sur $(\text{ScH}_a)^+$ ainsi bâti avec un atome d'hydrogène H_b conduit aux deux fonctions ${}^1\Phi_a$ et ${}^3\Phi_a$:

$$\begin{aligned}
{}^1\Phi_a &= -|\bar{s}\bar{d}a\bar{b}| + |\bar{s}\bar{d}\bar{a}b| + |\bar{s}d\bar{a}\bar{b}| - |\bar{s}\bar{d}\bar{a}\bar{b}| \\
{}^3\Phi_a &= -2|\bar{s}\bar{d}a\bar{b}| + |\bar{s}\bar{d}\bar{a}b| + |\bar{s}\bar{d}\bar{a}\bar{b}| + |\bar{s}d\bar{a}\bar{b}| - 2|\bar{s}\bar{d}\bar{a}\bar{b}|
\end{aligned}$$

3.1.3 Représentation du hamiltonien effectif de $[\text{Sc}, \text{H}, \text{H}]^+$

Le développement non normalisé dans la base des six déterminants des deux fonctions propres de spin singulet associées à chaque mode de liaison (a), (b) et (c) est donné dans la table 3.2. On peut noter que l'on obtient au signe près trois fois les mêmes types de combinaisons linéaires. Il convient néanmoins de normaliser ces fonctions. Or cette normalisation fait intervenir le recouvrement entre chaque couple de fonctions modèles. Ce recouvrement dépend de l'atome situé à l'infini, donc du mode de couplage. De plus, les fonctions modèles sont exprimées sur des déterminants fondés sur des orbitales atomiques. Or si les orbitales 4s, a et b sont indépendantes du mode de couplage, il n'en est pas de même pour les orbitales d qui dépendent du repère dans lequel elles sont exprimées (cf section 3.2). En définitive, afin de pouvoir additionner les hamiltoniens effectifs associés aux trois modes de liaison, il convient de les exprimer dans une même base de fonctions modèles.

| Liaison Dét. | $\text{Sc}^+ - \text{H}_a + \text{H}_b$ (a) | | $\text{Sc}^+ - \text{H}_b + \text{H}_a$ (b) | | $\text{Sc}^+ + \text{H}_a - \text{H}_b$ (c) | |
|----------------------------------|---|--------------|---|--------------|---|--------------|
| | ${}^3\Phi_a$ | ${}^1\Phi_a$ | ${}^3\Phi_b$ | ${}^1\Phi_b$ | ${}^3\Phi_c$ | ${}^1\Phi_c$ |
| $ \bar{s}\bar{d}a\bar{b} $ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| $ \bar{s}\bar{d}\bar{a}b $ | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| $ \bar{s}d\bar{a}\bar{b} $ | -2 | 0 | -2 | 0 | -2 | 0 |
| $ \bar{s}\bar{d}\bar{a}\bar{b} $ | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| $ \bar{s}\bar{d}a\bar{b} $ | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| $ \bar{s}\bar{d}\bar{a}b $ | -2 | 0 | -2 | 0 | -2 | 0 |

TAB. 3.2: Représentations sous forme de combinaisons linéaires de déterminants des fonctions modèles de ScH_2^+ en fonction du mode de couplage entre les 3 atomes.

La représentation du hamiltonien effectif associé au schéma de liaison $\text{ScH}_a^+ + \text{H}_b$ (a) dans la base $\{{}^1\Phi_a, {}^3\Phi_a\}$ est strictement identique à celle du hamiltonien effectif déterminé pour $(\text{ScH}_a)^+$ au chapitre précédent puisque l'on néglige l'interaction avec H_b :

$$\underline{\underline{\mathbb{H}}}_a = \begin{matrix} & |{}^1\phi_a\rangle & |{}^3\phi_a\rangle \\ \begin{matrix} \langle {}^1\Phi_a| \\ \langle {}^3\Phi_a| \end{matrix} & \begin{bmatrix} E_{\text{Sc}^+ - \text{H}_a}^1 + E_{\text{H}} & \delta_{1/3} \\ \delta_{1/3} & E_{\text{Sc}^+ - \text{H}_a}^3 + E_{\text{H}} \end{bmatrix} \end{matrix}$$

Dans la matrice précédente, $E_{\text{Sc-H}_a}^1$ ($E_{\text{Sc-H}_a}^3$) désigne l'énergie associée à la fonction modèle ${}^1\Phi_a$ (${}^3\Phi_a$) lorsque l'atome H_b est situé à l'infini et E_{H} désigne l'énergie d'un atome d'hydrogène isolé. $\delta_{1/3}$ correspond au terme de couplage entre les fonctions modèles ${}^1\Phi_a$ et ${}^3\Phi_a$, couplage propre à chaque configuration électronique de Sc^+ .

De la même façon, la représentation du hamiltonien effectif associé au schéma de liaison $\text{ScH}_b^+ + \text{H}_a(b)$ dans la base $\{|{}^1\Phi_b\rangle, |{}^3\Phi_b\rangle\}$ est strictement identique à celle du hamiltonien effectif déterminé pour $(\text{ScH}_a)^+$ au chapitre précédent car on néglige l'interaction avec H_a :

$$\underline{\underline{H}}_b = \begin{array}{c} \langle {}^1\Phi_b | \\ \langle {}^3\Phi_b | \end{array} \begin{array}{cc} |{}^1\Phi_b\rangle & |{}^3\Phi_b\rangle \\ \left[\begin{array}{cc} E_{\text{Sc-H}_b}^1 + E_{\text{H}} & \delta_{1/3} \\ \delta_{1/3} & E_{\text{Sc-H}_b}^3 + E_{\text{H}} \end{array} \right] \end{array}$$

La représentation du hamiltonien effectif associé au schéma de liaison $\text{Sc}^+ + \text{H}_2(c)$ est diagonale dans la base $\{|{}^1\Phi_c\rangle, |{}^3\Phi_c\rangle\}$ puisque l'on néglige les interactions entre Sc^+ et H_2 dans ce schéma de liaison :

$$\underline{\underline{H}}_c = \begin{array}{c} \langle {}^1\Phi_c | \\ \langle {}^3\Phi_c | \end{array} \begin{array}{cc} |{}^1\Phi_c\rangle & |{}^3\Phi_c\rangle \\ \left[\begin{array}{cc} E({}^1\text{H}_2) + E({}^1\text{D Sc}^+) & 0 \\ 0 & E({}^3\text{H}_2) + E({}^3\text{D Sc}^+) \end{array} \right] \end{array}$$

Le hamiltonien effectif total associé à $[\text{Sc}, \text{H}, \text{H}]^+$ s'exprime comme la somme des hamiltoniens associés aux schémas de liaison (a), (b) et (c). Comme on l'a précédemment expliqué, deux opérations doivent être effectuées au préalable. D'une part, il faut faire le choix d'une représentation commune pour les orbitales atomiques constituant les déterminants, ce qui est détaillé dans la section suivante (3.2). D'autre part, il faut opérer le choix d'une base de fonctions modèles commune aux trois contributions au hamiltonien effectif. Nous avons choisi la base $\{|{}^1\Phi_c\rangle, |{}^3\Phi_c\rangle\}$ pour exprimer le hamiltonien effectif total. Pour effectuer le changement de base dans le cas du hamiltonien effectif associé au mode de liaison (a), on a besoin de la matrice S_{aa} des recouvrements entre les fonctions modèles $|{}^1\Phi_a\rangle$ et $|{}^3\Phi_a\rangle$ que l'on extrait de nos calculs sur $(\text{ScH})^+$.

On a aussi besoin de la matrice S_{ca} des produits scalaires entre les bases $\{|{}^1\Phi_c\rangle, |{}^3\Phi_c\rangle\}$ et $\{|{}^1\Phi_a\rangle, |{}^3\Phi_a\rangle\}$. Cette matrice est notée S_{ac} et l'on a : $S_{ac} = {}^t S_{ca}$. Dans la mesure où l'on se trouve en base non orthonormale, la matrice $\underline{\underline{H}}_a^c$ associée au hamiltonien effectif \hat{H}_a dans la base $\{|{}^1\Phi_c\rangle, |{}^3\Phi_c\rangle\}$ est :

$$\underline{\underline{H}}_a^c = S_{ca} \cdot S_{aa}^{-1} \cdot \underline{\underline{H}}_a \cdot S_{aa}^{-1} \cdot S_{ac}$$

De la même manière le hamiltonien effectif \hat{H}_b associé au mode de liaison (b) s'exprime dans la base $\{|{}^1\Phi_c\rangle, |{}^3\Phi_c\rangle\}$ sous la forme :

$$\underline{\underline{H}}_b^c = S_{cb} \cdot S_{bb}^{-1} \cdot \underline{\underline{H}}_b \cdot S_{bb}^{-1} \cdot S_{bc}$$

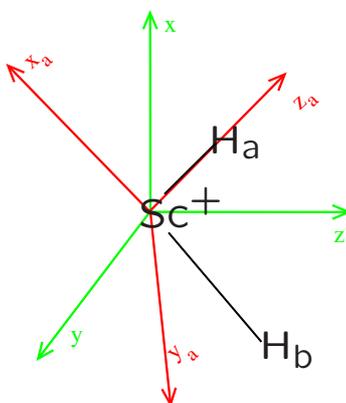
Enfin, il ne reste plus qu'à faire la somme des trois hamiltoniens effectifs exprimés dans une base commune¹. Ainsi, le hamiltonien effectif H_{eff} associé à ScH_2^+ s'exprime dans la base $\{ |^3\Phi_c\rangle, |^1\Phi_c\rangle \}$ sous la forme :

$$H_{\text{eff}} = \underline{\underline{H}}_a^c(r_{\text{Sc}-\text{H}_a}) + \underline{\underline{H}}_b^c(r_{\text{Sc}-\text{H}_b}) + \underline{\underline{H}}_c(r_{\text{H}_a-\text{H}_b})$$

3.2

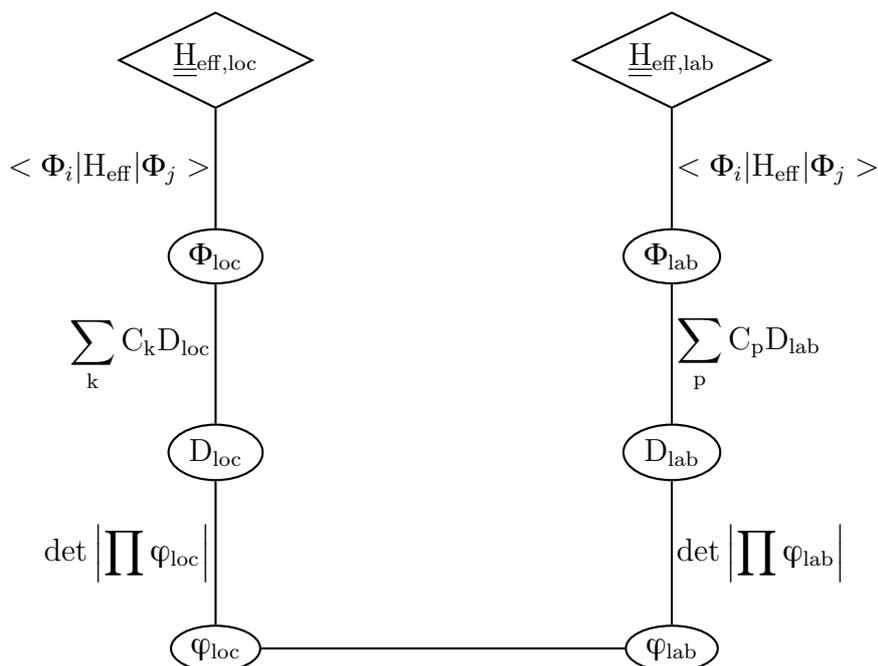
3.2 Choix d'un repère commun

L'étape préalable à la somme des contributions des trois schémas de liaison à l'hamiltonien effectif consiste à se donner une représentation des trois contributions dans une base de fonctions modèles (Φ_{lab}) exprimées dans une base commune de déterminants (D_{lab}), eux-mêmes exprimés avec des orbitales (φ_{lab}) communes. Ceci est illustré sur le schéma ci-dessous pour la contribution au hamiltonien effectif associé à $\text{Sc}^+-\text{H}_a + \text{H}_b$. Ce hamiltonien est, par construction, exprimé dans une base de fonctions modèles locales (Φ_{loc}), combinaisons linéaires de déterminants (D_{loc}) bâtis sur des orbitales atomiques (φ_{loc}) orientées dans le repère local (x_a, y_a, z_a) .

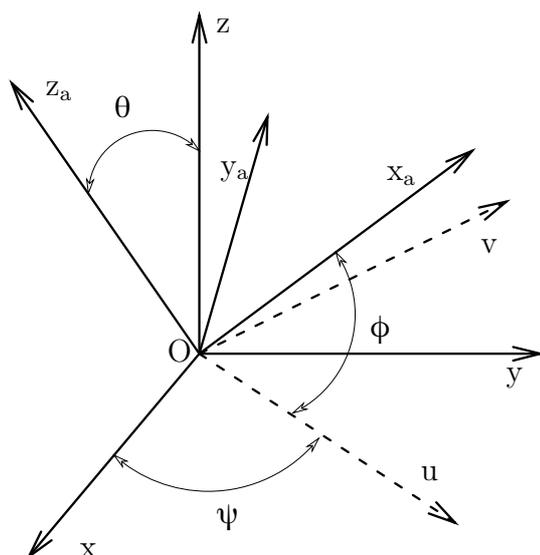


Il faut donc exprimer les orbitales φ_{loc} en fonction des orbitales φ_{lab} , afin de dériver la contribution au hamiltonien effectif du schéma de liaison $\text{Sc}^+-\text{H}_a + \text{H}_b$ dans la base Φ_{lab} . On schématise ci-dessous la démarche correspondante.

¹En fait, un quatrième terme constant est rajouté. Il s'agit d'un hamiltonien, diagonal dans la base $\{ |^1\Phi_c\rangle, |^3\Phi_c\rangle \}$, qui correspond aux états du système à dissociation : $\text{Sc}^+ + \text{H} + \text{H}$.



En premier lieu, on calcule le produit scalaire entre les orbitales atomiques exprimées dans le repère local (φ_{loc}) (par exemple $d_{x_a y_a}$) et celles exprimées dans le repère du laboratoire (φ_{lab}) (par exemple d_{xy}). Pour ce faire, il faut d'abord établir la matrice de passage entre le repère du laboratoire (x, y, z) et le repère local $\rightarrow (x_a, y_a, z_a)$. Le passage entre ces deux repères est une rotation. On peut calculer la matrice de passage à partir des trois angles d'Euler ψ, θ, ϕ :



$$(x, y, z) \xrightarrow[\text{rotation } \psi]{\text{Autour de Oz}} (u, v, z)$$

$$(u, v, z) \xrightarrow[\text{rotation } \theta]{\text{Autour de Ou}} (u, w, z_a)$$

$$(u, w, z_a) \xrightarrow[\text{rotation } \phi]{\text{Autour de Oz}_a} (x_a, y_a, z_a)$$

Le changement de repère se fait en appliquant successivement les trois rotations élémentaires. De ce fait, la matrice de passage est le produit des matrices associées à ces rotations :

$$\begin{bmatrix} x_a \\ y_a \\ z_a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \psi \cos \phi - \sin \psi \sin \phi \cos \theta & -\cos \psi \sin \phi - \sin \psi \cos \phi \cos \theta & \sin \theta \sin \psi \\ \sin \psi \cos \phi + \cos \psi \sin \phi \cos \theta & -\sin \psi \sin \phi + \cos \psi \cos \phi \cos \theta & -\sin \theta \cos \psi \\ \sin \phi \sin \theta & \cos \phi \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

La matrice précédente permet d'obtenir l'expression de (x_a, y_a, z_a) sous la forme de combinaisons linéaires de (x, y, z) . On en déduit par substitution l'expression d'une orbitale d définie dans le repère local sur la base des orbitales d définies dans le repère commun du laboratoire. Le calcul correspondant est détaillé dans l'annexe B.1. Le produit scalaire entre les déterminants locaux et les déterminants du laboratoire n'est autre que le déterminant des recouvrements $\langle \varphi_{\text{loc}} | \varphi_{\text{lab}} \rangle$

$$\begin{aligned} \langle D_{\text{loc}} | D_{\text{lab}} \rangle &= \left\langle \det \left| \prod \varphi_{\text{loc}} \right| \middle| \det \left| \prod \varphi_{\text{lab}} \right| \right\rangle \\ &= \det |\langle \varphi_{\text{loc}} | \varphi_{\text{lab}} \rangle| \end{aligned}$$

On en déduit aisément la matrice de recouvrement entre les fonctions modèles définies dans le repère local et celles définies dans le repère du laboratoire :

$$\langle \Phi_{\text{loc}} | \Phi_{\text{lab}} \rangle = \left\langle \sum_k C_k D_{\text{loc}} \middle| \sum_p C_p D_{\text{lab}} \right\rangle$$

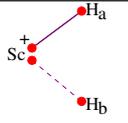
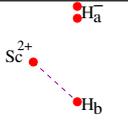
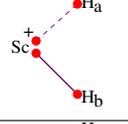
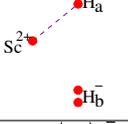
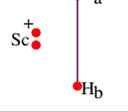
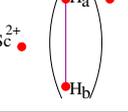
En définitive, on peut calculer la matrice de recouvrement $S_{\text{loc/lab}}^\Phi$ entre les fonctions modèles exprimées dans le repère local et celles exprimées dans le repère du laboratoire. Si on appelle $S_{\text{loc/loc}}^\Phi$ la matrice de recouvrement entre les fonctions modèles définies dans le repère local, le changement de repère du hamiltonien effectif, du repère local vers le repère du laboratoire, est un changement de base non orthonormale et s'écrit de la même manière que dans la sous-section précédente (3.1.3) :

$$\underline{H}_{\text{eff,lab}} = S_{\text{lab/loc}}^\Phi \cdot (S_{\text{loc/loc}}^\Phi)^{-1} \cdot \underline{H}_{\text{eff,loc}} \cdot (S_{\text{loc/loc}}^\Phi)^{-1} \cdot S_{\text{loc/lab}}^\Phi$$

3.3 Introduction des fonctions modèles ioniques

Dans la section 3.1, nous avons illustré la construction des fonctions modèles covalentes associées aux trois schémas de liaison (a), (b) et (c), en nous limitant au cas où la configuration électronique de Sc^+ est de type $4s^1 3d^1$. L'établissement des fonctions modèles covalentes pour ScH_2^+ , où Sc^+ est dans une configuration électronique de type $3d^2$, est effectué de la même manière, si ce n'est que ces fonctions modèles sont plus longues à établir et à calculer que lorsque le Sc^+ est de type $4s^1 3d^1$. Nous ne détaillons volontairement pas ces calculs qui ont été automatisés dans notre programme.

Les composantes ioniques associées à la liaison $(\text{ScH})^+$ des schémas de liaison (a) et (b) ont une contribution non négligeable à l'énergie de liaison du système $(\text{ScH})^+$, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1. L'établissement des fonctions modèles correspondantes est un peu plus délicat que dans le cas des formes covalentes. On peut comprendre cette difficulté en considérant la table 3.3, où l'on représente la forme ionique principale associée aux deux schémas de liaison (a) et (b) :

| schéma de liaison \ forme | forme | |
|---------------------------|--|--|
| | covalente | ionique |
| (a) |  |  |
| (b) |  |  |
| (c) |  |  |

TAB. 3.3: Modes de couplage covalent et ionique dans ScH_2^+ . On représente en pointillés les couplages covalents entre deux fragments à l'infini l'un de l'autre.

Dans le cas du schéma de liaison (c), on pourrait introduire des formes ioniques associées à la liaison $\text{H}_a - \text{H}_b$. D'après la littérature, ces formes ont une contribution énergétique relativement faible sur la liaison H-H. Nous avons donc fait le choix de les traiter de façon implicite dans la partie du hamiltonien effectif correspondant au schéma de liaison (c), c'est-à-dire dans le potentiel de H_2 .

L'introduction des fonctions modèles ioniques associées aux deux schémas de liaison (a) et (b) a deux conséquences assez subtiles. En effet, si l'on considère la troisième partie du hamiltonien effectif associée au schéma de liaison (c) – dans lequel le noyau de scandium est infiniment éloigné des deux noyaux d'hydrogène – les deux configurations électroniques associées aux deux formes ioniques introduites pour (a) et (b) (cf table 3.3) représentent des transferts de charge de type $\text{Sc}^{2+} (\text{H}_2)^-$. Ainsi, l'extension de la représentation des hamiltoniens effectifs \hat{H}_a et \hat{H}_b aux formes ioniques de (a) et (b) correspond à l'introduction de transferts de charge pour le troisième schéma de liaison. L'évaluation des éléments de matrice de \hat{H}_c dans la base des fonctions modèles associées à ces transferts de charge a été réalisée à partir de calculs *ab initio* sur Sc^{2+} et sur H_2^- . On a effectué pour H_2^- une interaction de configurations sur les orbitales moléculaires issues du calcul sur H_2 . Ainsi, les hamiltoniens effectifs associés à $\text{Sc}^+ + \text{H}_2$ et à $\text{Sc}^{2+} + \text{H}_2^-$ peuvent être exprimés dans une base commune d'orbitales atomiques, de type OAP.

On peut comprendre ceci en considérant l'expression des fonctions modèles ioniques dans une base de déterminants bâtis sur les orbitales 4s, a et b, c'est-à-dire en supposant

que Sc^{2+} est dans son état $^2\text{S}(4s)$. Une seule fonction modèle ionique correspond à la forme ionique de la forme (a). En effet, si l'on considère le fragment ScH_a^+ , la représentation de la forme ionique $\text{Sc}^{2+}([\text{D}(4s)])\text{H}_a^-$ est le déterminant $|\text{sa}\bar{a}|$. On en déduit ainsi facilement l'expression de la fonction modèle $\Phi_a^{\text{ion,a}}$ associée à $\text{Sc}^{2+}\text{H}_a^- + \text{H}_b$ correspondant au couplage singulet de $\text{Sc}^{2+}([\text{D}(4s)])\text{H}_a^-$ avec H_b : $|\text{sa}\bar{a}\bar{b}| - |\bar{\text{sa}}\bar{a}\bar{b}|$. De la même façon, on peut construire $\Phi_b^{\text{ion,b}}$, représentation de la forme ionique associée à $\text{Sc}^{2+}([\text{D}(4s)])\text{H}_b^-$ avec H_a : $|\text{sa}\bar{a}\bar{b}| - |\bar{\text{sa}}\bar{a}\bar{b}|$.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, le schéma de liaison (c) correspond formellement à un atome de scandium infiniment éloigné de $\text{H}_a - \text{H}_b$. Dans une telle géométrie, la fonction modèle Φ_a^{ion} correspond à un dication Sc^{2+} dans une configuration électronique $4s^1$, un ion H_a^- de configuration (a)² et un atome d'hydrogène H_b de configuration (b)¹. De même, la fonction modèle $\Phi_b^{\text{ion,b}}$ correspond à un dication Sc^{2+} dans une configuration électronique $4s^1$, un ion H_b^- de configuration électronique (b)² et un atome d'hydrogène H_a de configuration (a)¹. On retrouve ainsi une représentation des deux formes résonantes de Sc^{2+} et H_2^- . Ainsi, les deux formes résonantes de H_2^- sont $\text{H}_a^- - \text{H}_b$, dont la fonction modèle associée est $|\bar{a}\bar{a}\bar{b}|$, et $\text{H}_a - \text{H}_b^-$, dont la fonction modèle associée est $|\bar{a}\bar{b}\bar{b}|$. Les fonctions modèles associées à ScH_2^+ sont obtenues en couplant en singulet ces fonctions modèles avec l'électron sur l'orbitale $4s$ du Sc^{2+} .

$$\begin{aligned}\Phi_c^{\text{ion,a}} &= |\bar{\text{sa}}\bar{a}\bar{b}| - |\text{sa}\bar{a}\bar{b}| \\ \Phi_c^{\text{ion,b}} &= |\bar{\text{sab}}\bar{b}| - |\bar{\text{sa}}\bar{b}\bar{b}|\end{aligned}$$

Un autre type de transfert de charge doit être évalué : il s'agit cette fois de situation du type $(\text{ScH})^{2+} + \text{H}^-$. Considérons en effet la configuration électronique de la forme (a), $\Phi_a^{\text{ion,a}}$, dans la géométrie associée à la forme (b), c'est-à-dire avec une distance infinie entre le fragment $(\text{Sc} - \text{H}_b)^+$ et H_a . On a un ion hydrure H_a^- dans une configuration électronique (a)² et un dication ScH_b^{2+} dans une configuration électronique $4s^1\text{b}^1$. L'évaluation de l'énergie de ce type de forme se fait dans le cadre du formalisme des hamiltoniens effectifs selon le même principe que pour $(\text{ScH})^+$. Ainsi, on effectue un calcul *ab initio* sur ScH_2^{2+} en faisant une interaction de configuration sur les orbitales moléculaires issues du calcul sur $(\text{ScH})^+$.

| | (a) | | (b) | | (c) | |
|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | $\Phi_a^{\text{ion,a}}$ | $\Phi_a^{\text{ion,b}}$ | $\Phi_b^{\text{ion,b}}$ | $\Phi_b^{\text{ion,a}}$ | $\Phi_c^{\text{ion,a}}$ | $\Phi_c^{\text{ion,b}}$ |
| $ \text{sa}\bar{a}\bar{b} $ | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 |
| $ \bar{\text{sa}}\bar{a}\bar{b} $ | -1 | 0 | 0 | -1 | -1 | 0 |
| $ \bar{\text{sab}}\bar{b} $ | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 |
| $ \bar{\text{sa}}\bar{b}\bar{b} $ | 0 | -1 | -1 | 0 | 0 | -1 |

3.3.1 Corrélation dynamique à la dissociation

Comme nous l'avons dit plus haut, l'espace actif ($4s(\text{Sc}), 3d(\text{Sc}), 1s(\text{H})$) utilisé pour le calcul MCSCF ne permet pas de prendre en compte la corrélation dynamique. Le choix de la représentation du hamiltonien effectif permet de remédier à ce défaut dans la géométrie du système à dissociation. Les performances du calcul *ab initio* pour la description des énergies relatives des états atomiques sont comparées aux résultats expérimentaux dans la table 3.4. On peut noter dans cette table des défauts associées aux méthodes *ab initio* qui n'incluent pas la corrélation dynamique. On note en particulier la sous-estimation du potentiel d'ionisation de Sc^+ et de l'affinité électronique de H. Ces deux défauts affectent la position des formes Valence-Bond ioniques par rapport aux formes covalentes. Un autre défaut observé pour les cations métalliques de la première ligne réside dans la surestimation des énergies d'excitation $4s \rightarrow 3d$. Ainsi, tous les états électroniques de Sc^+ associés à une configuration $3d^2$ sont trop hauts en énergie au niveau MCSCF. Ce type de défaut a une conséquence importante. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre 1, l'hybridation s-d associée à la formation de la liaison résulte d'un mélange des configurations $\text{Sc}^+(4s^1 3d^1)$ et $\text{Sc}^+(3d^2)$. Ainsi, le défaut du calcul MCSCF se traduit par une sous-évaluation des phénomènes d'hybridation s-d.

| Atome | État | Eabs (Gamess) | Erelat (Gamess) | Erelat (exp) |
|---|--------------------------|---------------|-----------------|--------------|
| Sc^+ | $^3\text{D}(\text{sd})$ | -759,5121 | 0 | 0 |
| | $^1\text{D}(\text{sd})$ | -759,4940 | 0,0181 | 0,0111 |
| | $^3\text{F}(\text{d}^2)$ | -759,4479 | 0,0642 | 0,0219 |
| | $^1\text{S}(\text{s}^2)$ | -759,4024 | 0,1098 | 0,0530 |
| | $^3\text{P}(\text{d}^2)$ | -759,3959 | 0,1162 | 0,0548 |
| | $^1\text{D}(\text{d}^2)$ | -759,3926 | 0,1196 | 0,0494 |
| | $^1\text{G}(\text{d}^2)$ | -759,3688 | 0,1433 | 0,0645 |
| | $^1\text{S}(\text{d}^2)$ | -759,2635 | 0,2486 | |
| Sc^{2+} (OAP de $\text{Sc}^+ \ ^1\text{D}(\text{sd})$) | $^2\text{D}(3\text{d})$ | -759,0643 | 0,4478 | na |
| | $^2\text{S}(4\text{s})$ | -758,9033 | 0,6089 | na |
| Sc^{2+} (OAP de $\text{Sc}^+ \ ^1\text{D}(\text{sd})$) | $^2\text{D}(3\text{d})$ | -759,0628 | 0,4492 | na |
| | $^2\text{S}(4\text{s})$ | -758,9134 | 0,5987 | na |
| Sc^{2+} (CAS de valence) | $^2\text{D}(3\text{d})$ | -759,0653 | 0,4468 | 0,4739 |
| | $^2\text{S}(4\text{s})$ | -758,9170 | 0,5951 | 0,5897 |
| H | $^2\text{S}(1\text{s})$ | -0,4998 | 0 | 0 |
| H^- (OAP H) | (1s^2) | -0,3746 | 0,1252 | na |
| H^- (CASSCF) | (1s^2) | -0,4674 | 0,0324 | -0,0282 |

TAB. 3.4: Énergies calculées et expérimentales[27] des différents niveaux d'énergie asymptotiques de Sc^+ , Sc^{2+} , H et H^- .

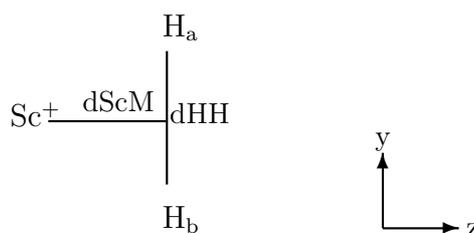
Ce type de défaut peut être corrigé facilement dans le cadre de notre modèle. Il suffit en effet d'appliquer un décalage sur les éléments diagonaux du hamiltonien modèle de manière à reproduire le spectre expérimental. Ces décalages sont ainsi appliqués pour toutes les géométries, afin de corriger le défaut du calcul MCSCF avec un espace actif restreint aux orbitales de valence. Ce principe de correction a été abondamment utilisé, notamment par C.W. Bauschlicher, pour le calcul des énergies de liaison Métal-ligand.

3.4 Résultats

Dans cette partie, on présente les résultats de notre modèle pour la représentation de la surface de potentiel de $[\text{Sc}, \text{H}, \text{H}]^+$. Deux sections de la surface sont présentées. La première correspond à l'insertion du cation Sc^+ dans la liaison H-H avec une contrainte de symétrie \mathcal{C}_{2v} . La seconde partie de la surface présentée correspond à la réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène de H-H par le cation Sc^+ avec une contrainte $\mathcal{C}_{\infty v}$. Il est à noter que ces contraintes de symétrie ne sont pas nécessaires pour mettre en œuvre nos calculs modèles. Nous avons choisi d'imposer ces contraintes dans un souci de comparaison avec le calcul *ab initio* MCSCF effectué avec Gamess.

3.4.1 Insertion de Sc^+ dans H_2

On considère la réaction d'insertion $\text{Sc}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{ScH}_2^+$ restreinte aux géométries \mathcal{C}_{2v} telle que représentée sur le schéma ci-dessous. Pour décrire ScH_2^+ dans cette géométrie, on a besoin de définir seulement deux distances : la distance dHH entre les deux atomes d'hydrogène et la distance dScM entre Sc^+ et le milieu de H_2 .



a) Calcul *ab initio*

Afin d'évaluer notre modèle, on utilise un calcul de référence *ab initio*. Il existe déjà dans la littérature plusieurs études *ab initio* de ScH_2^+ [28, 6, 38], mais toutes se limitent à quelques points particuliers alors que l'on a besoin d'une large partie de la surface.

Une analyse de la structure électronique des réactifs ($\text{Sc}^+ + \text{H}_2$) et du produit d'insertion ScH_2^+ dans leur état fondamental indique un changement de spin. En effet, l'état fondamental du cation Sc^+ est $^3\text{D}(4s^1 3d^1)$, alors que le produit d'insertion ScH_2^+ est dans un état électronique de type singlet de spin puisque les quatre électrons de valence sont associés aux deux liaisons Sc-H. L'introduction du couplage spin-orbite dans notre modèle

pourrait se faire relativement facilement. Il suffirait pour cela d'introduire des couplages *ad hoc* dans le hamiltonien effectif associé au schéma de liaison $\text{Sc}^+ + \text{H}_2$ (c). Cependant, dans la configuration actuelle de notre programme, le couplage spin-orbite n'est pas introduit et seuls les états électroniques de type singulet de spin sont considérés dans les calculs *ab initio*.

La configuration électronique de valence du produit d'insertion ScH_2^+ est de type $(a_1)^2(b_2)^2$, comme indiqué sur la partie gauche de la figure 3.1. L'orbitale moléculaire de symétrie a_1 résulte de la combinaison liante entre l'orbitale liante $\sigma_g(\text{H}_2)$ et une orbitale de symétrie a_1 de Sc^+ , en l'occurrence essentiellement l'orbitale atomique $4s$. L'orbitale moléculaire b_2 résulte de la combinaison liante entre l'orbitale antiliante $\sigma_u(\text{H}_2)$ et une orbitale de symétrie b_2 de Sc^+ , en l'occurrence essentiellement l'orbitale atomique $3d_{yz}$, si l'on se réfère à l'orientation proposée sur le schéma ci-dessus.

On peut aussi considérer cette configuration électronique du produit d'insertion ScH_2^+ en utilisant des orbitales localisées sur chaque liaison $(\text{ScH})^+$, comme nous le faisons dans notre modèle. Les deux orbitales localisées sont deux combinaisons linéaires des orbitales moléculaires a_1 et b_2 . Chacune des deux orbitales locales peut être associée à une liaison $(\text{ScH})^+$ particulière, comme cela a été proposé par W.A. Goddard dans la démarche GVB (Generalized Valence Bond)[8]. On peut cependant définir un jeu de deux orbitales locales, chacune se développant essentiellement sur un atome d'hydrogène et une orbitale hybride sur Sc^+ , combinaison linéaire de l'orbitale $4s$ et de l'orbitale $3d_{yz}$ avec l'orientation utilisée ici. Contrairement aux orbitales moléculaires, les deux orbitales locales ont la même énergie du fait de la symétrie \mathcal{C}_{2v} . On représente sur la figure 3.1 le diagramme d'énergie correspondant.

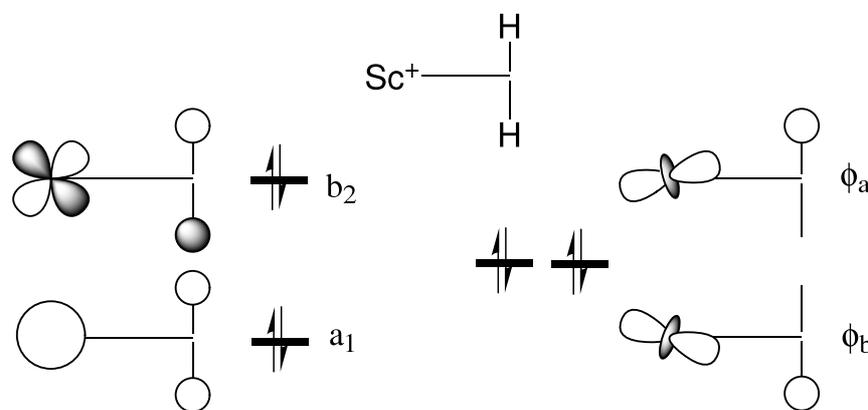


FIG. 3.1: On représente à gauche les orbitales moléculaires issues du calcul *ab initio*. On représente à droite les orbitales locales issues de la démarche GVB.

Dans la géométrie des réactifs ($\text{Sc}^+ + \text{H}_2$), les plus bas états électroniques de type singulet sont associés à $\text{Sc}^+ [^1\text{D}(4s^13d^1)] + \text{H}_2$. L'état fondamental du produit d'insertion ScH_2^+ de type $^1\text{A}_1$ corrèle donc avec deux états $^1\text{A}_1$ dégénérés dans la géométrie de $\text{Sc}^+ + \text{H}_2$ correspondant aux deux configurations électroniques $4s^13d_{x^2-y^2}^1$ et $4s^13d_{z^2}^1$. Cette

dégénérescence est techniquement problématique pour le calcul *ab initio*. Une convergence efficace du calcul MCSCF ne peut en effet être obtenue qu'en considérant une fonction moyennée sur deux états dès que la distance Sc⁺—H₂ est grande, c'est-à-dire quand les deux états ¹A₁ qui résultent des configurations électroniques 4s¹3d¹_{x²-y²} et 4s¹3d¹_{z²} sont quasiment dégénérés.

3.4

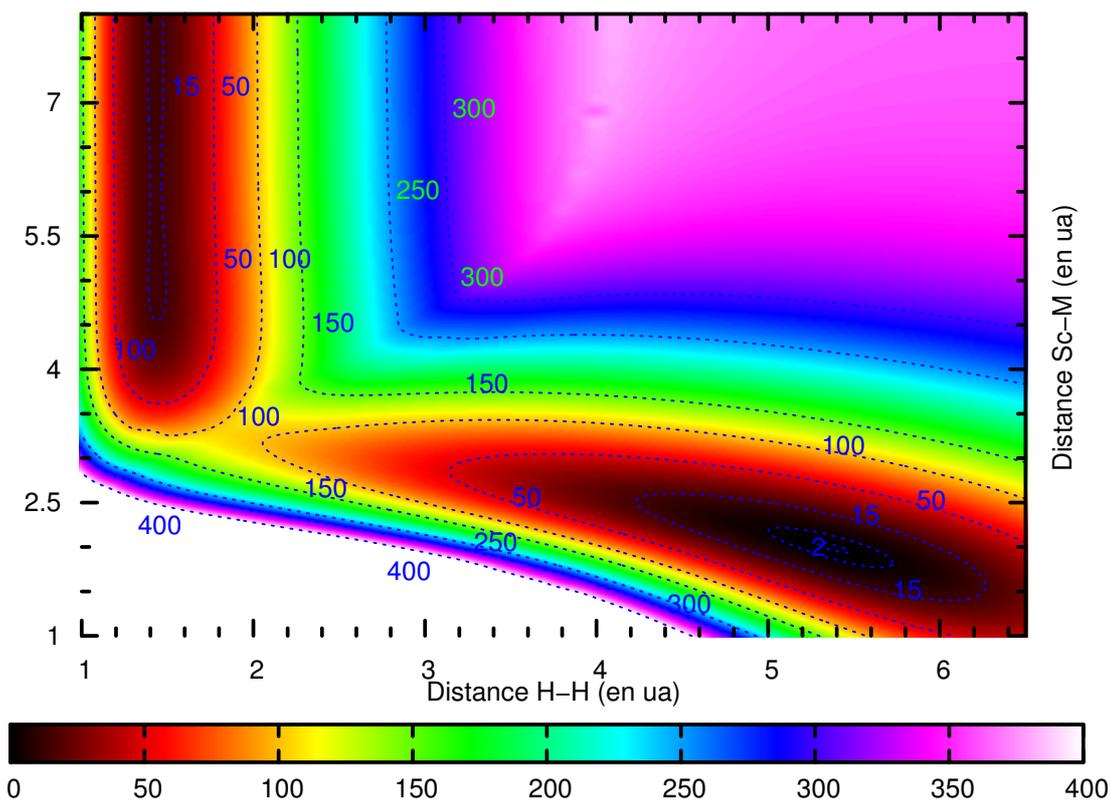


FIG. 3.2: Énergie en kJ/mol du fondamental ¹A₁ de ScH₂⁺ en fonction des distances H-H et Sc-M (où M désigne le milieu de la liaison H₂). On a effectué un calcul MCSCF sur les orbitales de valence.

On effectue Les calculs *ab initio* MCSCF avec un espace actif constitué des deux orbitales 1s associées aux atomes d'hydrogène, ainsi que des orbitales 4s et 3d associées au métal. La surface de potentiel obtenue est représentée sur la figure 3.2, sur laquelle on distingue la voie d'entrée Sc⁺ +H₂, le minimum correspondant au produit d'insertion ScH₂⁺ et l'état de transition connectant ces deux minima. À ce niveau de calcul, la distance H-H dans la voie d'entrée est de 1,44 ua, en bon accord avec la valeur expérimentale de 1,40 ua. Le minimum correspondant au produit d'insertion présente une distance Sc-M de 2,00 ua, et la distance H-H est de 5,36 ua. Ces valeurs sont assez proches de celles obtenues

par Rappé *et al* [38] qui, avec un niveau de calcul supérieur², avaient trouvé une distance Sc-M de 2,00 ua et une distance H-H de 5,29 ua. Harrison *et al* [28] ont aussi effectué des calculs sur le produit d'insertion. Ils donnent des résultats quasiment identiques : une distance Sc-M de 1,97 ua et une distance H-H de 5,29 ua.

L'exothermicité de la réaction d'insertion de Sc⁺ dans H-H, par rapport à l'asymptote Sc⁺ (¹D) + H₂, est de -17,9 kJ/mol à notre niveau de calcul, en excellent accord avec la valeur proposée par Rappé *et al* de -18,4 kJ/mol. L'énergie de l'état de transition par rapport à la voie d'entrée Sc⁺ + H₂ est de 87 kJ/mol à notre niveau de calcul, fortement surestimée par rapport à la valeur proposée par Rappé *et al* de 71,9 kJ/mol. L'état de transition sur notre surface de potentiel, qui correspond à une distance H-H de 1,88 ua et une distance Sc-M de 3,32 ua, est plus proche de la voie d'entrée que dans le cas du calcul de Rappé *et al* (Sc-M=3,43 ua, H-H=1,67 ua).

b) Modèle

Intéressons nous maintenant aux résultats de notre modèle. Sur la figure 3.3, on représente la surface de potentiel calculée avec notre hamiltonien effectif pour l'état fondamental ¹A₁ de ScH₂⁺ en géométrie C_{2v}. On constate sur la figure 3.3 que l'on retrouve globalement la même surface de potentiel que celle donnée par le calcul *ab initio*. En particulier, on a la même topographie avec deux minima séparés par un col. Le minimum associé aux réactifs Sc⁺ + H₂ est identique à celui trouvé par le calcul *ab initio* direct. Il correspond à une distance Sc-M infinie et une distance H-H de 1,43 ua. Ce résultat était attendu, dans la mesure où l'on ne trouve dans cette partie de la surface de potentiel que des interactions à deux corps.

Le minimum associé au produit d'insertion correspond à une distance H - H de 4,76 ua et à une distance Sc - M de 2,30 ua. On a donc une distance Sc-M nettement plus longue que dans le calcul *ab initio* (0,3 ua d'écart) et à une distance H-H plus courte (0,6 ua de différence). Néanmoins, la géométrie d'équilibre est globalement assez bien respectée et il faut relativiser cet écart. En effet, la surface de potentiel est très plate au niveau du produit d'insertion. Ainsi l'énergie donnée par le calcul *ab initio* au niveau de la géométrie du produit d'insertion est de seulement 6,5 kJ/mol au-dessus de l'énergie du minimum local donné par notre modèle. L'énergie du produit d'insertion est de 34 kJ/mol au-dessus de celle des réactifs Sc⁺ + H₂. *A contrario*, le calcul *ab initio* donnait une énergie du produit d'insertion de 18 kJ/mol en dessous de celle des réactifs. On a donc une erreur de l'ordre de 50 kJ/mol, qui peut s'interpréter par le fait que les interactions «à trois corps», négligées dans notre modèle, sont importantes dans le produit alors qu'elles sont absentes dans Sc⁺ + H₂.

L'état de transition pour sa part est caractérisé par une distance Sc-M de 3,39 ua et une distance H-H de 1,93 ua. Ces deux distances sont en relativement bon accord avec la géométrie trouvée lors du calcul *ab initio* (les écarts sont inférieurs à 0,1 ua). L'état de tran-

²Ce calcul a été effectué en faisant une interaction de configurations des simples et doubles excitations sur une fonction multiréférence (MCSCF+1+2)

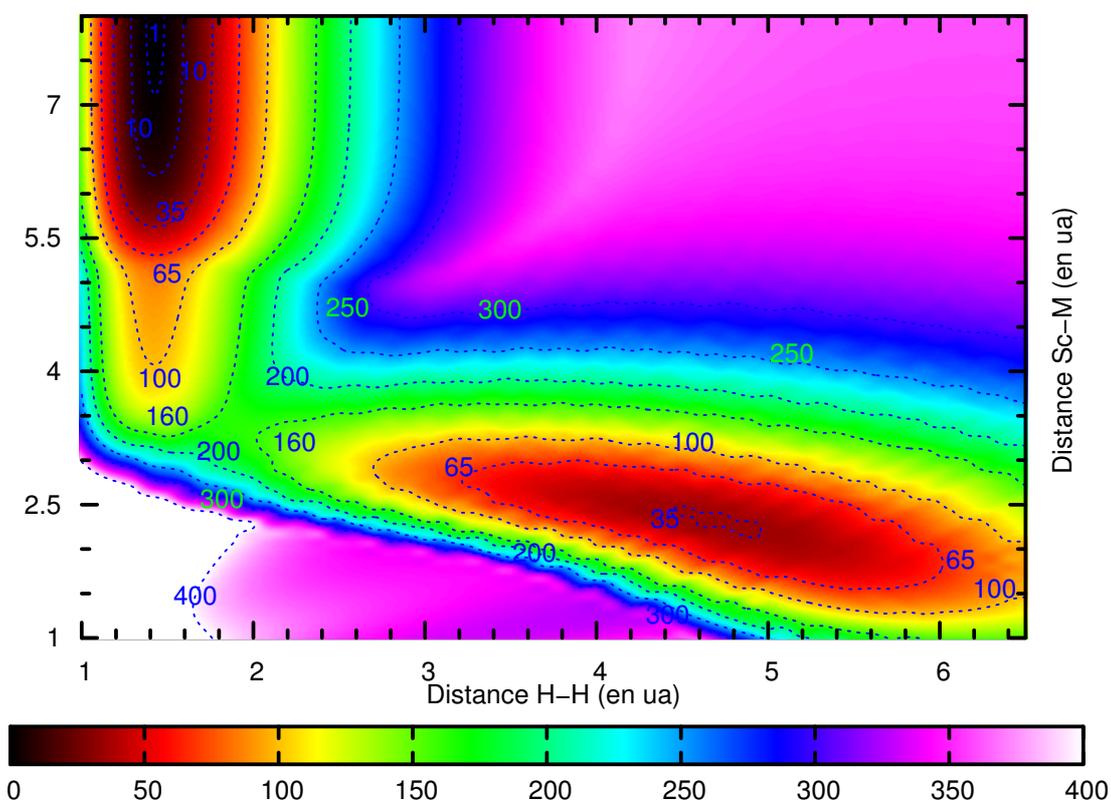


FIG. 3.3: Énergie en kJ/mol pour le fondamental 1A_1 de ScH_2^+ en géométrie C_{2v} en fonction des distances H-H et Sc-M (où M désigne le milieu de la liaison H_2). On a modélisé la molécule à partir des potentiels à deux corps).

sition se trouve 164 kJ/mol au-dessus de la voie d'entrée $Sc^+ + H_2$, contre 54 kJ/mol dans le calcul *ab initio*. Comme les distances entre chaque paire d'atomes sont simultanément courtes, il est normal que les interactions à trois corps soient plus importantes dans cette zone que dans la zone autour du produit d'insertion où l'erreur est de l'ordre de 50 kJ/mol. Pour mémoire, dans le cas de l'insertion de H dans H_2 décrit dans le chapitre précédent (cf page 51), l'erreur dans la zone physiquement intéressante est légèrement inférieure à 50 kJ/mol. De ce fait, les résultats pour ScH_2^+ obtenus sont assez satisfaisants, la région où l'on a des interactions à trois corps (état de transition et produit d'insertion) étant globalement trop haute de 50 à 100 kJ/mol.

c) Différences entre le modèle à deux corps et le calcul *ab initio*

Afin d'étudier plus précisément les différences entre les deux surfaces de potentiel, on représente sur la figure 3.4 la différence entre l'énergie du fondamental 1A_1 donnée par le modèle et celle donnée par le calcul *ab initio* en fonction des distances H-H et Sc-M. On

constate sur cette figure que l'écart entre le modèle et le calcul *ab initio* est négligeable quand la distance Sc-M dépasse 6 ua. En effet, dans ces géométries, il ne subsiste que l'interaction à deux corps entre les deux atomes d'hydrogène. Comme expliqué précédemment, l'écart entre le modèle et le calcul *ab initio* est maximum quand les trois distances interatomiques sont simultanément faibles. Dans la zone intéressante, la différence entre le calcul modèle et le calcul *ab initio* ne dépasse plus 50 kJ/mol, ce qui est relativement satisfaisant, compte tenu de l'ampleur des approximations et de l'erreur du même ordre que l'on a trouvée pour H_3 .

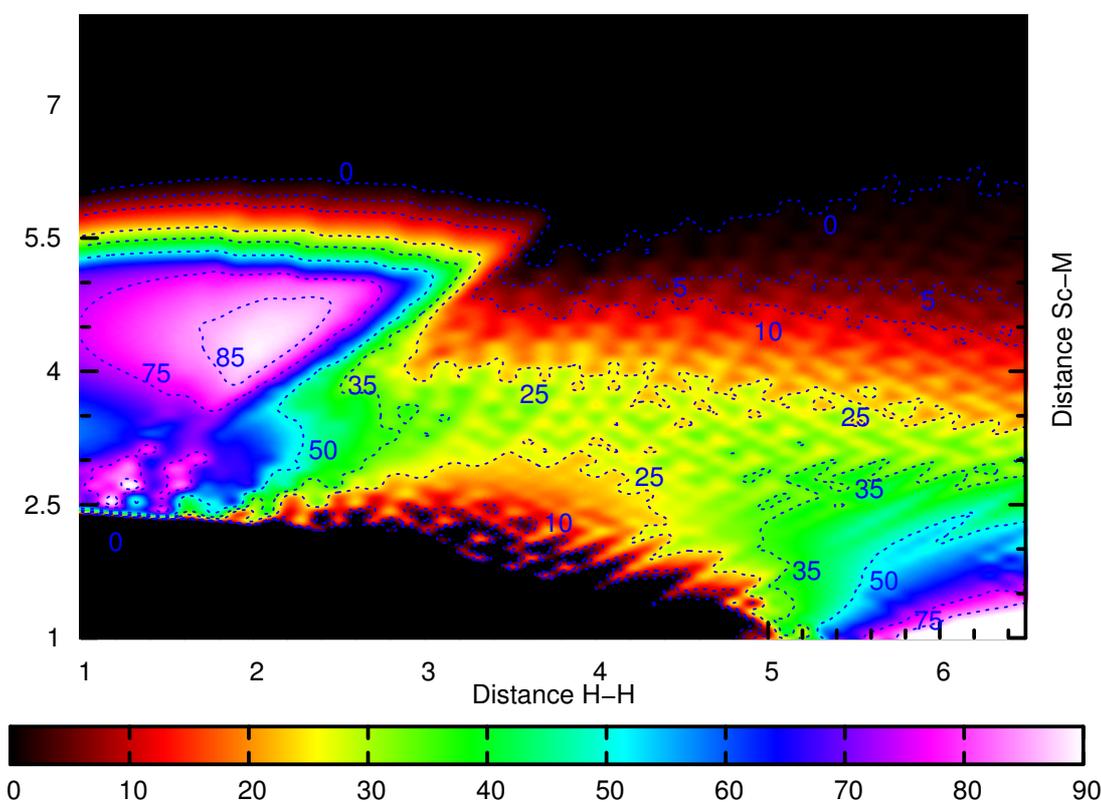


FIG. 3.4: Différence en kJ/mol entre l'énergie de la modélisation du fondamental de 1A_1 de ScH_2^+ et de celle donnée par le calcul *ab initio* en fonction des distances H-H et Sc-M (où M désigne le milieu de la liaison H_2).

En définitive, notre modèle permet de retrouver les géométries de l'état d'équilibre et de l'état de transition avec une précision satisfaisante. D'un point de vue thermodynamique, on fait une erreur sur l'enthalpie de la réaction de l'ordre de 50 kJ/mol, ce qui reste acceptable. D'un point de vue cinétique, l'erreur sur l'énergie de l'état de transition atteint 100 kJ/mol. Notre modèle ne donne de fait qu'un simple ordre de grandeur. On aimerait donc le corriger afin d'obtenir des résultats plus quantitatifs.

d) Correction du modèle

De même que pour H_3 (cf page 51), on peut émettre l'hypothèse selon laquelle les «termes à trois corps» peuvent être quantifiés en considérant les recouvrements entre les gaussiennes associées à chaque atome. D'après cette approximation, ces termes à trois corps seraient proportionnels à l'exponentielle de la somme des carrés des trois distances interatomiques. On peut néanmoins affiner le modèle. En effet, dans ScH_2^+ , les trois atomes ne sont pas équivalents et il n'y a pas de raison que la largeur α de la gaussienne associée à l'un des deux atomes d'hydrogène soit la même que la largeur β de la gaussienne associée à l'atome de Sc^+ . De plus, les orbitales moléculaires associées à $(ScH)^+$ et H_2 ont un recouvrement maximal pour une distance non nulle. Afin de prendre en compte ce phénomène, on ne centre pas l'erreur sur $(dHH=0, dScH=0)$, mais sur un point adapté de la surface de potentiel. En définitive, la contribution des termes à trois corps devrait être de forme :

$$\exp\left(-\frac{\alpha^2}{2\alpha + \beta}(dHH - dHH_0)^2 - \frac{\alpha\beta}{2\alpha + \beta}(dScH - dScH_0)^2 - \frac{\alpha\beta}{2\alpha + \beta}(dScH - dScH_0)^2\right)$$

On ajuste les variables α , β , $dScH$, dHH afin de représenter au mieux la différence entre notre modélisation et le calcul *ab initio* sur la partie intéressante de la surface de potentiel. On trouve que la meilleure correction est de la forme :

$$50,6 \exp\left(\frac{-(dScH - 4,13)^2}{1,44^2}\right) \exp\left(-\frac{(dHH - 3)^2}{5,49^2}\right)$$

Après application de cette correction, la différence entre les calculs modèle et *ab initio* ne dépasse plus 50 kJ/mol dans la zone physiquement accessible de la surface de potentiel et elle reste inférieure à 30 kJ/mol dans la majeure partie de cette surface.

e) Étude des états excités

La description relative des différents états électroniques de complexes métalliques constituait l'un de nos objectifs. Les systèmes organométalliques insaturés présentant de fortes densités d'états électroniques, l'étude de la topologie de la surface de potentiel associée à chacun d'entre eux s'avère particulièrement longue et laborieuse. Nos potentiels pourraient être intéressants à cet égard et permettraient en particulier une évaluation simultanée de toutes les surfaces de potentiel. Afin d'illustrer les possibilités de notre modèle, nous présentons dans cette section ses performances pour décrire les trois premiers états excités de ScH_2^+ en géométrie C_{2v} . On sait d'après la littérature[38] qu'il s'agit des fondamentaux des trois autres états de symétrie (A_2 , B_1 et B_2). Pour plus de lisibilité, on se restreint à une seule dimension, et l'on représente sur la figure 3.5 l'évolution de l'énergie des quatre premiers états le long de la coordonnée de réaction $Sc^+ + H_2 \rightarrow ScH_2^+$.

On constate sur la figure 3.5 que seul le fondamental 1A_1 est stabilisé lors de l'insertion de Sc^+ dans H_2 . Dans la géométrie du produit d'insertion, les fondamentaux singulets associés aux autres symétries sont de plusieurs centaines de kJ/mol au-dessus du fondamental 1A_1 . Comme on l'a décrit sur la figure 3.1 (page 73), on a dans le produit d'insertion 1A_1 deux orbitales moléculaires doublement occupées. La première, de symétrie a_1 , résulte du couplage entre l'orbitale 4s de Sc^+ et l'orbitale liante σ_g de H_2 et la seconde, de symétrie b_2 , du couplage entre l'orbitale $3d_{yz}$ de Sc^+ et l'orbitale antiliante σ_u de H_2 . Ces deux orbitales

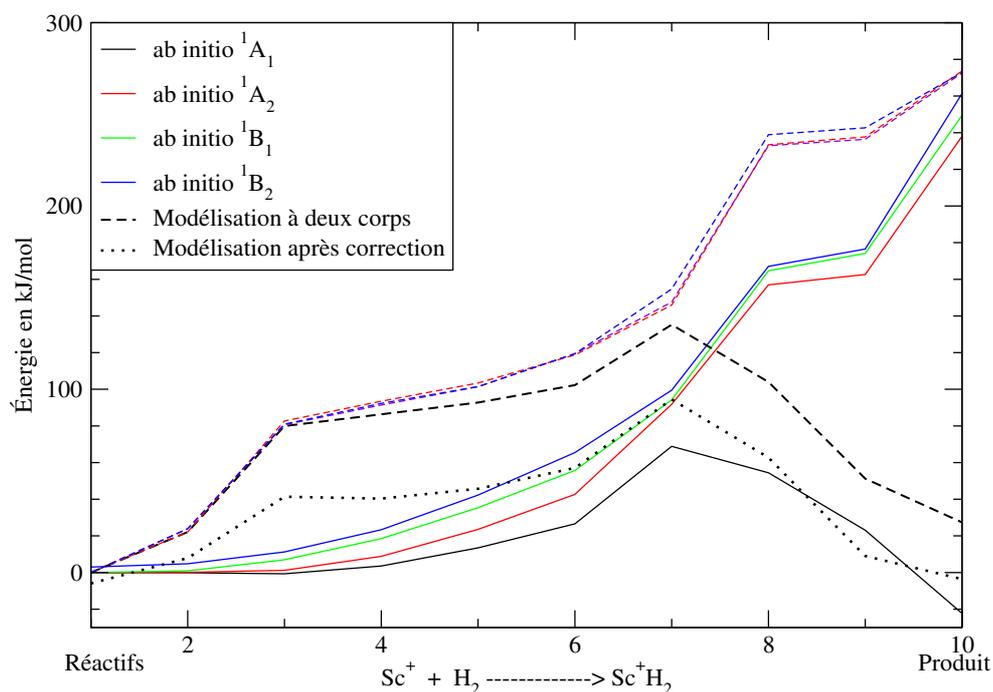


FIG. 3.5: Énergie en kJ/mol des 4 premiers états propres de ScH_2^+ le long de la coordonnée de réaction. On a tracé en traits pleins le résultat du calcul *ab initio*, et en tirets le résultat du calcul modèle. La courbe en pointillés correspond à l'application de la correction précédente sur le fondamental.

moléculaires sont liantes. Afin d'obtenir les fondamentaux des autres symétries, on excite un électron de l'orbitale moléculaire b_2 vers une orbitale de symétrie a_1 , a_2 ou b_1 correspondant respectivement à $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} ou d_{yz} . Comme il s'agit d'orbitales atomiques pures, ces orbitales sont non liantes, ce qui explique la grande énergie d'excitation (≈ 300 kJ/mol) nécessaire pour atteindre ces états excités.

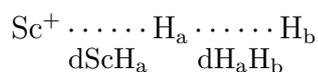
Il est remarquable que la différence entre le calcul *ab initio* et le modèle soit du même ordre de grandeur pour les quatre premiers états. Ainsi, si on s'intéresse aux écarts relatifs entre le fondamental et les premiers états excités, notre modélisation donne d'excellents résultats avec une erreur de l'ordre de seulement 20 kJ/mol.

f) Bilan

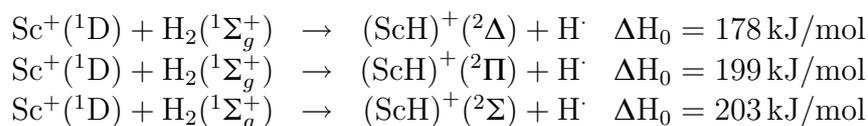
| | | <i>Ab initio</i> | Modèle | Modèle corrigé |
|----------------------------------|------------|------------------|--------|----------------|
| Sc ⁺ + H ₂ | dScM (ua) | ∞ | ∞ | ∞ |
| | dHH (ua) | 1,44 | 1,44 | 1,44 |
| | E (kJ/mol) | 0 | 0 | 0 |
| TS | dScM (ua) | 3,32 | 3,39 | 3,46 |
| | dHH (ua) | 1,88 | 1,93 | 1,95 |
| | E (kJ/mol) | 87 | 164 | 122 |
| produit | dScM(ua) | 2,00 | 2,30 | 2,40 |
| | dHH (ua) | 5,36 | 4,70 | 4,70 |
| | E (kJ/mol) | -18 | +34 | -2 |

3.4.2 Réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène

On considère maintenant la réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène ou de substitution radicalaire (ScH)⁺ + H[·] → Sc⁺ + H₂. On se restreint aux seules géométries linéaires définies par deux distances (dScH_a et dH_aH_b).

a) Calculs *ab initio*

On s'intéresse uniquement aux états globalement singulets de spin. Dans ce cas, les réactifs correspondent à un état ¹D de Sc⁺ de configuration électronique 4s¹3d¹ et à un état ¹Σ_g⁺ de H₂. Pour le produit, (ScH)⁺ peut être soit dans un état de symétrie ²Δ (état fondamental) soit dans un état ²Π ou ²Σ. La distance d'équilibre dans le fondamental ²Δ est de 3,52 ua[28]. D'après les calculs *ab initio* de Rappé *et al* [38] au niveau MCSCF avec en outre une partie des simples et doubles excitations, les énergies associées à chacune de ces réactions sont :



La liaison dans (ScH)⁺ est principalement due à l'interaction entre l'orbitale 4s de Sc⁺ et l'orbitale 1s de H. Nous avons vu dans le chapitre sur (ScH)⁺ que, en plaçant le deuxième électron de Sc⁺ dans une orbitale 3d_δ, on minimise l'interaction répulsive entre cet électron et celui de l'hydrogène. On constate que, dans tous les cas, les réactions sont fortement exothermiques.

On s'intéresse particulièrement au fondamental de symétrie ¹Δ. On trouve dans la littérature des calculs sur ScH₂⁺ en géométrie linéaire. Ces calculs montrent qu'il n'y a pas d'ion ScH₂⁺ linéaire stable. Selon Rappé *et al* [38], la réaction associée à la réaction de Sc⁺ sur H₂ en géométrie collinéaire procède par un état de transition Sc⁺-H_a-H_b où dScH_a=3,43 ua et dH_aH_b=3,03 ua. Cet état de transition est seulement de 11,3 kJ/mol au-dessus du produit de la réaction (ScH)⁺ + H[·].

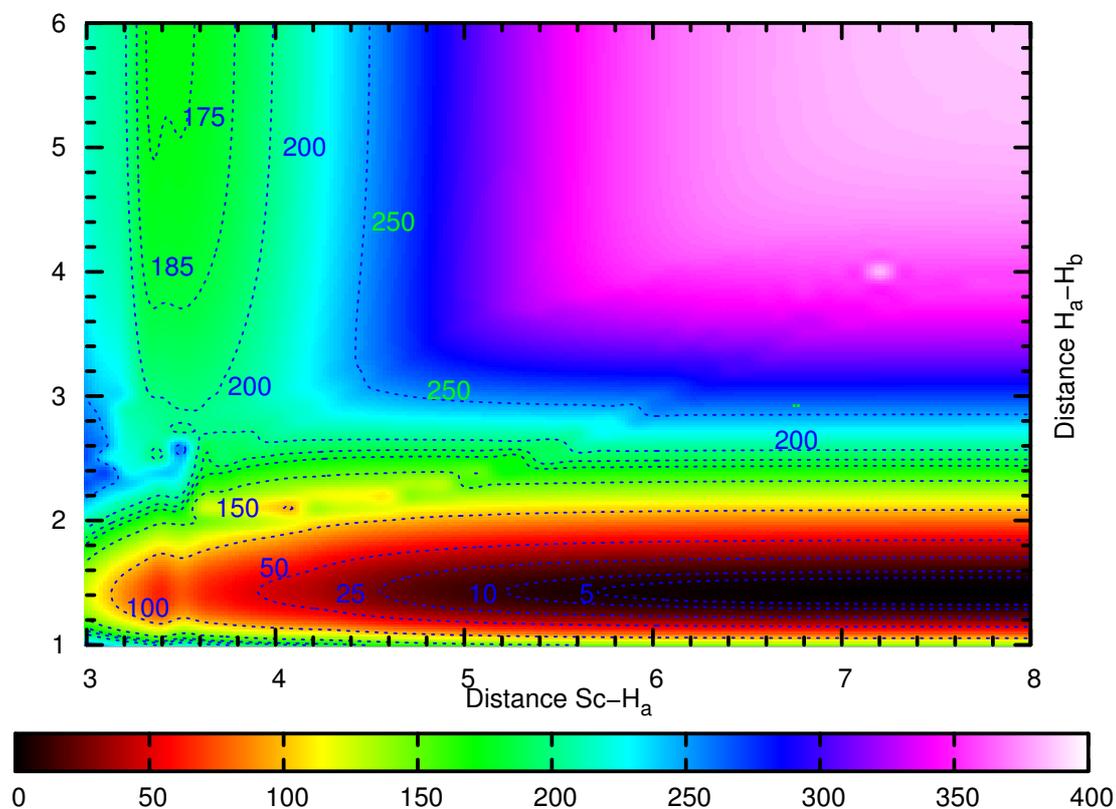


FIG. 3.6: Énergie en kJ/mol du fondamental $^1\Delta$ de ScH_2^+ en fonction des distances $\text{Sc}^+ - \text{H}_a$ et $\text{H}_a - \text{H}_b$. On a effectué un calcul MCSCF sur les orbitales de valence.

Comme dans la section précédente sur la réaction d'insertion de Sc^+ dans H_2 , on a besoin de calculer toute la surface de réaction pour comparer notre modélisation au calcul *ab initio*. Comme le groupe $\mathcal{C}_{\infty v}$ n'est pas un groupe abélien, on se place dans le groupe \mathcal{C}_{2v} . Afin d'éviter les éventuelles dégénérescences entre états Δ et Σ^+ , on effectue un calcul en géométrie A_2 sur le seul état fondamental, ce qui correspondrait en géométrie $\mathcal{C}_{\infty v}$ aux états de symétrie $^1\Delta$. On représente sur la surface 3.6 l'énergie du fondamental en fonction des distances $\text{Sc}^+ - \text{H}_a$ et $\text{H}_a - \text{H}_b$.

Pour le produit $(\text{ScH})^+ + \text{H}^\cdot$, on a une distance d'équilibre $\text{Sc}-\text{H}$ de 3,50 ua. Le calcul donne un état de transition caractérisé par une distance $\text{Sc}^+ - \text{H}_a$ de 3,66 ua et une distance $\text{H}-\text{H}$ de 2,82 ua. Cet état de transition est de 29 kJ/mol au-dessus du produit de la réaction. $(\text{ScH})^+ + \text{H}^\cdot$. La variation d'enthalpie associée à la réaction : $\text{Sc}^+ + \text{H}_2 \rightarrow (\text{ScH})^+ + \text{H}^\cdot$ est de 201 kJ/mol. Étant donné l'ordre de grandeur des erreurs à notre niveau de calcul, nos résultats sont compatibles avec les 178 kJ/mol de Rappé *et al* [38] obtenus avec un niveau de calcul incluant une partie de la corrélation dynamique.

b) Modèle

Analysons à présent les résultats de notre modèle. Sur la figure 3.7, on représente la surface de potentiel calculée par notre modèle en géométrie $\mathcal{D}_{\infty h}$.

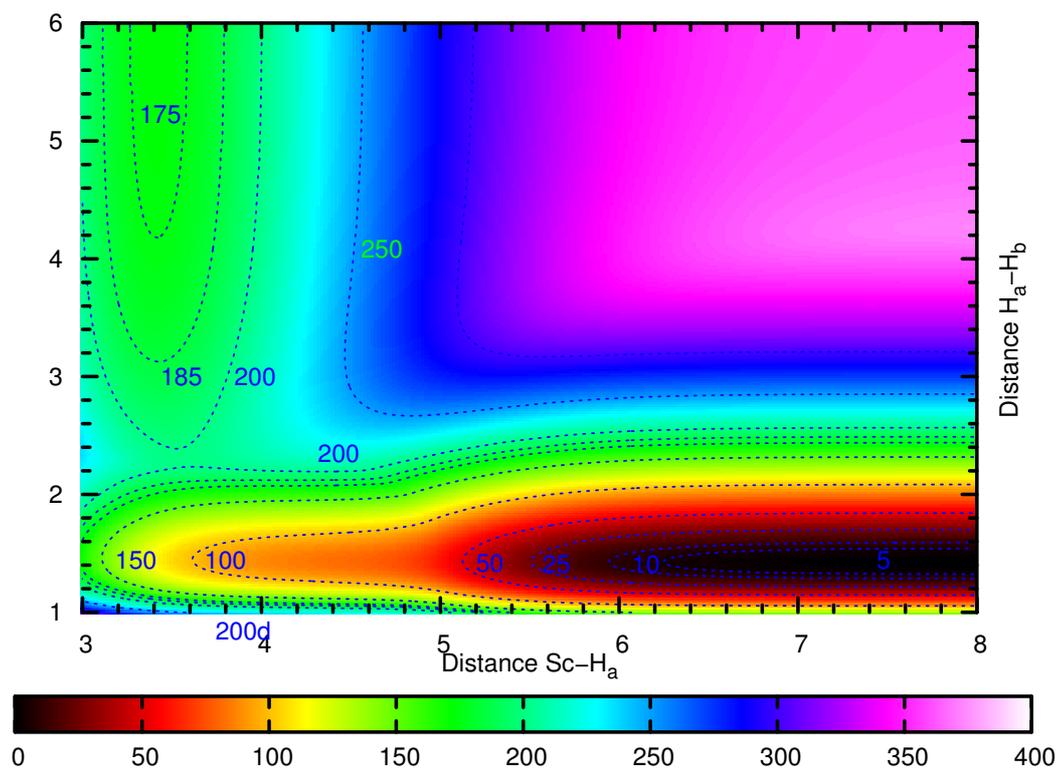


FIG. 3.7: Énergie en kJ/mol du fondamental 1Δ de ScH_2^+ en fonction des distances $\text{Sc}^+ - \text{H}_a$ et $\text{H}_a - \text{H}_b$ donnée par notre modèle à deux corps.

Le produit de la réaction $(\text{ScH})^+ + \text{H}$ est dans une géométrie légèrement différente qu'au niveau *ab initio*. En effet, on trouve une distance d'équilibre Sc-H de 3,40 ua au lieu de 3,50 ua. Cela peut sembler surprenant étant donné que dans le produit de la réaction on a seulement des termes à deux corps. Mais dans notre modèle, on a ajusté les énergies correspondant à $\text{Sc}^+ + \text{H} + \text{H}$ afin de retrouver les valeurs expérimentales. Ce faisant, on prend en compte en partie la corrélation dynamique, ce qui explique pourquoi on trouve une distance légèrement plus courte. La variation d'enthalpie associée à la réaction $\text{Sc}^+ + \text{H}_2 \rightarrow (\text{ScH})^+$ est de 172 kJ/mol. Cette valeur est un peu faible comparée aux 201 kJ/mol issus de notre calcul *ab initio*, mais elle est en très bon accord avec les 178 kJ/mol trouvés par Rappé *et al* avec un calcul plus précis.

L'état de transition donné par notre modèle est caractérisé par une distance Sc-H de 3,57 ua et une distance H-H de 2,32 ua. Il présente donc des distances interatomiques légèrement plus courtes que le calcul *ab initio* (respectivement 3,66 et 2,82 ua). Ces distances plus courtes sont peut-être dues en partie à la prise en compte de la corrélation dynamique. L'état de transition est de 28 kJ/mol au-dessus du produit de la réaction, en excellent accord avec les 29 kJ/mol donnés par le calcul *ab initio*.

c) Différence entre le calcul *ab initio* et le modèle à deux corps

On représente sur la figure 3.8 la différence entre le calcul *ab initio* et notre modélisation à deux corps. On constate que la différence évolue assez régulièrement. On a une différence maximum autour de l'état de transition de l'ordre de 80 kJ/mol. Comme indiqué dans la sous-section précédente, cette différence ne porte pas sur la hauteur de la barrière, mais traduit le fait que les distances interatomiques de l'état de transition données par notre modèle sont plus courtes que celles données par le calcul *ab initio*.

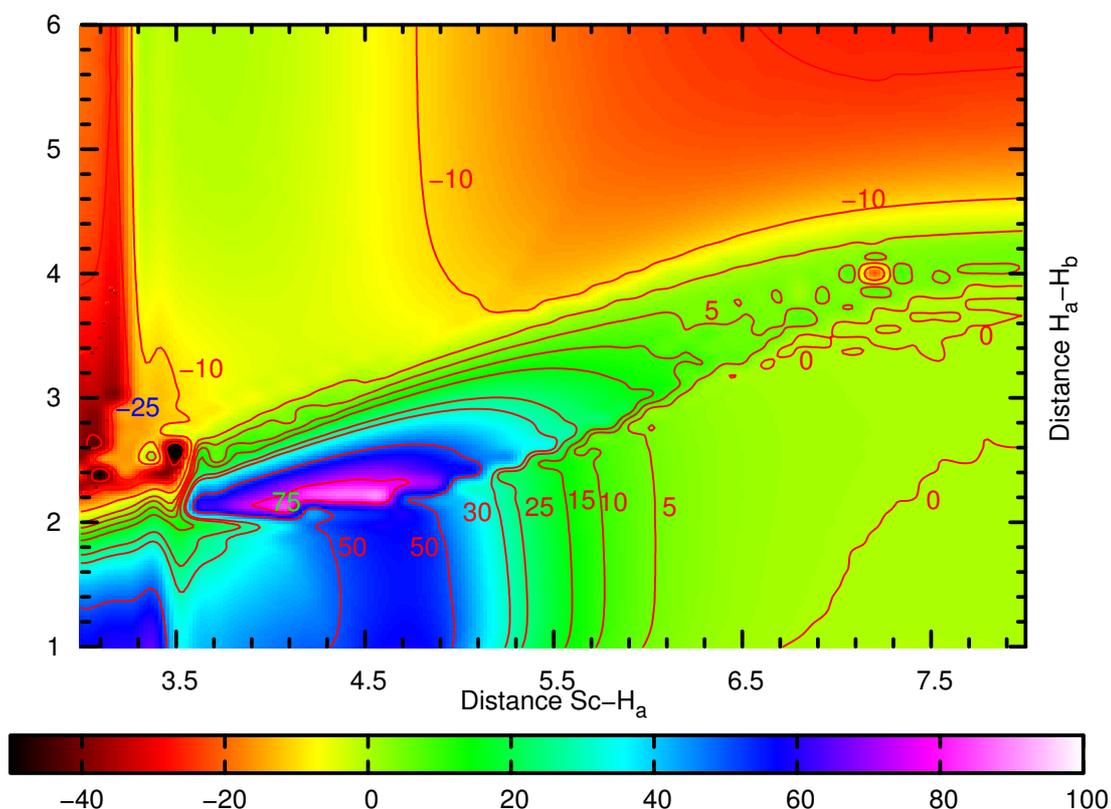


FIG. 3.8: Différence en kJ/mol entre le calcul *ab initio* et le modèle à deux corps.

Si on se limite aux seules zones accessibles de la surface de potentiel, on peut modéliser la différence sous la forme d'une gaussienne centrée sur $dScH_a = 4,5$ ua et $dH_aH_b = 2,2$ ua :

$$69,23 \exp\left(-\frac{(dH_aH_b - 2.2)^2}{(0,9362)^2}\right) \exp\left(-\frac{(dScH_a - 4.5)^2}{(0,8447)^2}\right)$$

En appliquant cette correction, la différence maximale entre le calcul *ab initio* et la modélisation à deux corps reste inférieure à 30 kJ/mol dans toute la zone accessible de la surface de potentiel. Le résultat est donc très satisfaisant.

3.5 Conclusion

Notre modélisation à «deux corps» donne des résultats qualitativement corrects : on retrouve les géométries des produits de réaction et des états de transition. L'ordre de grandeur des énergies relatives est aussi tout à fait satisfaisant. D'un point de vue plus quantitatif, on a néanmoins des erreurs pouvant atteindre 100 kJ/mol entre la modélisation et le calcul *ab initio*. Ces erreurs viennent en grande partie des termes à «trois corps» que l'on a négligés dans notre modèle. Nous avons proposé une correction empirique pour prendre en compte ces termes. Cependant, si cette correction fonctionne très bien dans le cas de la réaction d'abstraction d'un hydrogène, des erreurs de l'ordre de 50 kJ/mol sur les énergies persistent dans le cas de la réaction d'insertion.

Chapitre 4

Modélisation de l'effet du champ de ligands sur une liaison covalente M-Ligand

Sommaire

| | | |
|-----|--|----|
| 4.1 | Introduction | 85 |
| 4.2 | Ligand H ₂ O | 86 |
| 4.3 | Effet d'un ligand sur la liaison (Sc-H) ⁺ | 91 |
| 4.4 | Conclusion | 97 |

4.1 Introduction

On décrit dans cette section notre démarche et les résultats associés à la modélisation de l'effet du champ de ligands sur une liaison covalente. Le but ultime de notre approche est de décrire cet effet des «ligands spectateurs» dans le cadre du formalisme des hamiltoniens effectifs. L'idée de notre modélisation est de considérer que la formation de la liaison covalente entre un fragment métallique (L)_nSc⁺ et H peut être modélisée en modifiant le hamiltonien effectif associé à la formation de la liaison covalente entre Sc⁺ et H comme nous l'avons décrit au chapitre 1. Afin de valider cette approche, on envisage ici l'effet d'un seul ligand L (H₂O ou H₂) sur la liaison Sc-H⁺. On considère des géométries dans lesquelles L et H sont en trans, afin de ne considérer que deux paramètres géométriques : la distance R séparant le métal de l'atome d'hydrogène, et la position \vec{r} du ligand par rapport à la liaison Sc-H. Nous partons du principe que l'effet de ligands L spectateurs peut être traité en ajoutant un terme correctif additif au hamiltonien effectif de Sc-H⁺ présenté dans le chapitre 1, ce qui peut se résumer sous la forme suivante¹ :

¹Il convient de plus de rajouter un troisième terme constant : le hamiltonien associé aux états du système à la dissociation en Sc⁺ +H₂O

$$H_{\text{eff}}^{L \rightarrow (\text{Sc}-\text{H})^+}(\mathbf{R}, \vec{r}) = H_{\text{eff}}^{(\text{Sc}-\text{H})^+}(\mathbf{R}, \infty) + H_{\text{eff}}^{L \rightarrow \text{Sc}^+}(\infty, \vec{r})$$

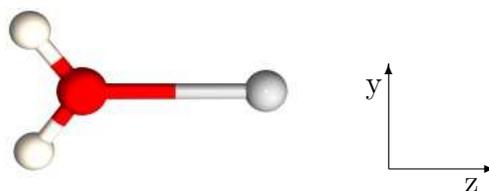
Le premier terme $H_{\text{eff}}^{(\text{Sc}-\text{H})^+}(\mathbf{R}, \infty)$ a été calculé dans le chapitre 1. Le second terme $H_{\text{eff}}^{L \rightarrow \text{Sc}^+}(\infty, \vec{r})$, que nous allons déterminer dans ce qui suit, est un hamiltonien effectif représentant le système $L \rightarrow \text{Sc}^+$. La base de fonctions modèles dans laquelle sont exprimés ces deux hamiltoniens est celle utilisée au chapitre 1 : il s'agit de fonctions propres du système $\text{Sc}^+ + \text{ligands}$ (H, ou ici $\text{H} + \text{H}_2\text{O}$) à la dissociation.

La méthode la plus simple pour obtenir $H_{\text{eff}}^{L \rightarrow \text{Sc}^+}(\infty, \vec{r})$ consiste à évaluer le hamiltonien effectif avec et sans le ligand L et de faire la différence numérique entre les deux :

$$H_{\text{eff}}^{L \rightarrow \text{Sc}^+} = H_{\text{eff}}(L \rightarrow \text{Sc}^+) - H_{\text{eff}}(\text{Sc}^+)$$

C'est l'approche que nous avons dû utiliser. Cependant, notre idée initiale était beaucoup plus simple et nous présenterons également quelques résultats associés obtenus. Cette approche simple aurait consisté à concevoir le champ de ligands résultant de la somme de contributions mono-électroniques, chacune associée à la déstabilisation d'une orbitale métallique (4s et 3d) par le champ de ligands. On aurait ainsi eu une correction $H_{\text{eff}}^{L \rightarrow \text{Sc}^+}(\infty, \vec{r})$ du hamiltonien effectif $H_{\text{eff}}^{(\text{Sc}-\text{H})^+}(\mathbf{R}, \infty)$ très simple, facile à évaluer, et surtout diagonale dans la base des fonctions modèles choisies. En pratique, on aurait dû calculer six corrections monoélectroniques $\epsilon_{4s}(r)$, $\epsilon_{3d_{z^2}}(r)$, $\epsilon_{3d_{xy}}(r)$, $\epsilon_{3d_{x^2-y^2}}(r)$, $\epsilon_{3d_{xz}}(r)$ et $\epsilon_{3d_{yz}}(r)$, afin d'évaluer les termes diagonaux de $H_{\text{eff}}^{L \rightarrow \text{Sc}^+}(\infty, \vec{r})$.

Dans un premier temps, nous présentons nos résultats dans le cas où le ligand est une molécule d'eau, en nous restreignant à des géométries de type C_{2v} comme dans la représentation ci-dessous, où l'axe Sc – O définit l'axe z et les deux hydrogènes sont dans le plan yOz.



4.2 Ligand H₂O

4.2.1 Sc⁺ + H₂O : référence *ab initio*

La surface de potentiel fondamentale et celle des états électroniques excités de $\text{H}_2\text{O}\text{Sc}^+$ sont obtenues à partir d'un calcul *ab initio*. On utilise pour cela une fonction multi-références de type MCSCF. La base de gaussiennes contractées pour l'atome de Sc^+ est identique à celle du chapitre 1. La molécule d'eau est représentée par une base triple zeta de valence augmentée d'une contraction de gaussiennes pour la polarisation[31] optimisée

pour représenter une molécule d'eau. L'espace actif MCSCF est constitué de l'orbitale 4s et des 5 orbitales 3d du scandium. Ainsi, comme dans le cas de (ScH)⁺, cet espace actif n'est pas choisi pour décrire la corrélation dynamique, mais seulement pour pouvoir décrire les différents états électroniques de valence de basse énergie de H₂Osc⁺. Les énergies relatives des premiers états électroniques sont en accord avec les résultats de la littérature[39]. L'état électronique le plus bas en énergie est de type ³A₁. Cet état corrèle avec la plus basse asymptote (Sc⁺(³D(4s¹3d¹)) + H₂O), et l'analyse de population révèle que la configuration électronique du Sc⁺ dans la géométrie d'équilibre est de type 4s¹3d¹_{x²-y²}. Comme suggéré dans la littérature[39], si l'on omet les deux atomes d'hydrogène et que l'on considère que le fragment Sc+O définit une pseudo-symétrie C_{∞v}, on a un état pseudo ³Δ, l'occupation de l'orbitale 3d_{x²-y²} permettant de minimiser la répulsion avec la molécule d'eau. On trouve du reste un état fondamental ³A₁, l'autre composante du pseudo ³Δ présentant une configuration électronique 4s¹3d¹_{xy} est un tout petit peu plus haut en énergie (64 J/mol). On trouve ensuite les états pseudo ³Π (3B₁ et 3B₂ dans le groupe C_{2v}, puis l'état (2)³A₁ présentant la configuration électronique 4s¹3d¹_{z²}, c'est-à-dire pseudo ³Σ. On trouve pour l'état fondamental ³A₁ une distance d'équilibre Sc-O de 4,29 ua et une énergie de liaison de 142 kJ/mol, en bon accord avec la littérature[39] (4,26 ua et 152 kJ/mol). La nature de l'interaction entre le cation Sc⁺ et la molécule d'eau a été abondamment discutée dans la littérature. Bien que l'on puisse envisager un phénomène de transfert de charge de l'eau vers le cation métallique, il est largement reconnu que l'interaction électrostatique prédomine. On a une interaction de type ion(Sc⁺)-dipôle(H₂O) qui peut donc se mettre sous la forme :

$$D_e + \frac{\mu e}{4\pi\epsilon_0(d\text{ScO})^2}$$

Sur la figure 4.1, on représente en pointillés la fonction de la forme a + b/dScO² la plus proche du fondamental ³A₁. On obtient ainsi une énergie de liaison de D_e = 148 kJ/mol très proche des 142 kJ/mol obtenus précédemment par différence et un moment dipolaire de μ = 2,74 D. Un calcul au niveau Hartree-Fock de l'eau isolée donne un moment dipolaire de 2,32 D, ce qui est du même ordre de grandeur.

On constate de plus que la modélisation de la liaison entre le ligand et le métal par une simple interaction électrostatique dipôle/ion donne d'excellents résultats jusqu'à une distance Sc-O de 4,5 ua. Pour les distances plus courtes, il conviendrait de rajouter des termes liés à la répulsion entre les nuages électroniques de l'eau et du scandium. Néanmoins, ces résultats mettent en évidence la nature électrostatique de la liaison métal-ligand.

4.2.2 Hamiltonien effectif

a) Énergie moyenne des fonctions modèles

On peut facilement concevoir un hamiltonien effectif pour H₂O → Sc⁺, dans le même esprit que celui utilisé pour (ScH)⁺. Les fonctions modèles sont ainsi définies comme les fonctions propres à la dissociation (H₂O + Sc⁺). On représente l'énergie des fonctions modèles en fonction de la distance Sc-O sur la figure 4.2.

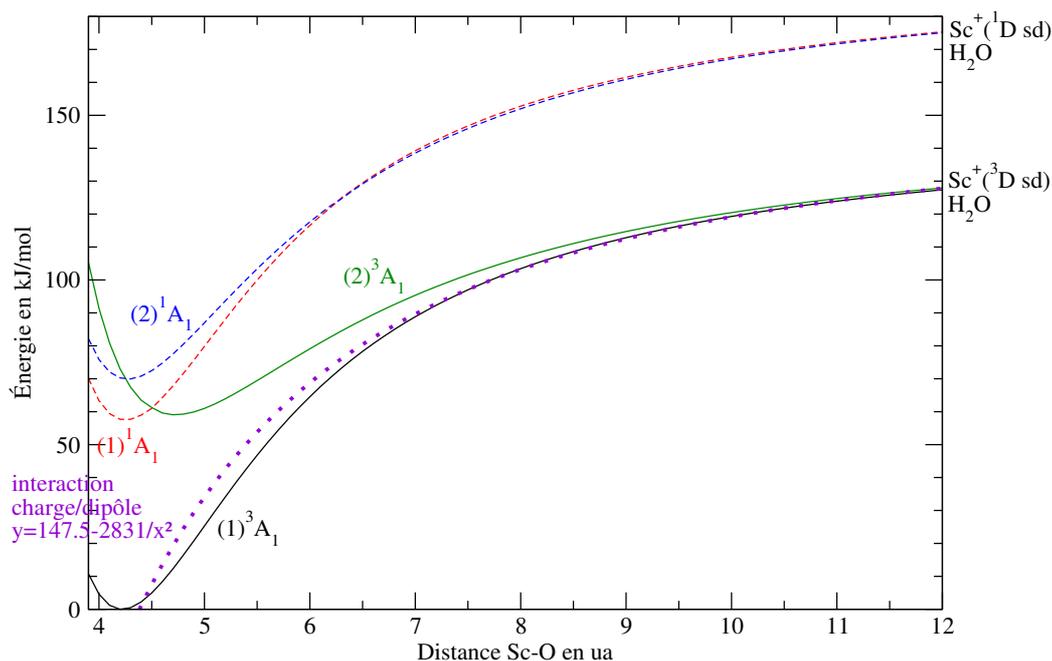


FIG. 4.1: Énergie des deux premiers états 3A_1 et des deux premiers états 1A_1 de $H_2O - Sc^+$. On représente en pointillés le potentiel modèle ion-dipôle (voir texte) pour l'état fondamental 3A_1 .

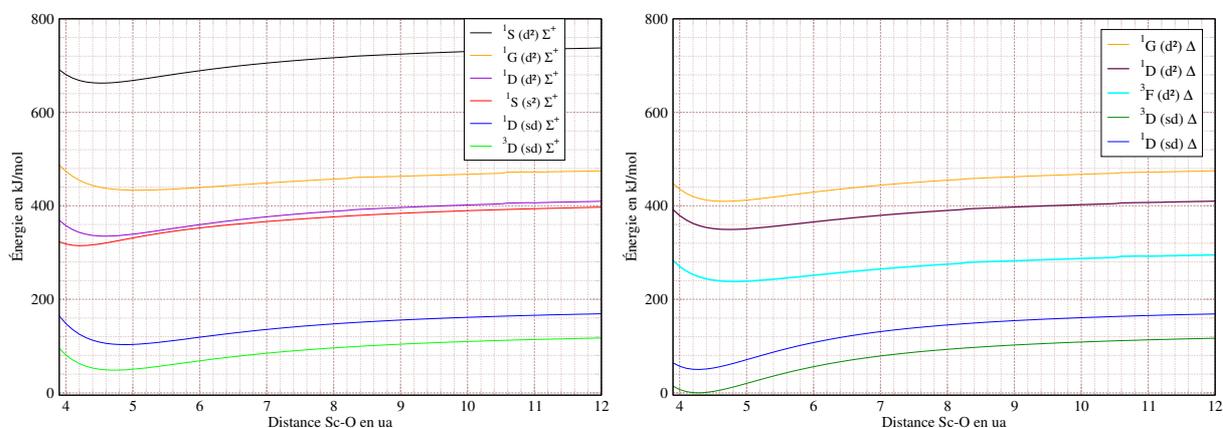


FIG. 4.2: Énergie moyenne des fonctions modèles A_1 de Sc^+ en fonction de la distance $Sc-O$. On représente sur la figure de gauche les fonctions modèles qui donneraient des états Σ^+ en symétrie $C_{\infty v}$ et sur la figure de droite les fonctions modèles qui donneraient des états $\Delta_{x^2-y^2}$.

Du fait de l'interaction stabilisante ion(Sc^+)-dipôle(H_2O), toutes ces fonctions modèles sont stabilisées lorsque l'on diminue la distance $Sc-O$. Le minimum pour les deux fonctions modèles où le Sc^+ est dans une configuration électronique $4s^13d^1$ est atteint pour une distance $Sc-O$ de 4,3 ua, ce qui correspond à la distance d'équilibre entre le Sc^+ et l'eau. Pour les fonctions modèles où le Sc^+ est dans une configuration électronique $3d^2$, l'énergie

minimale est atteinte pour une distance Sc-O nettement plus longue (de l'ordre de 4,8 ua). Au contraire, pour la fonction modèle où le Sc⁺ est dans une configuration électronique 4s², l'énergie minimum est atteinte pour des distances Sc-O un peu plus courtes (4,2 ua).

Si les interactions stabilisantes ion-dipôle ne dépendent pas de la fonction modèle covalente considérée, il n'en est pas de même du recouvrement. De ce fait, afin d'interpréter ces résultats, on représente sur la figure 4.3 le recouvrement entre les orbitales atomiques 4s et 3d_{z²} du Sc⁺ et le doublet non liant σ de l'eau². L'orbitale 4s étant plus diffuse que l'orbitale 3d_{z²}, on constate bien sur cette figure que, à grande distance, le recouvrement du doublet non liant est plus grand avec l'orbitale 4s qu'avec l'orbitale 3d_{z²}. Vers 4,5 ua en revanche, du fait de la structure nodale de l'orbitale 4s, l'ordre des recouvrements s'inverse. Ceci pourrait expliquer que la distance d'équilibre Sc-O soit plus grande avec la fonction modèle ³F ($|3d_{z^2}^1 3d_{x^2-y^2}^1|$) qu'avec la fonction modèle ³D ($|4s^1 3d_{x^2-y^2}^1|$).

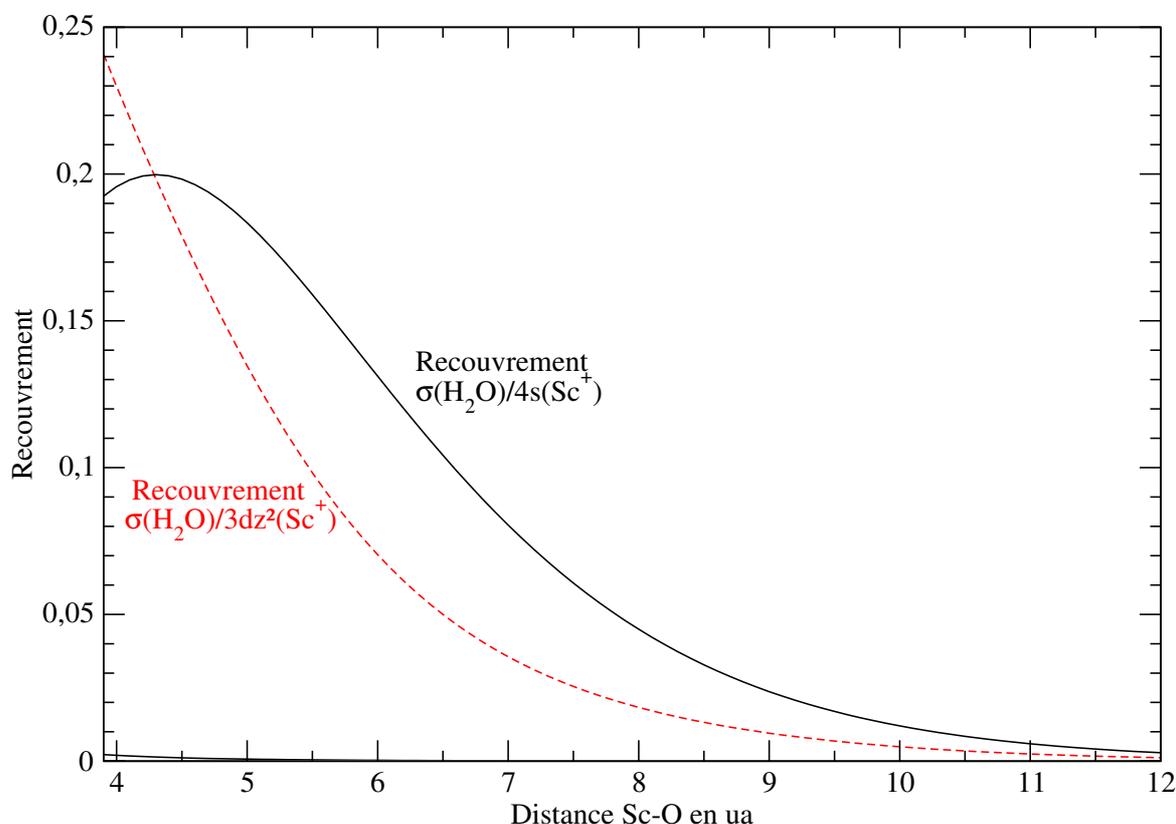


FIG. 4.3: Recouvrement entre l'orbitale non liante σ de l'eau et les orbitales atomiques 4s et 3d_{z²} de Sc⁺.

L'idée initiale pour la modélisation de l'effet de ligands de type L, comme H₂O, sur le cation Sc⁺ était de considérer que l'évolution des énergies relatives des fonctions modèles

²Le recouvrement avec l'orbitale atomique 3d_{x²-y²} est négligeable, car en symétrie $\mathcal{C}_{\infty v}$ cette orbitale est de symétrie δ

pouvait être estimée comme résultant de la somme de contributions monoélectroniques, chacune étant associée à une orbitale métallique. Nous avons ajusté six corrections monoélectroniques

$$\epsilon_{4s}(r), \quad \epsilon_{3d_{z^2}}(r), \quad \epsilon_{3d_{xy}}(r), \quad \epsilon_{3d_{x^2-y^2}}(r), \quad \epsilon_{3d_{xz}}(r), \quad \epsilon_{3d_{yz}}(r)$$

associées aux six orbitales de valence d'occupation variable dans les fonctions modèles les plus basses. Cet ajustement a été effectué de manière à reproduire l'évolution des trois fonctions modèles les plus basses en énergie de $\text{H}_2\text{O} + \text{Sc}^+$. Ainsi pour la fonction modèle associée à la configuration électronique ${}^3\text{D}(4s^1 3d^1)$ de Sc^+ , le décalage dû à la molécule d'eau vaut $\epsilon_{3d_{xy}}(r) + \epsilon_{4s}(r)$. À partir des différences d'énergie entre les cinq fonctions modèles ${}^3\text{D}(4s^1 3d^1)$, on obtient les décalages $\epsilon_{3d}(r)$. Le décalage $\epsilon_{4s}(r)$ pour sa part est obtenu en faisant la différence entre une fonction modèle ${}^3\text{D}(4s^1 3d^1)$ et une fonction modèle ${}^3\text{F}(3d^2)$. Une fois les six corrections monoélectroniques connues, on peut obtenir l'énergie de toutes les fonctions modèles en fonction de la distance Sc-O. On représente sur la figure 4.4 l'énergie des fonctions modèles en fonction de la distance Sc-O obtenue à partir du hamiltonien effectif et l'énergie obtenue en considérant que l'on a un décalage par orbitale atomique.

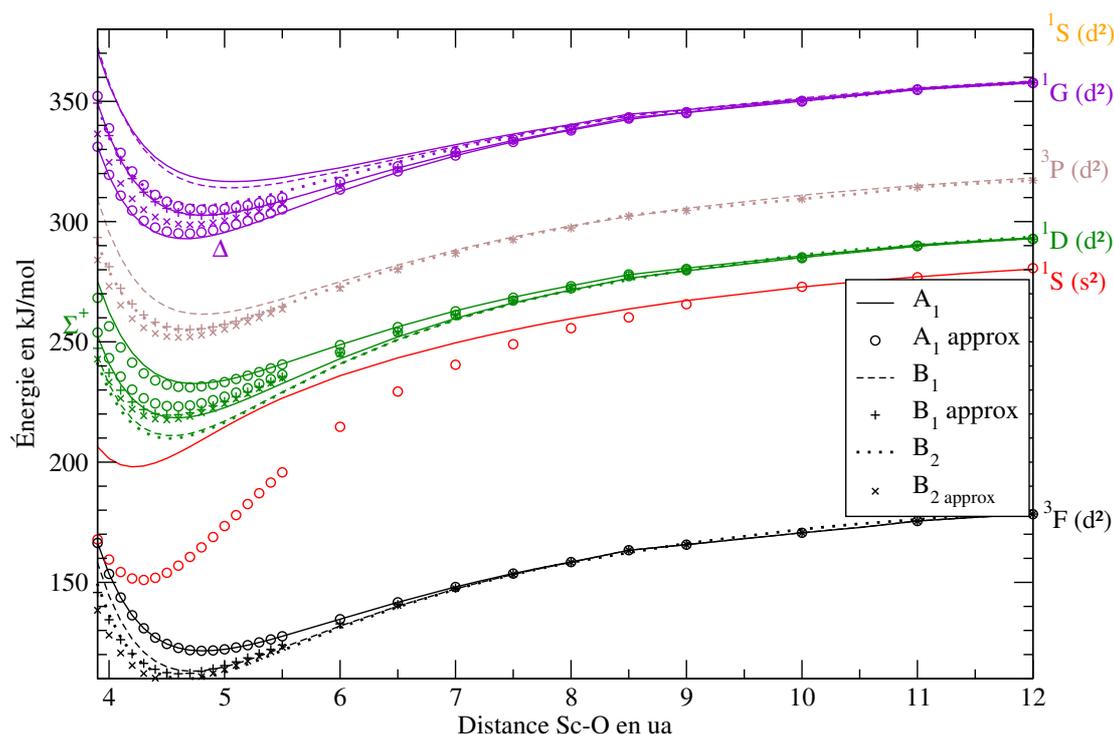


FIG. 4.4: Énergie des fonctions modèles de $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sc}^+$ en fonction de la distance Sc-O. On représente en traits pleins l'énergie moyenne donnée par le hamiltonien effectif, et avec des symboles celle donnée en considérant que l'on a un décalage par orbitale atomique.

On constate sur la figure 4.4 que l'hypothèse selon laquelle l'effet du ligand peut être mis sous la forme d'une somme de décalages par orbitale atomique donne des résultats tout

à fait corrects. Ainsi, en ce qui concerne la fonction modèle 3F , l'accord est excellent, avec une différence de seulement quelques kJ/mol. Pour les états plus hauts en énergie, on atteint une dizaine de kJ/mol, ce qui reste tout à fait satisfaisant. La seule exception est la fonction modèle $^1S(4s^2)$. La modélisation donne une énergie beaucoup trop faible. Il semblerait qu'il faille introduire un terme correctif supplémentaire associé à la fonction modèle où l'orbitale $4s$ est doublement occupée, le terme correctif ϵ_{4s} représentant une interaction à trois électrons entre l'orbitale $4s$ et la paire libre σ de l'eau, alors que dans la fonction modèle $^1S(s^2)$, on a une interaction à quatre électrons défavorable d'un point de vue énergétique. C'est probablement la raison pour laquelle on sous-estime la déstabilisation de la fonction modèle $^1S(s^2)$ par rapport aux autres.

b) Termes de couplage

Comme nous l'avons vu plus haut, un hamiltonien effectif de $H_2O\text{Sc}^+$ $H_{\text{eff}}^{L \rightarrow \text{Sc}^+}(\infty, \vec{r})$ défini comme la différence du hamiltonien effectif avec et sans le ligand L fait apparaître des termes de couplage entre fonctions modèles. Il faudrait donc être capable de modéliser non seulement la diagonale de cet hamiltonien effectif, comme nous venons de le faire, mais aussi ces termes de couplage. On trace sur la figure 4.5 l'évolution de ces couplages en fonction de la distance Sc-O.

Un développement analytique à grande distance r ($H_2O - \text{Sc}^+$) permet de justifier le fait que ces termes de couplage soient de type dipôle-quadrupôle et devraient évoluer en $1/r^4$. On constate sur la figure 4.5 que cette évolution est bien respectée à grande distance, mais que pour les distances inférieures à 6 ua, intéressantes pour notre modélisation, ce n'est plus le cas. Nous avons tenté d'affiner le modèle de couplage aux plus courtes distances r , mais sans succès. Nous avons donc abandonné cette solution.

Nous avons cependant conservé la définition de $H_{\text{eff}}^{L \rightarrow \text{Sc}^+}(\infty, \vec{r})$ comme la différence du hamiltonien effectif avec et sans le ligand L , mais en abandonnant l'idée d'une modélisation simple des éléments de matrice :

$$H_{\text{eff}}^{L \rightarrow \text{Sc}^+} = H_{\text{eff}}(L \rightarrow \text{Sc}^+) - H_{\text{eff}}(\text{Sc}^+)$$

4.3 Effet d'un ligand sur la liaison (Sc-H)⁺

4.3.1 Ligand H₂O

a) Surface de potentiel *ab initio*

Nous avons utilisé cet hamiltonien, ainsi défini numériquement, pour corriger le hamiltonien effectif associé à la liaison (ScH)⁺ afin de décrire la formation d'une liaison covalente entre $H_2O \rightarrow \text{Sc}^+$ et H. Cette modélisation est comparée dans ce qui suit aux résultats de calculs *ab initio* effectués sur $H_2O \rightarrow (\text{ScH})^+$ en fonction des distances Sc-O et Sc-H, avec une molécule d'eau rigide. Le minimum de l'état électronique fondamental 2A_1 est

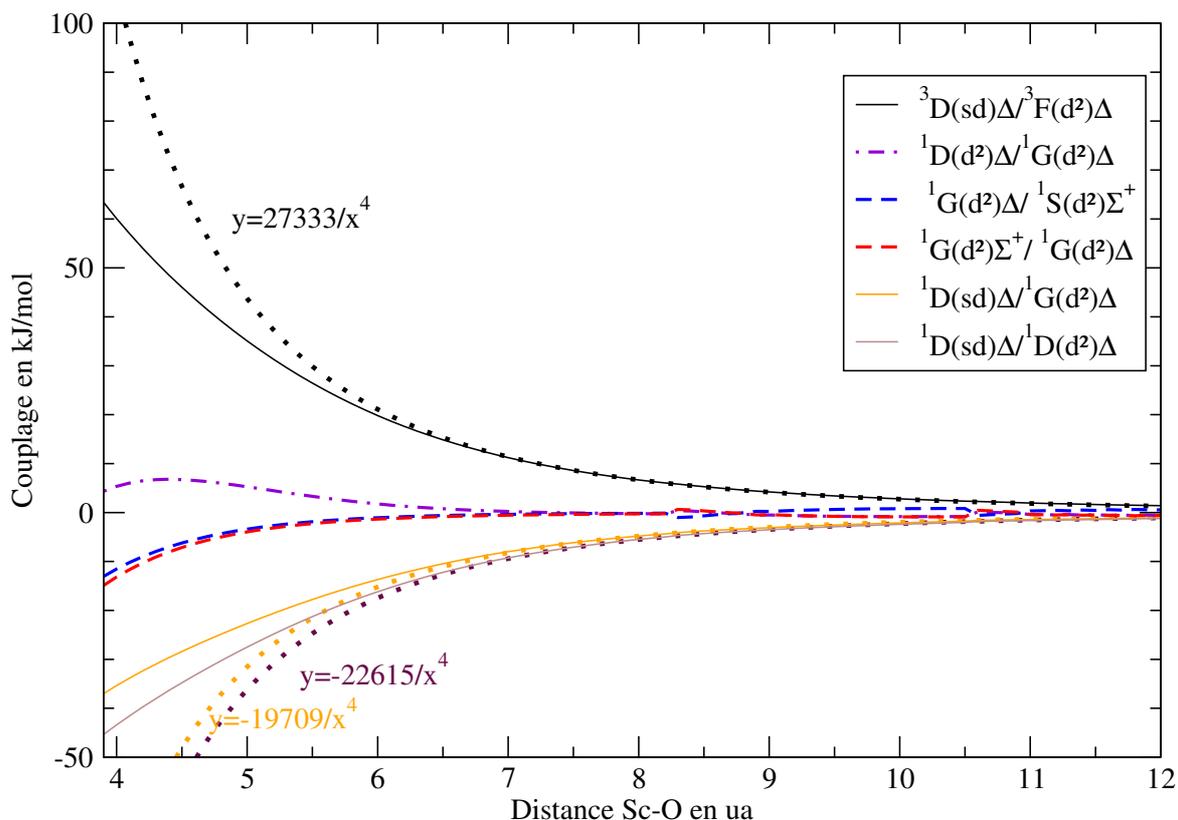


FIG. 4.5: Évolution des couplages fonction modèle Δ /fonction modèle Δ et fonction modèle Δ /fonction modèle Σ^+ lorsque l'on fait varier la distance Sc-O. On représente en pointillés les potentiels modèles ions-quadrupôle (voir texte) pour les couplages entre fonction modèle $4s^13d^1$ et fonction modèle $3d^2$.

caractérisé par une liaison Sc-H de longueur $r = 3,55$ ua et une liaison Sc-O de longueur $R = 4,38$ ua. Pour mémoire, en l'absence d'hydrogène, la distance d'équilibre Sc-O est de 4,26 ua et en l'absence d'eau la distance d'équilibre Sc-H est de 3,51 ua. On peut s'assurer que l'approximation de l'eau rigide n'est pas trop forte en optimisant tous les degrés de liberté. On constate que la géométrie de la molécule d'eau ne subit qu'une très faible variation, comme indiqué dans la littérature dans le cas de $\text{Cu}^+\text{H}_2\text{O}$ [39].

b) Modélisation

La modélisation des états électroniques de $\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{ScH})^+$ a été effectuée en fonction des potentiels de $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sc}^+$ et de $(\text{ScH})^+$. On a pour cela utilisé l'équation 4.1 et calculé le hamiltonien effectif total comme :

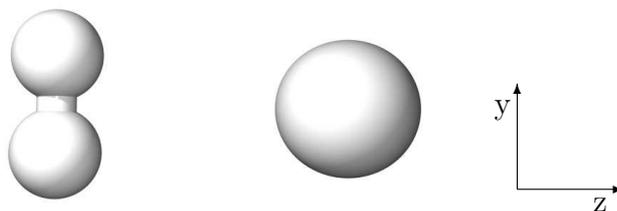
$$H_{\text{eff}}^{\text{L} \rightarrow (\text{Sc-H})^+}(\mathbf{R}, \vec{r}) = H_{\text{eff}}^{(\text{Sc-H})^+}(\mathbf{R}, \infty) + H_{\text{eff}}^{\text{L} \rightarrow \text{Sc}^+}(\infty, \vec{r})$$

Les résultats obtenus pour les quatre états électroniques les plus bas en énergie du système sont reportés dans la table 4.1. On donne dans cette table les différentes propriétés associées à la liaison (ScH)⁺ pour différentes valeurs de la distance Sc-O. Intéressons-nous dans un premier temps au fondamental ²A₁. En géométrie C_{∞v}, il correspondrait à un état ²Δ_{x²-y²}. On constate que l'énergie de liaison Sc-H est reproduite à 5 kJ/mol près, et que le nombre d'onde associé à l'étirement de la liaison H₂O-Sc⁺ - H est reproduit à 50 cm⁻¹ près, ce qui est très satisfaisant. En revanche, on constate une sous-estimation systématique de la distance Sc-H, et l'erreur peut être très forte (0,1 ua) quand on rapproche le ligand à 4 ua du Sc⁺.

Si l'on s'intéresse aux premiers états excités, le ligand H₂O interagit de deux manières avec le Sc⁺ [39]. En effet, outre l'interaction électrostatique (interaction ion-dipôle), on a des interactions entre les deux doublets non liants de la molécule d'eau (de symétrie a₁ et b₂) et les orbitales de valence de Sc⁺. L'interaction la plus forte se développe entre le doublet non liant de symétrie a₁ et l'orbitale d_{z²}. En revanche, l'orbitale 3d_{x²-y²}, également de symétrie a₁, a un recouvrement quasiment nul avec le doublet non liant de symétrie a₁. Cet argument est utilisé pour rationaliser la déstabilisation de l'état (2) ²A₁ (4s¹3d_{z²}¹) par rapport à l'état fondamental ²A₁ (4s¹3d_{x²-y²}¹). De la même façon, l'orbitale 3d_{xy}, de symétrie a₂ a un recouvrement nul avec les deux doublets non-liants. On comprend donc pourquoi les deux états ²A₁ et ²A₂ sont quasiment dégénérés. Il est intéressant de constater que notre modélisation reproduit bien cette quasi-dégénérescence. Les états ²B₁ et ²B₂ sont légèrement plus hauts en énergie, ce qui s'interprète en considérant une pseudo-symétrie C_{∞v} : on occupe maintenant une orbitale d_π plutôt qu'une orbitale d_σ comme dans les états ²A₁ et ²A₂, et l'on a donc une répulsion électrostatique plus forte avec la paire libre a₁ de l'eau. La répulsion de la paire libre b₂ de l'eau avec un électron occupant l'orbitale 3d_{yz} explique l'énergie relative des états ²B₁ et ²B₂. Il est intéressant de remarquer que notre modèle de contributions additives des liaisons Sc-H et H₂O - Sc⁺ au hamiltonien effectif permet de rendre compte des énergies relatives de ces états. Les seules erreurs notables sont associées à l'état excité ²A₁ qui correspondrait en symétrie C_{∞v} à un état ²Σ⁺. Cet état présenterait une configuration électronique avec une orbitale 3d_{z²} simplement occupée. Dans ce cas, on surestime l'énergie de liaison d'un peu plus de 15 kJ/mol. Cette erreur reste tout à fait raisonnable, mais il est intéressant de noter que, comme dans le cas de la construction du hamiltonien effectif de (ScH)⁺, nous avons des difficultés à modéliser les configurations électroniques où l'orbitale 3d_{z²} est simplement occupée.

| symétrie | d(Sc, O)(ua) | type | r _e (ua) | D _e (kJ/mol) | ω _e (cm ⁻¹) | T _e (kJ/mol) |
|------------------------|------------------|------------------|---------------------|-------------------------|------------------------------------|-------------------------|
| ${}^2\Delta_{x^2-y^2}$ | 5,0 | <i>ab initio</i> | 3,55 | 193 | 1 418 | 0 |
| | | modélisation | 3,53 | 192 | 1 461 | 0 |
| | 4,8 | <i>ab initio</i> | 3,57 | 192 | 1 375 | 0 |
| | | modélisation | 3,53 | 191 | 1 435 | 0 |
| | 4,3 | <i>ab initio</i> | 3,60 | 185 | 1 389 | 0 |
| | | modélisation | 3,55 | 186 | 1 354 | 0 |
| 4,0 | <i>ab initio</i> | 3,64 | 187 | 1 365 | 0 | |
| | modélisation | 3,56 | 182 | 1 407 | 0 | |
| ${}^2\Sigma^+$ | 5,0 | <i>ab initio</i> | 3,38 | 190 | 1 507 | 38,1 |
| | | modélisation | 3,41 | 202 | 1 329 | 25,3 |
| | 4,8 | <i>ab initio</i> | 3,39 | 195 | 1 437 | 39,1 |
| | | modélisation | 3,40 | 208 | 1 459 | 25,5 |
| | 4,3 | <i>ab initio</i> | 3,40 | 200 | 1 553 | 41,4 |
| | | modélisation | 3,39 | 220 | 1 559 | 27,3 |
| 4,0 | <i>ab initio</i> | 3,51 | 206 | 1 381 | 35,0 | |
| | modélisation | 3,37 | 215 | 1 543 | 29,5 | |
| ${}^2\Pi_x$ | 5,0 | <i>ab initio</i> | 3,58 | 170 | 1 396 | 34,8 |
| | | modélisation | 3,55 | 170 | 1 392 | 36,4 |
| | 4,8 | <i>ab initio</i> | 3,59 | 169 | 1 378 | 40,5 |
| | | modélisation | 3,56 | 169 | 1 412 | 38,5 |
| | 4,3 | <i>ab initio</i> | 3,63 | 162 | 1 336 | 49,1 |
| | | modélisation | 3,58 | 166 | 1 395 | 46,3 |
| 4,0 | <i>ab initio</i> | 3,66 | 163 | 1 298 | 59,8 | |
| | modélisation | 3,59 | 163 | 1 361 | 54,0 | |
| ${}^2\Pi_y$ | 5,0 | <i>ab initio</i> | 3,58 | 171 | 1 394 | 32,3 |
| | | modélisation | 3,55 | 171 | 1 394 | 31,6 |
| | 4,8 | <i>ab initio</i> | 3,59 | 171 | 1 372 | 33,0 |
| | | modélisation | 3,55 | 170 | 1 397 | 32,3 |
| | 4,3 | <i>ab initio</i> | 3,62 | 165 | 1 336 | 34,9 |
| | | modélisation | 3,57 | 167 | 1 364 | 34,3 |
| 4,0 | <i>ab initio</i> | 3,65 | 168 | 1 317 | 38,3 | |
| | modélisation | 3,59 | 165 | 1 424 | 35,8 | |

TAB. 4.1: Distance et énergie d'équilibre de la liaison (Sc – H)⁺ en présence d'une molécule d'eau, en fonction de la distance Sc-O. Du fait de la présence de la molécule d'eau, on est dans le groupe de symétrie \mathcal{C}_{2v} . Néanmoins, il y a très peu de couplages entre des états de différente symétrie dans le groupe $\mathcal{C}_{\infty v}$. On note donc les états en fonction de leur symétrie dans le groupe $\mathcal{C}_{\infty v}$.

4.3.2 Ligand H₂

Le choix de H₂ pour l'étude de l'effet de la coordination sur la formation de liaisons covalentes Sc-H est motivé par deux raisons. Comme nous l'avons dit dans l'introduction, des études expérimentales montrent que la barrière d'activation associée à l'insertion de Sc⁺ dans une liaison H-H diminue avec le nombre de H₂ liés à Sc⁺.

Ces études expérimentales[6] et d'autres[40, 41, 42], montrent que la liaison M⁺ – H₂ peut être très forte et varie significativement avec la configuration électronique du métal. Ainsi, on peut penser que le ligand H₂ modifie significativement les énergies relatives des différentes configurations électroniques de Sc⁺. Ce phénomène est illustré dans la table ci-dessous, où l'on donne les énergies Sc⁺ – H₂ et les distances d'équilibre des complexes pour différents états électroniques du cation métallique Sc⁺.

| État | Énergie de liaison (kJ/mol) | Distance Sc-M (ua) | Distance H-H (ua) |
|---|-----------------------------|--------------------|-------------------|
| ³ B ₂ [Sc ⁺ (³ D, sd _{yz})] | 1,7 | 5,47 | 1,41 |
| ³ B ₁ [Sc ⁺ (³ F, d _{xy} d _{yz})] | 20,9 | 4,09 | 1,44 |
| ¹ B ₂ [Sc ⁺ (¹ D, sd _{yz})] | 2,1 | 5,50 | 1,41 |

Comme on peut le constater, le complexe le plus stable est obtenu lorsque Sc⁺ présente une configuration électronique (3d_{xy}3d_{yz}) associée à l'état ³F. En revanche, les états électroniques associés à une configuration électronique 4s¹3d¹ sur Sc⁺ donnent lieu à une faible énergie de liaison et à une longue distance Sc – H₂. Il est à noter que dans le cas de l'état ³F(3d_{xy}3d_{yz}), la liaison H-H à l'équilibre est un peu plus longue que dans les deux autres cas, ce qui pourrait traduire un effet de rétrodonation du métal (orbitale 3d_{yz}) vers l'orbitale antiliante de H₂.

a) Calcul *ab initio* et comparaison avec le modèle

On s'intéresse maintenant à l'influence d'un ligand H₂ sur la formation de la liaison (ScH)⁺ et, afin d'illustrer notre propos, on se restreint aux géométries C_{2v}, où la molécule de H₂ est à une distance de 4 ua du Sc⁺ et présente une distance H-H de 1,45 ua. Pour mémoire, dans le cas de (ScH)⁺, l'état fondamental est de type ²Δ, le premier état excité est de type ²Π, et l'on trouve ensuite un état ²Σ⁺. Ces trois états corréleront vers l'asymptote Sc⁺(³D(4s¹3d¹)) + H₂ à la dissociation. Avec la réduction de symétrie C_{∞v} → C_{2v} associée à l'addition de H₂, les états ²Δ deviennent ²A₁ + ²A₂, les états ²Π deviennent ²B₁ + ²B₂ et

l'état ${}^2\Sigma^+$ devient 2A_1 . Les résultats obtenus pour les quatre premiers états électroniques de $H_2 \rightarrow (ScH)^+$ sont reportés dans la table 4.2, dans laquelle on donne les différentes caractéristiques de la liaison Sc-H dans ces complexes. Les calculs *ab initio* montrent que l'addition de H_2 ne lève pas la dégénérescence de l'état ${}^2\Delta$. Les deux composantes 2A_1 et 2A_2 restent quasi-dégénérées et le 2A_1 est l'état fondamental. Cette quasi-dégénérescence est liée au fait que l'orbitale $3d_{xy}$ ne peut pas développer de recouvrement avec H_2 , et que l'orbitale $3d_{x^2-y^2}$ développe un recouvrement très faible avec l'orbitale moléculaire σ de H_2 . On observe en revanche une levée de dégénérescence de l'état ${}^2\Pi$, l'état 2B_2 étant plus bas en énergie que l'état 2B_1 (table 4.2). On pourrait attribuer cette levée de dégénérescence au fait que l'orbitale $3d_{yz}$, simplement occupée dans l'état 2B_2 , est stabilisée par interaction avec l'orbitale σ^* de H_2 .

4.3

| Symétrie | type | r_e (ua) | D_e (kJ/mol) | ω_e (cm^{-1}) | T_e (kJ/mol) |
|-----------|------------------|------------|----------------|---------------------------------|----------------|
| 2A_1 | <i>ab initio</i> | 3,55 | 189 | 1 540 | 0 |
| | modélisation | 3,51 | 170 | 1 447 | 0 |
| 2A_2 | <i>ab initio</i> | 3,55 | 189 | 1 390 | 0,3 |
| | modélisation | 3,51 | 170 | 1 441 | 0 |
| 2B_1 | <i>ab initio</i> | 3,57 | 169 | 1 370 | 22,0 |
| | modélisation | 3,53 | 151 | 1 402 | 21,3 |
| 2B_2 | <i>ab initio</i> | 3,55 | 171 | 1 470 | 10,2 |
| | modélisation | 3,52 | 152 | 1 370 | 11,7 |

TAB. 4.2: Distance et énergie d'équilibre de la liaison $(ScH)^+$ en présence d'un ligand H_2 caractérisé par une distance H-H de 1,45 ua et situé à 4 ua du Sc^+ .

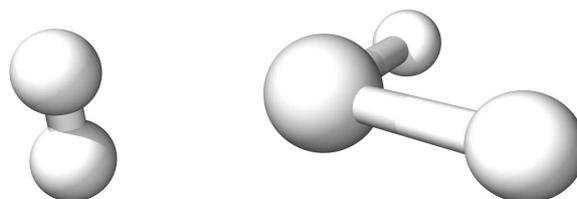
Les résultats de la modélisation sont donnés dans la table 4.2. On observe un sous-estimation systématique de l'énergie de liaison de l'ordre de 20 kJ/mol, mais les énergies relatives modélisées sont en bon accord avec le calcul *ab initio*. Il est à noter que dans le cas de $H_2O \rightarrow (ScH)^+$, on avait un bien meilleur accord en ce qui concerne les énergies de liaison. En revanche, on observe dans le cas de H_2 et H_2O la même tendance à une sous-estimation de la distance $(ScH)^+$ par le modèle. Afin de comprendre ces défauts, nous avons tenté de comparer les expressions numériques du hamiltonien associé au modèle, avec un hamiltonien effectif de $H_2 \rightarrow (ScH)^+$ extrait directement du calcul *ab initio*. Il s'avère que la seule différence marquante est liée à l'énergie relative des formes covalente $H_2 \rightarrow Sc^+ - H$ et ionique $H_2 \rightarrow Sc^{2+} - H^-$. Ces formes ioniques sont trop hautes en énergie avec notre modélisation du champ de ligands.

En effet, lorsque l'on approche l'atome de scandium du ligand H_2 , la charge portée par le scandium provoque une déformation des orbitales moléculaires de H_2 , ce qui se traduit par une interaction stabilisante ion-dipôle induit. Or, dans le calcul *ab initio* sur $H_2 \rightarrow Sc^+ + H$, les orbitales moléculaires du fragment H_2 sont optimisées pour tenir compte de la présence d'un atome simplement chargé. De ce fait, pour les formes ioniques, on prend en compte une interaction entre l'ion (Sc^{2+}) et le dipôle induit par Sc^+ . Comme un ion

doublement chargé induit un moment dipolaire plus important, on obtient des énergies trop hautes pour les formes ioniques.

4.3.3 Effet d'un ligand sur $\text{H}_2 \rightarrow \text{ScH}_2^+$

Nous venons de voir que notre modélisation du champ de ligands sur la formation d'une liaison covalente $(\text{ScH})^+$ permet de reproduire correctement les énergies relatives des états électroniques de $\text{H}_2 \rightarrow (\text{ScH})^+$. Nous utilisons ici le même type de démarche pour modéliser l'effet du ligand H_2 sur le phénomène d'insertion de Sc^+ dans la liaison H_2 . Plusieurs géométries ont été considérées, et nous illustrons les performances de notre modèle sur des géométries de type \mathcal{C}_{2v} comme ci-dessous. Il est à noter que la géométrie la plus favorable pour ce complexe formé ScH_2^+ de H_2 est caractérisée par un ligand H_2 en dehors du plan défini par ScH_2^+ , l'axe défini par Sc^+ et H_2 formant un angle de 70° avec l'axe z [6]. On conserve pour le ligand H_2 les paramètres de la sous-section précédente, c'est-à-dire une distance H-H de 1,45 ua et une distance au Sc^+ de 4 ua.



On représente sur la figure 4.6 l'énergie en kJ/mol de $\text{H}_2\text{Sc}^+\text{H}_2$ le long de la coordonnée de réaction associée à la réaction $\text{H}_2\text{Sc}^+ + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{Sc}^+\text{H}_2$. Il est intéressant de constater que, même sans un traitement correctif des termes «à trois corps», le profil énergétique associé à l'insertion de ScH_2^+ dans la liaison H_2 obtenu par modélisation est parallèle à celui obtenu par le calcul *ab initio*, si l'on excepte les points associés à la coordonnée réactionnelle comprise entre 1 et 3 qui correspondent à des géométries où Sc^+ est encore loin de la liaison H-H. Ceci semble indiquer que la principale source d'erreur, qui correspond à une surestimation globale de l'énergie de 60 kJ/mol, est due à des phénomènes à trois corps. En effet, lorsque l'on applique la correction pour les termes à trois corps – optimisée pour le système ScH_2^+ et déterminée dans la sous-section 3.4.1.d) – on améliore sensiblement l'aspect quantitatif et l'erreur ne dépasse pas 30 kJ/mol, ce qui est très satisfaisant. Pour mémoire, dans le cas de l'insertion en absence de ligand, l'erreur sur le produit de la réaction était de 52 kJ/mol avant correction et de 18 kJ/mol après. Comme on peut le constater, la prise en compte de l'effet du ligand ne rajoute qu'une très faible erreur supplémentaire.

4.4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre nos résultats préliminaires associés à la modélisation de l'effet du champ de ligands dans le cadre de la théorie des hamiltoniens effectifs. Nous avons ainsi modélisé l'effet du champ de ligand sur les énergies relatives des états électroniques de $(\text{ScH})^+$, ainsi que sur celles associées à l'insertion du cation métallique dans une liaison covalente H-H. Dans le cas de $(\text{ScH})^+$, l'effet d'un ligand H_2O ou H_2 a été étudié. Dans les deux cas, la modélisation des énergies relatives est très satisfaisantes,

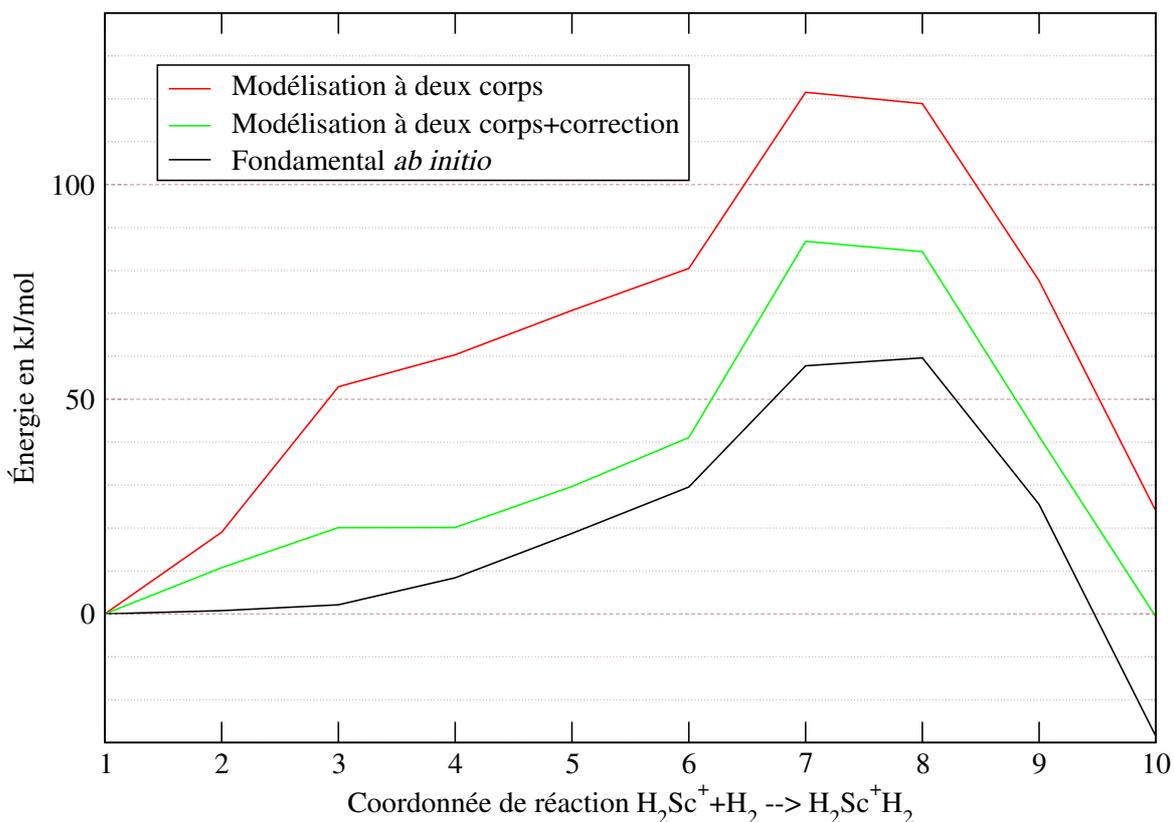


FIG. 4.6: Évolution de l'énergie de $\text{H}_2\text{Sc}^+\text{H}_2$ le long de la coordonnée de réaction associée à $\text{H}_2\text{Sc}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{Sc}^+\text{H}_2$. On représente en noir le calcul *ab initio*, en rouge la modélisation à «deux corps» et en vert la modélisation à deux corps corrigée de la même manière que dans le cas de l'insertion de Sc^+ dans H_2 .

à l'exception des états électroniques présentant une configuration électronique $4s^1 3d_{z^2}^1$ sur Sc^+ . Nous observons en revanche un moins bon accord en ce qui concerne la modélisation des distances d'équilibre qui sont systématiquement sous-estimées. Le résultat le plus encourageant concerne la modélisation de l'insertion dans une liaison covalente. En utilisant une correction empirique mise au point pour le fragment ScH_2^+ , notre modèle permet de décrire de façon très satisfaisante le profil énergétique associé à l'insertion de $\text{H}_2 \rightarrow \text{Sc}^+$ dans H_2 .

Deuxième partie

Modélisation de l'absorption multiphotonique infrarouge par des ions sélectionnés

Chapitre 5

Conditions expérimentales et principes du modèle

Sommaire

| | | |
|------------|---|------------|
| 5.1 | Le laser à électrons libres CLIO | 103 |
| 5.2 | Mouvement des ions et recouvrement avec le laser | 106 |
| 5.3 | Modélisation de l'absorption multiphotonique | 117 |
| 5.4 | Cas où plusieurs modes de vibration sont actifs | 130 |

Experte dans la conception et la fabrication de spectromètres de masse de type Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FTICR), une équipe du groupe IPG (Ions en Phase Gazeuse) du Laboratoire de Chimie Physique a mis au point un nouveau type de FTICR en 2002. Reposant sur l'utilisation d'un aimant permanent de l'ordre de 1,24 Tesla, MICRA (Mobile ICR Analyser) est compact, léger et donc facilement transportable. Ces caractéristiques le différencient de tous les autres spectromètres de masse FTICR, y-compris des dernières générations d'appareils commerciaux basés sur des aimants supra-conducteurs, appareils extrêmement lourds et coûteux.

La mobilité de MICRA a été pour la première fois mise à profit en association avec le laser à électrons libres CLIO à Orsay. Ce couplage a permis de réaliser les premières expériences de spectroscopie infrarouge d'ions piégés dans un piège FTICR. Cette spectroscopie est une avancée très importante pour caractériser les ions moléculaires préparés et piégés dans des conditions FTICR : contrairement à toutes les autres méthodes (collisions, réaction ion-molécule, photo-dissociation UV-Visible), la spectroscopie infrarouge donne une information structurale directe et permet ainsi de distinguer des isomères.

Le groupe de J.L. Beauchamp a été le premier à prouver, en 1978, la faisabilité de la spectroscopie infrarouge dans des conditions FTICR[43]. En utilisant un laser à CO₂, émettant dans l'infrarouge mais avec une accordabilité très réduite, cette équipe a montré que l'irradiation d'ions piégés dans ces conditions pouvait induire leur dissociation. L'énergie de dissociation des ions mis en jeu étant à peu près un ordre de grandeur supérieure à celle

d'un photon infrarouge, l'équipe de J.L. Beauchamp a ainsi mis en évidence le phénomène d'InfraRed MultiPhoton Dissociation (IRMPD). Il aura cependant fallu attendre à peu près 20 ans pour que se développe la spectroscopie infrarouge dans la gamme $600 - 2\,000\text{ cm}^{-1}$ des ions.

Les principales difficultés pour mettre en œuvre la spectroscopie infrarouge dans les conditions FTICR sont liées à la faible densité d'ions piégés et à leur confinement : on estime à un million le maximum d'ions susceptibles d'être piégés avec MICRA et ceci dans un volume de l'ordre du millimètre cube. Cette densité est beaucoup trop faible pour pouvoir, dans ces conditions, mesurer directement une absorption : il faut donc avoir recours à une spectroscopie dite d' «action». Dans notre cas, on induit une dissociation de l'ion *via* une absorption, les fragments étant alors facilement détectables avec un spectromètre de masse, *a fortiori* avec un FTICR qui offre une grande résolution en masse. Dans le domaine de l'infrarouge, le laser doit être suffisamment intense pour permettre une absorption de plusieurs photons dans un temps bref, c'est-à-dire plus rapidement que le processus de relaxation radiative (émission spontanée). La source infrarouge intense doit aussi être accordable sur une gamme suffisamment large. Ce n'est qu'avec l'avènement relativement récent des lasers infrarouges à électrons libres que ces deux conditions ont pu être remplies.

5.1

Ce chapitre décrit le modèle conçu et utilisé pour modéliser l'absorption multiphotonique infrarouge par des ions moléculaires irradiés par un laser à électrons libres. Ce laser génère des trains d'impulsions de l'ordre de 8 microsecondes contenant environ 500 microimpulsions de $1 - 2\text{ ps}$ séparées de 16 ns . Le problème essentiel est de décrire l'interaction entre ce train de microimpulsions et le nuage d'ions. La technique FTICR repose sur la mesure de la fréquence cyclotron, caractérisant le mouvement d'un ion de rapport m/z donné dans un champ magnétique uniforme. Toutefois, le mouvement des ions dans un piège FTICR est plus complexe qu'un simple mouvement cyclotron et peut être décrit comme la combinaison de plusieurs mouvements d'amplitudes et de fréquences très différentes.

Dans un premier temps, on présente le laser CLIO, sa structure temporelle et sa focalisation. Ensuite, on décrit la trajectoire d'un ion dans un FTICR. On présente notamment les ordres de grandeur des amplitudes et des périodes des trois composantes du mouvement des ions pour des conditions expérimentales similaires à celles de MICRA. Nous présentons finalement le modèle d'absorption multiphotonique mis en place pour simuler la dépendance des rendements de fragmentation en fonction des paramètres expérimentaux associés au laser et de paramètres extraits de calculs *ab initio* pour ce qui concerne les ions moléculaires.

Le point délicat de ces modélisations est de comprendre l'influence du mouvement complexe des ions sur le recouvrement avec les macroimpulsions laser de $8\text{ }\mu\text{s}$. Nous disposons de peu de données sur cet aspect de la spectroscopie des ions moléculaires, mais les différentes campagnes d'expériences suggèrent que la focalisation du laser est un paramètre très important.

5.1 Le laser à électrons libres CLIO

Afin d'effectuer la spectroscopie infrarouge des ions, on a besoin d'une source de rayonnement infrarouge puissante et accordable. Le laser à électrons libres CLIO[44] répond parfaitement à ces deux critères. Le rayonnement est, théoriquement, accordable de 100 à $3\,300\text{ cm}^{-1}$. La puissance moyenne est de l'ordre de 1 W et, du fait de la structure temporelle pulsée, la puissance crête des impulsions picosecondes atteint 100 MW.

5.1.1 Structure temporelle et énergie

Le laser à électrons libres CLIO présente une structure temporelle schématiquement représentée sur la figure 5.1. On qualifie de macroimpulsion le train de microimpulsions fournies par ce type de laser. Les microimpulsions ont typiquement une durée de 1 picoseconde et sont séparées de 16 nanosecondes. La période de répétition des macroimpulsions est de 40 ms et elles ont une longueur temporelle de 8 microsecondes, de sorte que l'on compte environ 500 microimpulsions par macroimpulsion.

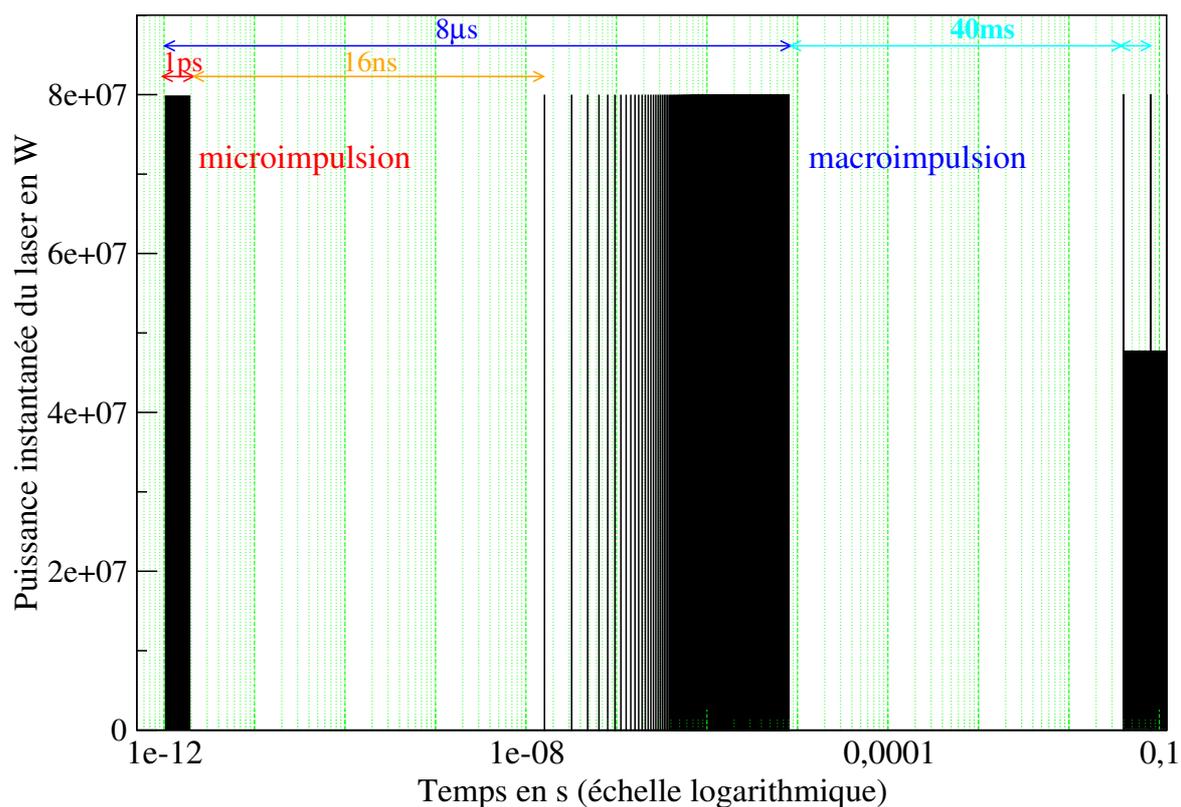


FIG. 5.1: Puissance instantanée en fonction du temps. Les structures en microimpulsions et macroimpulsions correspondant à des échelles de temps très différentes, on utilise une échelle logarithmique pour le temps

La puissance moyenne du laser est systématiquement mesurée au cours des expériences et permet donc d'estimer l'énergie contenue dans chaque microimpulsion. En régime normal, la puissance moyenne du laser CLIO est de 1 watt. L'énergie des macroimpulsions, délivrées à une fréquence de répétition de 25 Hz, est donc de 40 mJ. Chaque macroimpulsion contenant 500 microimpulsions, on peut estimer qu'on a 80 μJ en moyenne par microimpulsion. Il faut ici noter que la mesure de la puissance moyenne est effectuée bien en amont du spectromètre de masse. Des mesures sur la table optique à la hauteur du miroir focalisant le faisceau indiquent que l'on a une perte d'environ 30% de la puissance moyenne. De plus, la fenêtre optique d'entrée dans le spectromètre de masse, constituée de ZnSe, n'est pas totalement transparente dans l'infrarouge et n'est pas montée de manière à présenter un angle optimal pour la transmission –dit de Brewster– avec le faisceau infrarouge. Dans notre cas (fenêtre orthogonale au faisceau), on peut estimer la perte par réflexion à 30% supplémentaires. Ainsi, une puissance moyenne de 1 W de CLIO correspond à une puissance moyenne de 0,5 W dans MICRA.

5.1

5.1.2 Focalisation du faisceau laser infrarouge au centre de la cellule

La focalisation du faisceau laser de CLIO dans la cellule ICR est un paramètre essentiel. En effet, l'efficacité de la dissociation dépend beaucoup de la fluence du laser, c'est-à-dire de l'énergie par unité de temps et par unité de surface. Plusieurs configurations ont été essayées au cours des campagnes successives d'expériences à Clio et l'utilisation d'un miroir sphérique présentant une focale f de 1 mètre se révèle satisfaisante. Le réglage de la position du miroir, en particulier de la distance qui le sépare du centre de la cellule, a été réalisé de manière à optimiser le rendement de photodissociation de divers ions. Dans le cas de $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$, il s'est avéré que la meilleure configuration est celle qui correspond à un point de focalisation situé approximativement au centre de la cellule ICR. Le diamètre de la tache de focalisation a été estimé à 500 μm pour une énergie de photon de 2000 cm^{-1} environ, ce qui correspond à la fréquence de résonance de l'élongation CO dans le complexe $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$.

Afin de connaître plus précisément le profil spatial du faisceau, des mesures ont été réalisées récemment à CLIO en déplaçant un diaphragme calibré de petit diamètre devant un détecteur. En amont du miroir sphérique, donc avant focalisation, il a été observé que l'on a un faisceau circulaire dont le diamètre, de l'ordre de $d = 2 \text{ cm}$, ne dépend pas de la longueur d'onde λ du laser. Il a aussi été constaté que le faisceau laser avant focalisation n'est ni convergent, ni divergent.

Si l'on trace l'intensité du faisceau avant focalisation, lorsque l'on se déplace perpendiculairement à l'axe de propagation, on obtient une gaussienne. Dans le cas d'un faisceau laser gaussien, on sait qu'au point de focalisation le faisceau n'est pas infiniment fin. Son diamètre w dépend de la longueur d'onde λ . Dans le cas idéal sans aberration, on a la relation suivante entre w et le diamètre du faisceau avant focalisation :

$$w = \frac{\lambda f}{\pi d} \quad (5.1)$$

La cellule FTICR n'est pas toujours centrée autour du point de focalisation mais positionnée à une distance x . Cette distance, comme indiqué plus loin, peut atteindre 5–10 cm. En première approximation, le rayon r_{las} du laser à la distance x se déduit du diamètre au point focal par une simple homothétie :

$$r_{\text{las}} = \frac{d-w}{2f}x + \frac{w}{2} \quad (5.2)$$

Des mesures expérimentales de w au point de focalisation ont aussi été faites. En pratique, après focalisation, le faisceau a une forme légèrement ovale. Sur la figure 5.2, on représente avec des croix le diamètre moyen du faisceau mesuré au point focal en fonction du nombre d'onde $\tilde{\nu}$. On constate que l'on peut modéliser la variation de w par une fonction proportionnelle à λ (donc à $1/\tilde{\nu}$) :

$$w(\mu\text{m}) = \frac{1,1 \cdot 10^6}{\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})} = 1,1 \cdot 10^2 \lambda(\mu\text{m})$$

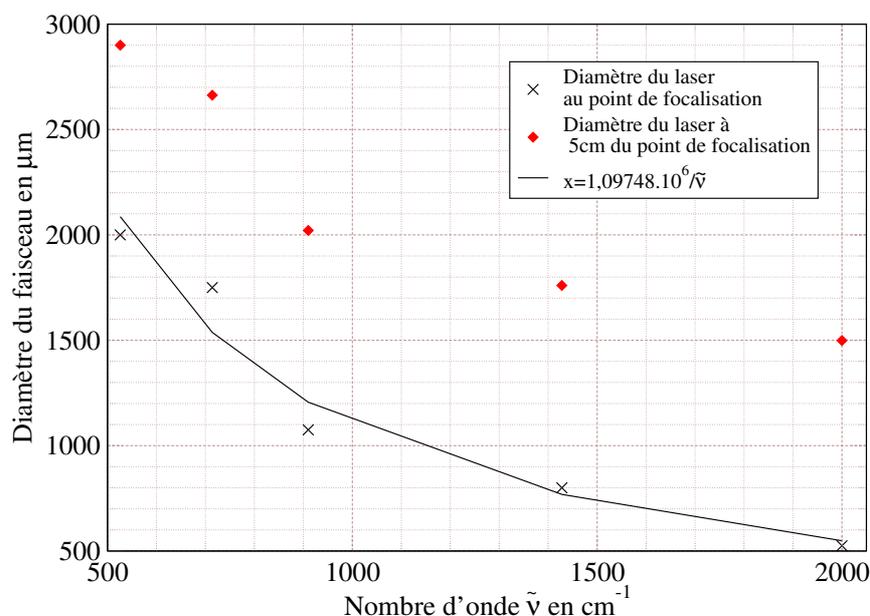


FIG. 5.2: Diamètre du laser mesuré au point de focalisation et diamètre mesuré à 5 cm du point focal.

Il est à noter que si la proportionnalité avec la longueur d'onde λ est respectée, on ne retrouve pas le coefficient donné par l'équation 5.1 qui correspond à une optique idéale. On trouve en effet que le coefficient expérimental est presque 7 fois plus grand que ce que l'on devrait obtenir dans le cas d'un faisceau gaussien idéal. L'autre phénomène notoire est que, dans la gamme 800 – 2 000 cm⁻¹, la taille du faisceau varie d'un facteur 2,5, ce qui implique que, à puissance laser constante, la fluence augmente avec l'énergie des photons.

On représente en rouge sur la figure 5.2 le diamètre du laser à 5 cm du point de focalisation, en utilisant l'équation 5.2. Comme $w \gg d$, l'effet de la défocalisation ne dépend que

légèrement de la longueur d'onde et se traduit par une augmentation de 1 mm du diamètre du laser au centre de la cellule. Dans ces conditions, la taille du faisceau ne varie plus que d'un facteur 1,4 dans la gamme des longueurs d'onde utilisées ($800 - 2\,000\text{ cm}^{-1}$). Ceci devrait quand même entraîner une augmentation notable de la fluence à puissance constante avec l'énergie des photons. Il faut cependant indiquer ici que la puissance du laser CLIO chute systématiquement (de 20% environ) lorsque l'on passe de 800 à $1\,600\text{ cm}^{-1}$ ou de $1\,000$ à $2\,000\text{ cm}^{-1}$. Ces deux effets se compensent en partie, mais il en résulte tout de même une hausse de la fluence du laser.

5.2 Mouvement des ions et recouvrement avec le laser

Le principe de la spectrométrie de masse de type FTICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance)[45] utilisé par le groupe IPG est d'exploiter le mouvement des ions sur une orbite cyclotron au sein d'un champ magnétique uniforme. En présence uniquement du champ magnétique, seule la projection du mouvement des ions sur un plan orthogonal au champ est contrainte. Le mouvement des ions parallèlement au champ est libre. Mais, même des ions initialement créés sans vitesse parallèle aux lignes de champ ne resteraient pas sur leur orbite cyclotron : en raison de la répulsion électronique entre les ions, tous les ions partiraient dans la direction des lignes de champ magnétique. Pour les confiner, il faut donc superposer au champ magnétique un potentiel de piégeage électrostatique, ce que l'on réalise avec deux plaques chargées à un potentiel $+V_{\text{trap}}$, comme le représente schématiquement la figure 5.3. Ces plaques carrées délimitent une zone de l'espace dans laquelle les ions ne peuvent pas s'échapper, zone que l'on qualifie de cellule.

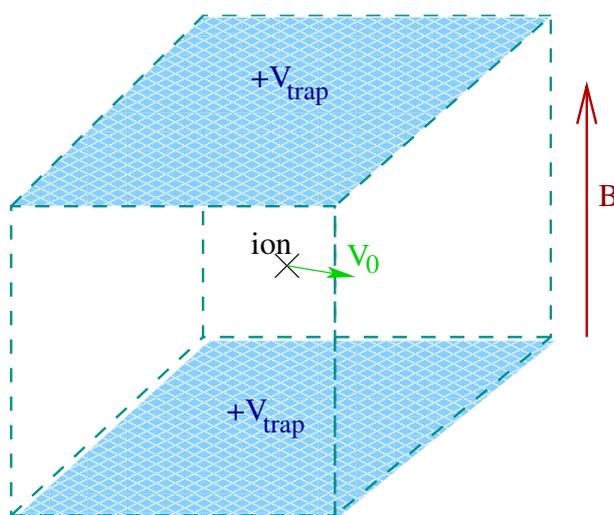


FIG. 5.3: Représentation schématique du piégeage d'un ion. Le champ magnétique est produit par un aimant permanent. On représente en bleu les deux plaques chargées qui produisent le potentiel de piégeage électrostatique. Les autres électrodes du cube sont à la masse.

Marshall *et al* [46] ont détaillé le mouvement d'un ion ainsi piégé. Le potentiel de piégeage provoque une oscillation des ions entre les deux plaques. La composante du champ électrostatique perpendiculaire au champ magnétique engendre aussi un troisième type de mouvement qualifié de magnétron, dans le plan orthogonal au champ magnétique B.

Dans un premier temps, on analyse en détail le mouvement des ions. Puis on s'intéresse plus particulièrement au recouvrement entre le mouvement des ions et le faisceau laser.

5.2.1 Le mouvement des ions

a) Mouvement cyclotron dans un champ magnétique seul

La force exercée par un champ magnétique uniforme impose à l'ion un mouvement circulaire dans le plan xy orthogonal au champ magnétique B. Ce mouvement, appelé cyclotron, est notamment caractérisé par une période T_c proportionnelle au rapport masse/charge (m/Z) [46] :

$$\text{Période cyclotron : } T_c = \frac{2\pi}{\omega_c} = \frac{2\pi m}{eZB_0}$$

Le champ magnétique de MICRA est de l'ordre de $B_0 = 1,24$ Tesla, mais peut probablement varier légèrement avec la température. La période du mouvement, pour les ions étudiés, est de l'ordre de quelques microsecondes. Plus précisément, pour un rapport m/Z de 50 (respectivement 100), la période cyclotron est de 2,6 (respectivement 5,2) microsecondes. L'amplitude de ce mouvement dépend de la vitesse initiale de l'ion dans le plan xy, donc de sa température. Si l'on suppose que l'ion est en équilibre thermique avec un environnement à température ordinaire, la vitesse dans le plan xy d'un ion de masse 100 est de l'ordre de $v = 150$ m/s. Le rayon de l'orbite cyclotron donné par la formule ci-dessous est alors de l'ordre du dixième de millimètre (0,126 mm).

$$\text{Rayon cyclotron : } r_c = \frac{mv}{ZeB_0}$$

b) Deux autres composantes du mouvement des ions en FTICR

Le champ magnétique, dont la direction définit l'axe z, contraint les ions à un mouvement circulaire uniforme dans le plan xy, mais n'impose aucune contrainte sur le mouvement suivant z. Le piégeage complet de l'ion ne peut s'effectuer qu'en associant au champ magnétique un champ électrostatique, qui contraint le mouvement des ions suivant z. Plusieurs configurations sont possibles[46] pour assurer ce piégeage. Dans le cas de MICRA, ce sont deux plaques parallèles à xy, de 2×2 cm environ et distantes de 2 cm. Dans la plupart des applications, on s'intéresse à des ions positifs et les deux plaques sont généralement portées à un potentiel de +2,5 V. Dans quelques cas particuliers, notamment pour le piégeage d'ions de petite masse produits avec de l'énergie cinétique, ce potentiel a exceptionnellement été porté à +3,5 V.

Les équations du mouvement d'un ion, supposé isolé, ont été décrites pour différentes configurations du piège[46]. Le mouvement des ions dans la cellule de MICRA est représenté sur la figure 5.5 (page 110). Deux composantes s'ajoutent au mouvement cyclotron : une oscillation suivant la direction z qui correspond à des mouvements dans le potentiel de piégeage, et un mouvement circulaire de grande amplitude dans le plan xy que l'on appelle magnétron.

*) **Oscillations dans le potentiel de piégeage :** Les deux plaques métalliques portées à un potentiel constant (typiquement 2,5 V pour les expériences décrites) donnent lieu à un potentiel électrostatique proche d'un potentiel quadratique qui induit un mouvement d'oscillation des ions. Un simple modèle électrostatique à une dimension ne considérant que ce mouvement permet de déterminer la période d'oscillation T_z en fonction de la configuration du piège[46].

$$\text{Période des oscillations suivant } z : \quad T_z = 2\pi \sqrt{\frac{ma^2}{2eZV_{\text{trap}}\alpha}}$$

Dans cette formule, le paramètre α est un paramètre géométrique qui dépend de la configuration de la cellule[46]. Avec une géométrie cubique telle que celle de MICRA, on a $\alpha = 2,774\ 730$ [46]. La distance a entre les plaques est de 2 cm, ce qui conduit à des périodes d'oscillation de l'ordre de la dizaine de microsecondes pour des ions de m/Z allant de 50 à 250, comme l'indique la table 5.1.

| rapport m/Z | T_z théorique (μs) | T_z (simion) (μs) |
|---------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| 50 | 23,8 | 23,8 |
| 100 | 33,6 | 33,8 |
| 150 | 41,3 | 41,4 |
| 200 | 47,6 | 47,9 |
| 250 | 53,3 | 53,9 |

TAB. 5.1: Période de l'oscillation dans le champ électrostatique en fonction de la masse molaire. On compare les résultats théoriques à des modélisations du mouvement des ions effectuées avec le logiciel de simulation simion[47]

En pratique, l'amplitude d'oscillation dans le potentiel de piégeage dépend peu de la masse de l'ion. On peut le comprendre en considérant un ion formé au centre de la cellule avec une vitesse thermique ($T=300$ K) suivant z . Si l'on calcule l'amplitude de l'oscillation d'un tel ion, on trouve 0,85 mm pour un potentiel de piégeage de 2,6 V. Les ions sont *a priori* créés de manière aléatoire autour du centre de la cellule. Pour un ion donné, il faut donc rajouter à l'amplitude des oscillations dues à la vitesse initiale de l'ion celle due à sa distance initiale au centre. La position initiale des ions est mal connue *a priori*. Il s'agit sans doute d'un intermédiaire entre une distribution aléatoire et une distribution gaussienne au centre qui résulte d'une relaxation par collisions.

Expérimentalement, on a estimé la taille du nuage d'ions en faisant pivoter le miroir de focalisation selon un axe vertical ou horizontal. Ces mouvements induisent un déplacement du point de focalisation. La figure 5.4 donne les résultats des mesures du rendement de photodissociation en fonction de ce déplacement dans le cas de $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ et de $\text{Fe}(\text{Butène})^+$.

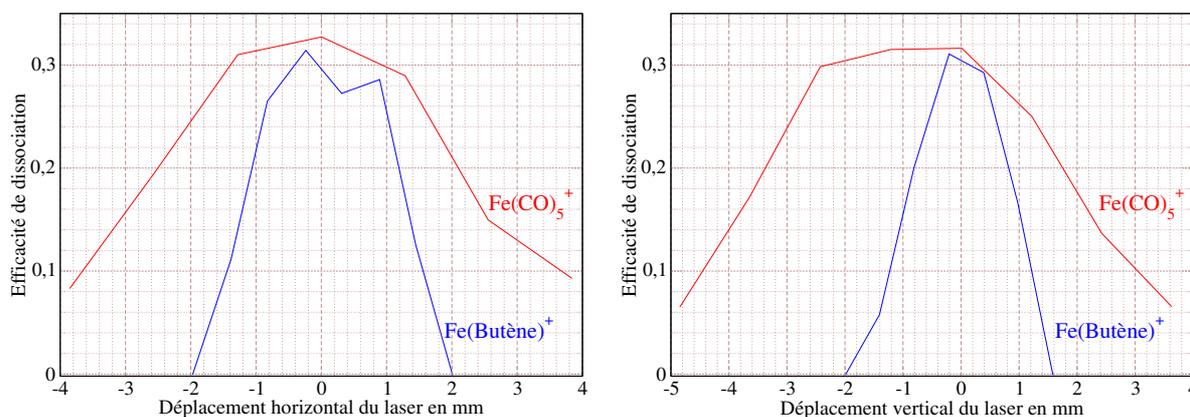


FIG. 5.4: Efficacité de la dissociation lorsque l'on déplace horizontalement (gauche) ou verticalement (droite) le point de focalisation du laser.

On peut considérer que le faisceau laser au centre de la cellule est fin par rapport aux valeurs mesurées de la taille du nuage d'ions. La zone où l'efficacité de dissociation est importante peut ainsi être apparentée à la taille du nuage d'ions. Le rendement de photodissociation des ions $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ est stable sur une large gamme de déplacements horizontal ou vertical (environ 4 mm) alors que, dans le cas de $\text{Fe}(\text{butène})^+$, le rendement de photodissociation s'annule pour un déplacement supérieur à $\pm 1,5$ mm. Sachant que $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ a une section efficace infrarouge – associée à l'élongation de la liaison CO – beaucoup plus grande que le $\text{Fe}(\text{butène})^+$, on pense que l'essentiel de l'écart s'explique par des phénomènes de saturation dans le cas de $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$. On peut cependant retenir que l'ordre de grandeur de la taille du paquet d'ions dans la direction verticale, c'est-à-dire l'amplitude de l'oscillation dans le potentiel de piégeage, est de l'ordre de ± 2 mm. L'amplitude du nuage d'ions dans le sens horizontal est très similaire à l'amplitude suivant l'axe vertical. Pour simplifier le modèle, on considère que tous les ions oscillent avec une même amplitude de 2 mm, mais avec une phase aléatoire (distribution homogène).

†) **Mouvement magnétron :** L'inhomogénéité du potentiel électrique dans le plan xy a aussi une conséquence sur le mouvement des ions dans le plan xy. On peut montrer qu'une force radiale s'exerce sur les ions, perturbant le mouvement cyclotron et induisant un mouvement dit magnétron, qui est la troisième composante de la trajectoire des ions. Cyclotron et magnétron sont donc liés. On a coutume d'introduire deux pulsations ω_+ et ω_- résultant de la résolution du système des deux équations du mouvement dans le plan xy : on appelle ω_+ la pulsation cyclotron perturbée (c'est-à-dire en présence du champ

électrostatique) et ω_- la pulsation magnétron. La figure 5.5 représente le mouvement des ions lorsque l'on compose ces deux mouvements, ainsi que l'oscillation dans le potentiel de piégeage.

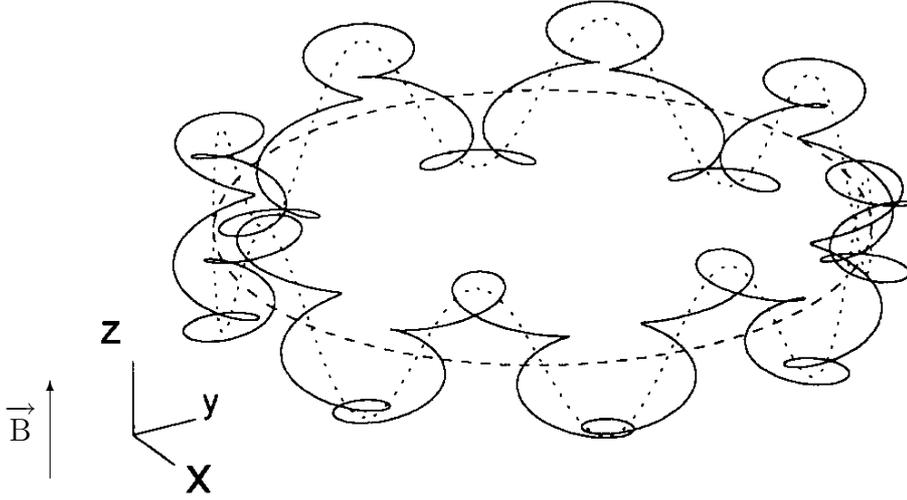


FIG. 5.5: Le mouvement de l'ion est représenté en traits pleins. Le seul mouvement magnétron est représenté avec des tirets. Enfin, la combinaison entre le magnétron et les oscillations dans le potentiel de piégeage est représentée en pointillés.

Pour calculer ω_{\pm} , on définit un paramètre de piégeage π_{trap} à partir de la pulsation cyclotron non perturbée ω_c et de la pulsation du mouvement dans le potentiel de piégeage électrostatique $\omega_z = 2\pi/T_z$:

$$\text{Paramètre de piégeage : } \pi_{\text{trap}} = \frac{2\omega_z^2}{\omega_c^2}$$

Ce paramètre π_{trap} , inversement proportionnel à la masse, traduit l'ampleur de la perturbation du mouvement cyclotron par le potentiel électrostatique. Quand $\pi_{\text{trap}} \ll 1$, le mouvement cyclotron est peu perturbé. Pour un ion de masse 100 piégé dans MICRA, on a $\pi_{\text{trap}} = 0,048$; pour un ion de masse 250, on a $\pi_{\text{trap}} = 0,119$. Donc, dans le domaine des masses étudiées, on a bien $\pi_{\text{trap}} \ll 1$. On peut alors exprimer ω_{\pm} en fonction de π_{trap} [48] :

$$\omega_{\pm} = \frac{\omega_c}{2} (1 \pm \sqrt{1 - \pi_{\text{trap}}})$$

Dans le cas où les ions sont créés avec une vitesse nulle, l'amplitude des orbites cyclotron et magnétron d'un ion dépend uniquement de la distance ρ_0 entre la projection sur le plan xOy de la position initiale et du centre de la cellule. Si l'on pose $\omega_p = \omega_+ - \omega_-$, les rayons cyclotron ρ_+ et magnétron ρ_- sont :

$$\rho_+ = \frac{\omega_-}{\omega_p} \rho_0 \quad \rho_- = \frac{\omega_+}{\omega_p} \rho_0$$

Il est à noter que comme π_{trap} est très petit devant 1, on peut faire un développement limité à l'ordre 1 afin de simplifier ces expressions.

En pratique, les ions ne sont pas créés avec une vitesse nulle, et il conviendrait de rajouter à ρ_{\pm} un terme dû à la vitesse initiale. Ce terme est peu important dans le cadre du mouvement magnétron et ρ_{-} dépend quasi exclusivement de l'amplitude initiale. Dans le cas du mouvement cyclotron, en revanche, l'amplitude ρ_{+} dépend principalement de la vitesse initiale de l'ion.

5.2.2 Intersection avec le laser

Supposons un ion créé à une distance $\rho_0 = 2$ mm et à 1,2 mm du plan xOy. On peut calculer la période et l'amplitude des différents mouvements en fonction de la masse de l'ion. Les paramètres associés au mouvement sont donnés dans la table 5.2 :

| Mouvement Masse | Cyclotron | Oscillations selon z | Magnétron |
|--------------------|------------|----------------------|-----------|
| 100 | 5,46/0,024 | 33,6/2,00 | 434/2,02 |
| 250 | 35,5/0,060 | 53,3/2,00 | 438/2,06 |

TAB. 5.2: Période (en μs) et amplitude (en mm) (sous la forme Période/Amplitude) des différents mouvements d'un ion dans le spectromètre de masse MICRA

Voyons maintenant comment ces temps caractéristiques influent sur le recouvrement avec le laser. La figure 5.6 représente schématiquement le laser focalisé au centre de la cellule et la trajectoire d'un ion de masse 100 simulée à l'aide du logiciel Simion[47]. On indique en vert sur la figure 5.6 la portion de la trajectoire d'un ion correspondant à la durée d'une macroimpulsion ($8\mu\text{s}$). Les ordres de grandeur des périodes et amplitudes d'oscillation associées aux trois composantes du mouvement des ions sont donnés dans le tableau 5.2.

La durée d'une macroimpulsion étant environ trois ordres de grandeur plus petite que la période du mouvement magnétron. Le déplacement des ions associé à cette composante du mouvement est négligeable à l'échelle d'une macroimpulsion. C'est pourquoi la trajectoire (en vert) d'un ion (ici de masse 100) pendant une macroimpulsion est la combinaison du mouvement cyclotron (période $5,4\mu\text{s}$) et d'une partie d'une oscillation suivant z (période $33,6\mu\text{s}$). À l'échelle d'une macroimpulsion, le mouvement cyclotron n'a pas d'influence sur le recouvrement entre le laser et le paquet d'ions. En effet, cette composante du mouvement est de faible amplitude ($1/10^e$ de millimètre) et sa période est faible. Les deux autres composantes du mouvement, d'amplitude et de période supérieures à celles associées au laser, ont en revanche une forte influence sur le recouvrement entre le laser et le paquet d'ions.

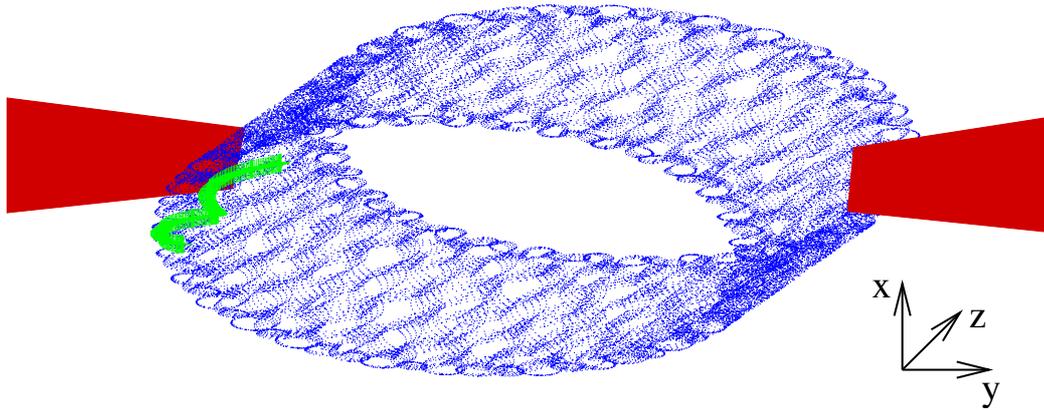


FIG. 5.6: Trajectoire d'un ion (en bleu) dans la cellule ICR de Micra, pendant toute la durée de l'irradiation. On représente en vert la trajectoire de cet ion durant une macroimpulsion. Le faisceau laser est schématisé en rouge .

5.2

a) Influence du mouvement magnétron

Comme l'indique la trajectoire d'un ion à l'échelle d'une macroimpulsion (en vert sur la figure 5.6), le déplacement suivant le mouvement magnétron est négligeable à cette échelle de temps. La faible période du mouvement magnétron a cependant une contrepartie. En effet, l'amplitude moyenne du mouvement magnétron étant supérieure au diamètre du laser, seule une fraction des ions est irradiée au cours d'une macroimpulsion.

Notons A_m l'amplitude du mouvement magnétron et r_{laser} le rayon laser. En ne considérant que le mouvement magnétron, on peut assimiler la distribution d'ions à un nuage uniformément réparti sur un cercle de rayon A_m que le faisceau laser traverse deux fois. La proportion d'ions irradiés pendant une macroimpulsion est de $4 \arcsin(r_{\text{laser}}/A_m)/(2\pi)$. En prenant $A_m = 2 \text{ mm}$ et en faisant varier r_{laser} entre 0,25 et 1 mm –ce qui correspond à $1\,000 \text{ cm}^{-1} < \tilde{\nu} < 2\,000 \text{ cm}^{-1}$ – on peut déduire que, en raison du mouvement magnétron, seuls 8 à 33% des ions peuvent être irradiés durant une macroimpulsion.

b) Influence des oscillations dans le potentiel de piégeage

La proportion d'ions irradiés au cours d'une macroimpulsion est encore moindre si l'on considère les oscillations suivant z dans le potentiel de piégeage. Ce mouvement exerce une influence plus complexe que le magnétron sur le recouvrement entre le laser et le paquet d'ions. En effet, il s'agit d'un mouvement de grande amplitude devant la taille du faisceau laser et sa période –qui dépend du rapport m/Z – est environ 4 à 6 fois celle d'une macroimpulsion pour un rapport m/Z entre 100 et 250 (cf table 5.2). Comme le suggère la trajectoire de l'ion à l'échelle d'une macroimpulsion, certains ions ne sont irradiés que par une partie de la macroimpulsion, alors que certains autres peuvent ne pas être irradiés du tout ou bien être irradiés par la totalité de la macroimpulsion. On peut quantifier

les proportions relatives d'ions associées à ces trois types de situation, en considérant la position $z(t)$ d'un ion dans le potentiel de piégeage :

$$z(t) = A_z \sin(\varphi + 2\pi t/T_z)$$

Si les ions sont formés avec une phase φ aléatoire mais avec une amplitude A_z constante, on aboutit à la répartition des ions sur l'axe z représenté sur la figure 5.7. La vitesse des ions est d'autant plus grande que l'on est près du centre de la cellule. De ce fait, les ions restent plus longtemps aux alentours de $z = A_z$ que de $z = 0$, ce qui explique les deux pics en $\pm A_z$ observés sur la figure 5.7.

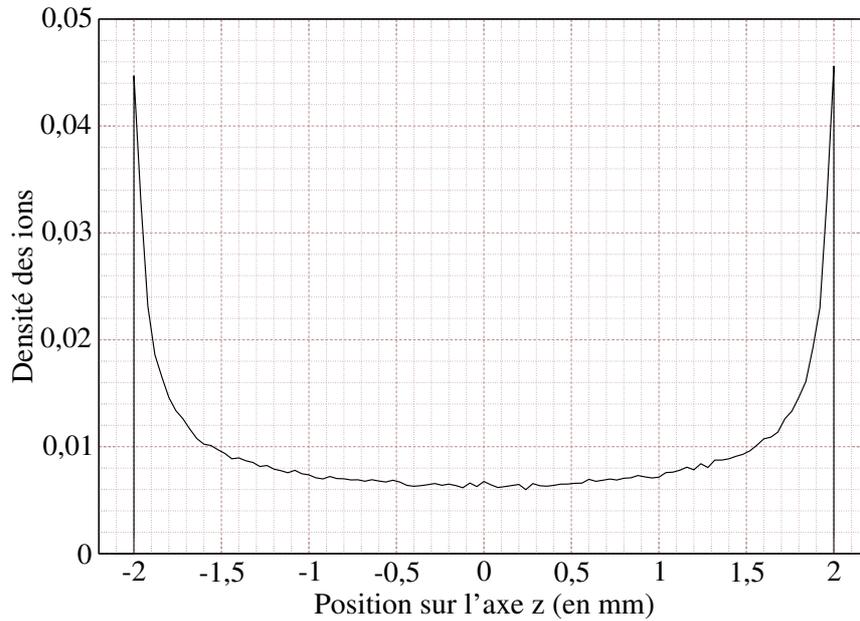


FIG. 5.7: Densité des ions au sein de la cellule le long d'un axe reliant les deux plaques de piégeage, dans le cas où les ions sont créés initialement avec un amplitude de 2 mm et une phase aléatoire.

Pour qu'un ion oscillant sur l'axe Oz soit irradié à l'instant t , on doit avoir : $-r_{\text{las}} < z(t) < +r_{\text{las}}$. Si l'on pose $\theta_{\text{las}} = \arcsin(r_{\text{las}}/A_z)$, cette condition équivaut à :

$$-\theta_{\text{las}} < \left(\varphi + \frac{2\pi t}{T_z} \right) [\pi] < \theta_{\text{las}}$$

Notons $\theta_{\text{mac}} = 2\pi T_{\text{mac}}/T_z$ (T_{mac} période d'une macroimpulsion). Alors, avec $z(t) = A_z \sin(\theta(t))$, $\theta(t)$ varie entre φ et $\varphi + \theta_{\text{mac}}$ au cours d'une macroimpulsion. Cherchons la proportion maximale de la macroimpulsion que peut voir un ion. Sachant que θ_{mac} est compris entre 54° et 84° pour des ions de masse 250 à 100, on a θ_{las} compris entre 7° et 30° pour r_{las} entre 0,25 et 1 mm. On voit donc que θ_{mac} est supérieur à $2\theta_{\text{las}}$, ce qui signifie qu'un ion ne peut pas passer l'intégralité d'une macroimpulsion dans le faisceau. Calculons

maintenant combien de temps l'ion reste dans le faisceau. On prend comme cas extrême un ion qui, au début de la macroimpulsion, rentre dans le faisceau. Cette condition impose la phase initiale $\varphi = -\theta_{\text{las}}$, l'ion sort du faisceau à un instant t vérifiant :

$$\frac{2\pi t}{T_z} = \frac{\theta_{\text{mac}} t}{T_{\text{mac}}} > 2\theta_{\text{las}}$$

Le temps maximum de résidence d'un ion dans le faisceau est donc de $2\theta_{\text{las}}T_{\text{mac}}/\theta_{\text{mac}}$. Le nombre de microimpulsions par macroimpulsion étant de 500, les ions irradiés le sont par un maximum de $(2\theta_{\text{las}}/\theta_{\text{mac}}) \times 500$, soit par 100 à 400 microimpulsions selon les deux valeurs extrêmes de θ_{las} . Cherchons maintenant quelle proportion des ions sont irradiés par ce nombre maximum de microimpulsions au cours d'une macroimpulsion. Pour qu'un ion voie le maximum de la macroimpulsion, il doit traverser entièrement le faisceau durant la macroimpulsion. Cela se traduit par l'une des deux conditions suivantes :

$$\begin{aligned} & (\varphi + \theta_{\text{mac}} > \theta_{\text{las}}) \quad \text{et} \quad (\varphi < -\theta_{\text{las}}) \\ \text{ou} & (\varphi + \theta_{\text{mac}} > \pi + \theta_{\text{las}}) \quad \text{et} \quad (\varphi < \pi - \theta_{\text{las}}) \end{aligned}$$

L'intervalle des valeurs de φ correspondant est donc de $2 \times (\theta_{\text{mac}} - 2\theta_{\text{las}})$. En définitive, la proportion des ions voyant le maximum de la macroimpulsion est de $(\theta_{\text{mac}} - 2\theta_{\text{las}})/\pi$.

Inversement, certains ions ne sont pas du tout irradiés durant la macroimpulsion. Pour qu'un ion ne soit pas irradié, il faut que, durant une macroimpulsion, il ne rentre jamais dans le faisceau. Cette dernière condition s'exprime en fonction de φ de la manière suivante :

$$\begin{aligned} & ((\varphi > -\pi + \theta_{\text{las}}) \quad \text{et} \quad (\varphi + \theta_{\text{mac}} < -\theta_{\text{las}})) \\ \text{ou} & ((\varphi > \theta_{\text{las}}) \quad \text{et} \quad (\varphi + \theta_{\text{mac}} < \pi - \theta_{\text{las}})) \end{aligned}$$

La première condition équivaut à : $-\pi + \theta_{\text{las}} < \varphi < -\theta_{\text{las}} - \theta_{\text{mac}}$, ce qui donne un intervalle de longueur $\pi - 2\theta_{\text{las}} - \theta_{\text{mac}}$. La deuxième condition donne un deuxième intervalle de même longueur. Si la formule donne un intervalle négatif, c'est que tous les ions passent au moins une partie de leur temps dans le faisceau. Néanmoins, dans nos conditions expérimentales, cet intervalle est toujours positif.

La discussion précédente implique que, parmi les ions qui peuvent *a priori* voir le laser par la seule considération du mouvement magnétron (8-33%), une proportion d'entre eux seulement peut être irradiée si l'on considère les oscillations dans le potentiel de piégeage. Cette proportion s'exprime en fonction de θ_{las} et θ_{mac} sous la forme :

$$\min \left(1, \frac{4\theta_{\text{las}} + 2\theta_{\text{mac}}}{2\pi} \right)$$

Si l'on prend des valeurs moyennes pour θ_{las} et θ_{mac} , on aboutit à une proportion de l'ordre de 58%, ce qui fait que globalement 5 à 20% des ions peuvent être irradiés à l'échelle d'une macroimpulsion.

Enfin, tous les ions restants, c'est-à-dire $4\theta_{\text{las}}/\pi$ du paquet d'ions, sont irradiés par un nombre variable de microimpulsions compris entre 0 et $(2\theta_{\text{las}}/\theta_{\text{mac}}) \times 500$. Il est important

de noter que la proportion d'ions irradiés par un nombre N de microimpulsions compris entre 0 et $(\theta_{\text{las}}/\theta_{\text{mac}}) \times 500$ (limites exclues) est indépendante de N et vaut :

$$\frac{\frac{4\theta_{\text{las}}}{\pi}}{\frac{2\theta_{\text{las}}}{\theta_{\text{mac}}} \times 500} = \frac{2\theta_{\text{mac}}}{500\pi}$$

On trace sur la figure 5.8 la répartition de la population d'ions en fonction du nombre de microimpulsions observées durant une macroimpulsion. Comme discuté plus haut, on a deux pics de population, un à zéro microimpulsions et l'autre à $500 \times 2\theta_{\text{las}}/\theta_{\text{mac}}$. Le reste des ions (66% dans ce cas) se répartit uniformément entre ces deux extrêmes. On ne peut pas se contenter d'utiliser seulement le pic à $500 \times 2\theta_{\text{las}}/\theta_{\text{mac}}$ dans nos simulations.

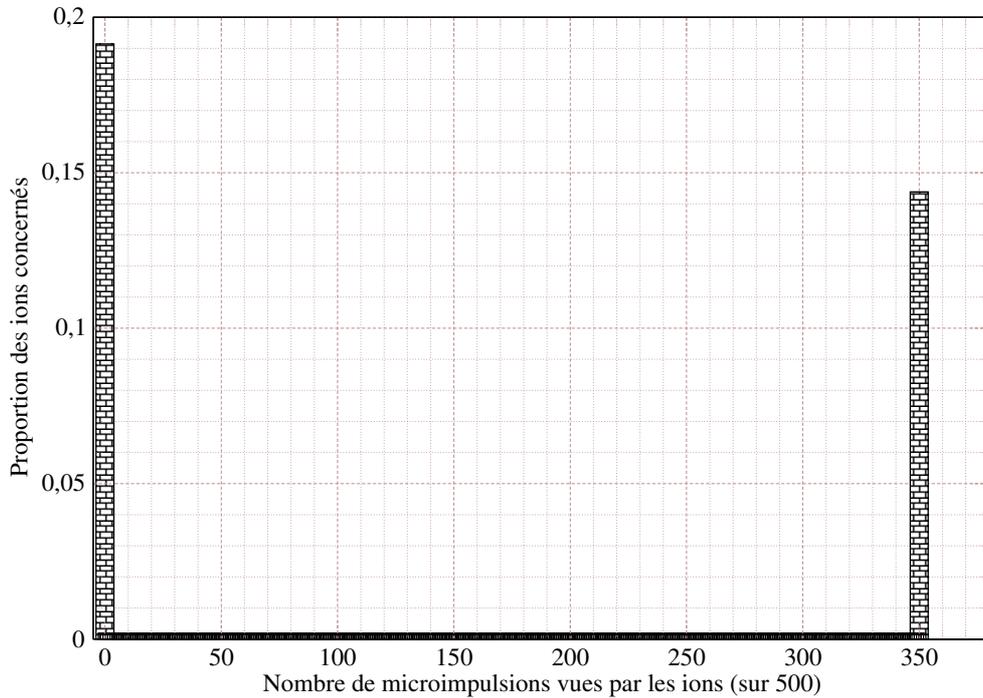


FIG. 5.8: Population totale des ions en fonction du nombre de microimpulsions par lesquelles ils sont irradiés (sur un total de 500). On prend des ions de rapport $m/Z = 100$ et un laser deux fois moins large que l'étendue du nuage d'ions dans le potentiel de piégeage

Pour simplifier, on fait l'approximation suivante : on ne considère que les ions ayant été irradiés et on cherche le nombre moyen de microimpulsions n_{μ} que voient ces ions (figure 5.9). On constate que la proportion d'une macroimpulsion vue par les ions augmente à peu près linéairement avec le rapport entre le rayon du laser et l'amplitude de l'oscillation des ions. De ce fait, le nombre de microimpulsions vues lors d'une macroimpulsion est proportionnel au diamètre du laser au centre de la cellule. Or, ce diamètre dépend du nombre d'onde, de sorte que le nombre de microimpulsions vues dépend lui aussi du nombre d'onde et peut s'exprimer en fonction de la valeur à 2000 cm^{-1} :

$$n_{\mu}(\lambda) = n_{\mu}(2000 \text{ cm}^{-1}) \frac{r_{\text{las}}(2000 \text{ cm}^{-1})}{r_{\text{las}}(\lambda)}$$

Le modèle précédent suppose que tous les ions ont la même amplitude d'oscillation suivant z , alors qu'en fait on a une distribution d'amplitudes. Néanmoins, quelle que soit l'amplitude, la proportion d'ions irradiés varie toujours à peu près linéairement avec r_{las} . Dans la suite, on suppose que la proportion d'ions irradiés est elle aussi proportionnelle au rapport entre le rayon du laser au centre de la cellule et la taille du nuage d'ions.

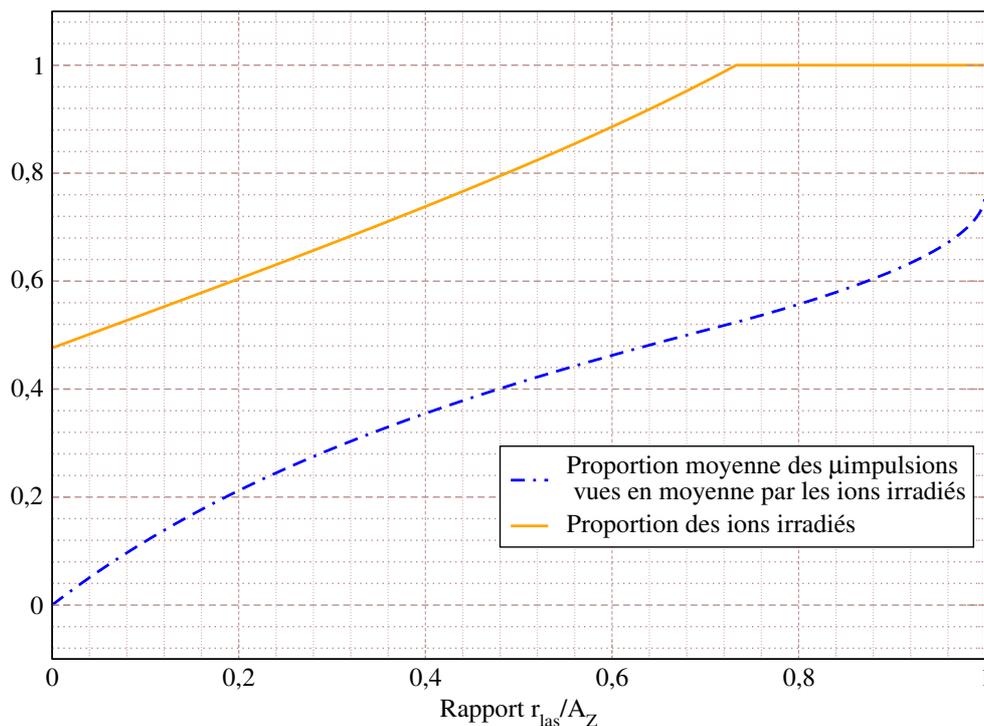


FIG. 5.9: Proportion des ions irradiés lors d'une macroimpulsion et proportion de la macroimpulsion vue par les ions considérés. On considère ici des ions de rapport $m/Z = 100$ et on fait évoluer le rapport entre le rayon du laser et l'amplitude de l'oscillation des ions

Il est à noter que lorsque l'on augmente la masse de l'ion, on augmente le nombre de microimpulsions reçues mais qu'en revanche on diminue la proportion d'ions irradiés.

c) Bilan

La trajectoire des ions dans la cellule est composée de trois mouvements :

1. Le mouvement cyclotron dont l'amplitude est très faible. De ce fait, on peut considérer qu'il n'influe pas sur le recouvrement entre le nuage d'ions et le laser.
2. Les oscillations dans le potentiel de piégeage qui font que seule une partie des ions est irradiée durant la macroimpulsion et que ces ions voient en moyenne n_{μ} microimpulsions.
3. Le mouvement magnétron qui est lent par rapport à la durée d'une macroimpulsion. En raison de ce mouvement, seule une partie des ions est irradiée durant la macroimpulsion. En définitive, pour calculer la proportion totale d'ions irradiée, il faut tenir

compte du fait que les oscillations dans le potentiel de piégeage, comme le mouvement magnétron, réduisent le nombre d'ions concernés par la macroimpulsion. De plus, comme la durée séparant deux macroimpulsions (40 ms) correspond à environ 100 fois la période du mouvement magnétron, on peut considérer que les ions irradiés à chaque macroimpulsion sont sélectionnés au hasard parmi l'ensemble des ions.

5.3 Modélisation de l'absorption multiphotonique

5.3.1 Introduction : modèle de l'absorption multiphotonique

Dans cette section, nous présentons le modèle que nous avons développé pour simuler la fragmentation des ions induite par une absorption multiphotonique dans l'infrarouge. Comme nous l'avons dit plus haut, les ions étudiés ont des énergies de dissociation de l'ordre de l'électron-volt ($1 \text{ eV} = 8\,066 \text{ cm}^{-1}$). Pour fragmenter l'ion avec un laser infrarouge, soit avec des photons dont l'énergie est de l'ordre de $1\,000 \text{ cm}^{-1}$, il faut lui faire absorber plusieurs photons, c'est pourquoi le phénomène s'appelle IRMPD, pour **I**nfrarouge **M**ulti**P**hoton **D**issociation. Il est à noter que certains auteurs[49] préfèrent parler de **I**nfrarouge **R**esonance **E**nhanced **M**ultiple-**P**hoton **D**issociation (IR-REMPD) pour insister sur le fait qu'il s'agit d'une absorption séquentielle de photons IR en résonance avec une transition entre deux états vibrationnels de l'ion et non pas d'une absorption multiphotonique cohérente.

Bien que certains aspects du phénomène IRPMD soient encore sujets à discussion, il est généralement reconnu que dans nos conditions expérimentales l'IRPMD procède *via* des cycles constitués d'une absorption infrarouge résonante suivie d'une redistribution de l'énergie absorbée dans les divers modes de vibration de l'ion. Deux autres phénomènes doivent en principe être également pris en compte :

- Les collisions de l'ion avec les molécules neutres.
- L'émission spontanée.

Compte tenu des faibles pressions (de l'ordre de 10^{-8} mbar), les collisions sont suffisamment rares (environ une par seconde) pour pouvoir être négligées. En revanche, le temps d'irradiation est de l'ordre de la seconde et les phénomènes d'émission spontanée ne peuvent pas être négligés.

En définitive, trois phénomènes doivent être pris en considération pour simuler l'IRPMD des ions. Cependant, compte tenu de la structure temporelle du laser à électrons libres CLIO, il est possible de découpler ces trois phénomènes. L'émission spontanée dans l'infrarouge se produisant à des échelles de temps de l'ordre de la dizaine de millisecondes, on peut négliger ce phénomène durant une macroimpulsion ($8 \mu\text{s}$) et ne la considérer que pendant les intervalles (40 ms) séparant deux macroimpulsions. Durant une microimpulsion (1 ps), seule l'absorption/émission stimulée a le temps de se produire. Enfin, durant les 16 ns séparant deux microimpulsions, un phénomène de relaxation vibrationnelle entre niveaux de même énergie (constante de temps de l'ordre de la nanoseconde) a lieu et, dans notre modèle, la redistribution statistique de l'énergie dans tous les modes de vibration est supposée totale avant chaque microimpulsion.

On trouve de nombreux modèles d'absorption multiphotonique dans la littérature [50, 51]. Mais, comme ils ne considèrent pas la même structure micropulsée du laser, ils n'ont pas la possibilité de découpler les différents phénomènes. Ces modèles doivent ainsi prendre en compte tous ces phénomènes simultanément, le plus souvent à l'aide d'une méthode dite «d'équations maîtresses» [50], ce qui les rend nettement plus lourds à mettre en œuvre. De plus, les résultats sont beaucoup plus difficiles à analyser que dans le cadre de notre modèle où, pour chaque échelle de temps, on traite un à un les trois phénomènes mis en jeu.

L'ion est représenté ici par un ensemble de $3N-6$ oscillateurs harmoniques, et l'on note n_i le nombre quantique associé au mode i d'énergie $\tilde{\nu}_i$. On suppose que l'anharmonicité des modes est telle que le laser est résonant avec la transition $n_i = x \rightarrow n_i = x+1$ uniquement. Dans la gamme d'énergie infrarouge des transitions qui nous intéressent ($600-2\,000\text{ cm}^{-1}$), et compte tenu de l'énergie thermique des ions, on peut considérer que seul le niveau fondamental des modes de vibration est peuplé de manière significative, de sorte que l'on n'a que la transition $n_i = 0 \rightarrow n_i = 1$. Ceci sera confirmé plus loin, par le calcul du nombre d'états vibrationnels (cf 5.3.2.c) page 120). Les processus considérés sont donc des cycles d'absorption et d'émission stimulée associés à $n_i = 0 \rightarrow 1$ pendant une micro-impulsion puis de redistribution d'énergie vers les autres modes par un processus d'**Intramolecular Vibrational Redistribution** entre les microimpulsions.

5.3

5.3.2 Modélisation des transitions radiatives de l'ion

Le principe de notre modélisation à l'échelle d'une macroimpulsion est schématisé sur la figure 5.10, où l'on suppose que le laser est en résonance avec la transition $0 \rightarrow 1$ du vibreur i . Pendant chaque microimpulsion, l'interaction ion-laser permet des échanges radiatifs entre le sous-ensemble d'énergie E caractérisé par $n_i = 0$ et le sous-ensemble d'énergie $E + \tilde{\nu}_i$ caractérisé par $n_i = 1$. Cette interaction permet ainsi de faire croître ou décroître l'énergie interne de l'ion de $\tilde{\nu}_i$. L'IVR, qui se produit entre les microimpulsions, ne modifie pas l'énergie interne des ions permettant, par exemple, de se maintenir à l'énergie $E + \tilde{\nu}_i$ tout en passant de $n_i = 1$ à $n_i = 0$ de manière à pouvoir réabsorber un nouveau photon pour accroître l'énergie interne de $E + \tilde{\nu}_i$ à $E + 2\tilde{\nu}_i$ lors de la microimpulsion suivante.

a) Représentation des états de vibration

On considère les états de vibration des ions et, comme schématisé sur la figure 5.10, chaque niveau d'énergie interne E de l'ion est subdivisé en trois sous-ensembles selon la valeur du nombre quantique n_i associé au mode de vibration en résonance avec le laser.

On rappelle que $N(E)$ est le nombre d'ions d'énergie E . En pratique, on prend un pas d'énergie ΔE , et $N(E)$ correspond au nombre d'ions dont l'énergie est comprise entre E et $E + \Delta E$. La population des trois sous-ensembles est notée :

$$\begin{aligned} N_0(E) & \text{ Population d'énergie } E, \text{ telle que } n_i = 0 \\ N_1(E) & \text{ Population d'énergie } E, \text{ telle que } n_i = 1 \\ N_{>1}(E) & \text{ Population d'énergie } E, \text{ telle que } n_i > 1 \end{aligned}$$

Cette prise en compte explicite de tous les modes de vibration effectivement calculés contraste avec certaines approches où l'on compte les différents types de liaisons (C-C, C-H...) en attribuant à chacun de ces types un nombre d'onde et une intensité[54].

Le calcul de chimie quantique donne pour chaque mode de vibration un nombre d'onde $\tilde{\nu}_i$ correspondant à la transition $0 \rightarrow 1$ et une intensité α_i exprimée en km/mol. Pour les calculs d'absorption infrarouge, on a besoin de la section efficace globale $\sigma(\tilde{\nu})$, généralement exprimée en cm²/molécule, en fonction du nombre d'onde. On sait que ces deux grandeurs sont liées. En effet, si l'on note $\sigma_i(\tilde{\nu})$ la section efficace résultant du mode i , on a la relation :

$$\alpha_i = \int_0^{\infty} \sigma_i(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (5.3)$$

D'après les mesures expérimentales d'absorption infrarouge, on peut apparenter la section efficace d'un mode en fonction de l'énergie du laser $\tilde{\nu}$ à une lorentzienne centrée sur le nombre d'onde $\tilde{\nu}_i$, où L est la largeur de la bande à mi-hauteur (full width at half maximum : fwhm). σ_i s'écrit ainsi :

$$\sigma_i(\tilde{\nu}) = \frac{\sigma_{i0}}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_i)^2 + (L/2)^2}$$

La section efficace totale s'exprime comme la somme des Lorentziennes dues à chaque mode :

$$\sigma(\nu) = \sum_i \frac{\sigma_{i0}}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_i)^2 + (L/2)^2}$$

Pour obtenir σ_{i0} à partir de α_i il suffit de substituer l'expression de $\sigma_i(\tilde{\nu})$ dans l'équation 5.3. Sachant que 1 cm/molécule = 6,022.10¹⁸ km/mol, on aboutit à l'intégrale suivante :

$$\alpha_i = \int_0^{\infty} 6,022.10^{18} \sigma_{i0} \frac{(L/2)^2}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_i)^2 + (L/2)^2} d\tilde{\nu}$$

Cette intégrale se calcule facilement en posant $u = 2(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_i)/L$, d'où $du = 2d\tilde{\nu}/L$. En définitive, on obtient

$$\sigma_{i0} \quad (\text{en cm}^2/\text{molécule}) = 5,287\ 660.10^{-20} \times \frac{2\alpha_i}{L} \quad (\alpha_i \text{ en km/mol et } L \text{ en cm}^{-1})$$

c) Distribution statistique de l'énergie : calcul de la densité d'états.

Comme expliqué précédemment, on suppose que le temps avant la première microimpulsion ou entre deux microimpulsions est suffisamment long pour qu'il y ait une distribution statistique entre tous les états vibrationnels de même énergie.

Chaque niveau d'énergie E est caractérisé par une population $N(E)$. On peut diviser cette population en sous-ensembles suivant la valeur du nombre quantique n_i associé au mode i d'énergie $\tilde{\nu}_i$. On appelle $\rho(E)$ le nombre total d'états vibrationnels d'énergie E , un état vibrationnel étant défini par la valeur des nombres quantiques associés à chacun

des modes de vibration $\{n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_p\}$. On appelle $\rho^*(E, n_i = 0)$ (que l'on abrégera en ρ_i^*) le nombre d'états vibrationnels d'énergie E tels que $n_i = 0$. On définit de même $\rho^*(E, n_i = 1)$ et $\rho^*(E, n_i > 1)$. La population d'énergie E telle que $n_i = 0$ vaut $N(E)\rho_i^*(E)/\rho(E)$, et l'on a $\rho(E) = \rho^*(E, n_i = 0) + \rho^*(E, n_i = 1) + \rho^*(E, n_i > 1)$.

Le nombre d'états vibrationnels par unité d'énergie croît très vite avec E , et on atteint rapidement un quasi-continuum d'états vibrationnels. Ainsi, pour donner un ordre de grandeur, une molécule avec 9 atomes présente 21 modes de vibration. Si l'on considère que ces vibrations ont en moyenne une énergie de $1\,000\text{ cm}^{-1}$, il y a $21^{10} = 1,668 \cdot 10^{13}$ manières d'obtenir une énergie de $10\,000\text{ cm}^{-1}$ ($1,24\text{ eV}$). On ne peut donc pas individualiser chacun de ces états. Dans la littérature[54], la méthode généralement utilisée est un calcul approché du nombre d'états, par exemple la méthode semi-empirique de Rabinovitch et Whitten[55]. Néanmoins, étant donné la puissance actuelle des ordinateurs et dans la mesure où on étudie des ions relativement petits, il est tout à fait possible de calculer exactement le nombre d'états vibrationnels possibles. Le principe de ce calcul est décrit dans l'algorithme 5.1.

Algorithme 5.1 Principe du calcul du nombre total d'états

```

Emax ← Valeur maximale de l'énergie que l'on peut accumuler dans l'ion
nbModes ← nombre total de modes d'excitation de la molécule
{ $\tilde{v}_{\text{mode}}, \text{mode} = 1..nbModes$ } ← énergie des modes d'excitation
{Les énergies (en  $\text{cm}^{-1}$ ) sont arrondies à l'entier le plus proche}
{ $\rho(E), E = 0..E_{\text{max}}$ } ← {1, 0, 0, ..., 0}
pour tout mode = 1 jusqu'à nbModes fait
  pour tout E= $\tilde{v}_{\text{mode}}$  jusqu'à Emax fait
     $\rho(E) = \rho(E) + \rho(E - \tilde{v}_{\text{mode}})$ 
  fin pour tout
fin pour tout
  
```

On illustre ce calcul sur la figure 5.11, dans le cas d'un ion ayant trois modes de vibration d'énergie $\tilde{v}_1 = 3$, $\tilde{v}_2 = 5$ et $\tilde{v}_3 = 7$. La première colonne représente la densité d'états lorsque les trois modes de vibration sont dans leur état fondamental, ce qui correspond à l'initialisation du tableau $\rho(E)$. Dans ce cas, on a un seul état vibrationnel possible $\{0, 0, 0\}$ d'énergie 0.

Les flèches sur la colonne 2 schématisent le remplissage du tableau quand on prend en compte le premier mode d'énergie 3. À partir de l'état fondamental d'énergie 0 ($\{0, 0, 0\}$), on forme un état d'énergie 3 ($\{1, 0, 0\}$). À partir de ce dernier état, on peut former un état d'énergie 6 ($\{2, 0, 0\}$), et ainsi de suite. On représente sur la deuxième colonne le nombre d'états en fonction de l'énergie quand $n_1 \in \mathbb{N}$, $n_2 = 0$ et $n_3 = 0$.

On fait ensuite évoluer le deuxième mode de vibration (troisième colonne). On traite successivement tous les niveaux par ordre d'énergie croissante. L'état d'énergie 0 donne naissance à un état d'énergie 5 ($\{0, 1, 0\}$). Celui d'énergie 3 donne un état d'énergie 8 ($\{1, 1, 0\}$). Celui d'énergie 5 (provenant lui-même de l'état d'énergie 0) donne un état d'énergie 10 ($\{0, 2, 0\}$), etc. On peut noter que l'état d'énergie 10 ainsi formé donne naissance à un état d'énergie 15 ($\{0, 3, 0\}$). Mais l'état d'énergie 12 dû au mode 1 ($\{4, 0, 0\}$) donne lui aussi naissance à un état d'énergie 15 ($\{5, 0, 0\}$). On a donc, deux états d'énergie

15. On représente sur la troisième colonne le nombre d'états en fonction de l'énergie quand $n_1 \in \mathbb{N}$, $n_2 \in \mathbb{N}$ et $n_3 = 0$.

Enfin, on procède de même pour le troisième mode de vibration (quatrième colonne), en partant du nombre d'états vibrationnels en fonction de l'énergie obtenu quand on fait varier n_1 et n_2 . n représente sur la troisième colonne le nombre d'états en fonction de l'énergie quand $n_1 \in \mathbb{N}$, $n_2 \in \mathbb{N}$ et $n_3 \in \mathbb{N}$.

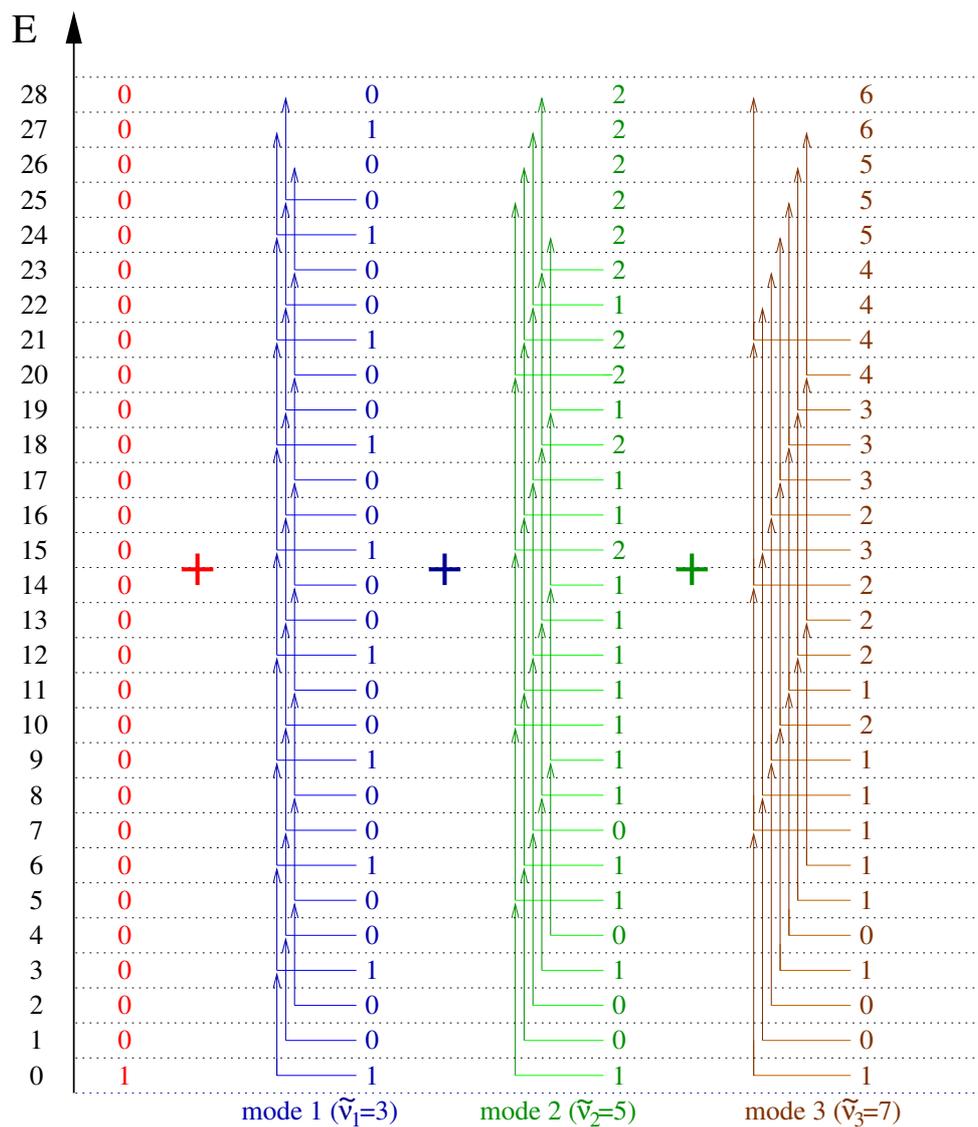


FIG. 5.11: Principe du calcul du nombre total d'états pour des énergies allant de 1 à 28 (unités arbitraires) pour un ion ayant trois modes de vibration d'énergie 3, 5 et 7. On applique l'algorithme 5.1

Pour obtenir le nombre total d'états vibrationnels tels que $n_i = 0$ ($\rho_i^*(E)$), on utilise le même algorithme en excluant le mode i . Enfin, il faut rappeler que la densité d'états $\rho^*(E, n_i = 1)$ se déduit de ρ_i^* : $\rho^*(E, n_i = 1) = \rho_i^*(E - \tilde{\nu}_i)$.

d) Distribution d'énergie initiale et thermalisation des ions

Les ions moléculaires peuvent être formés de diverses manières et ceci peut influencer non seulement la distribution spatiale (la forme) du nuage d'ions, mais aussi la distribution en énergie (température). Dans tous les cas, avant irradiation par le laser, on laisse les ions se thermaliser, c'est-à-dire que l'on attend typiquement de l'ordre d'une seconde afin que l'équilibre s'établisse entre le nuage d'ions et son environnement. Ainsi, que les ions soient issus de réactions ion-molécule (ionisation chimique), ou qu'ils soient directement formés par ablation-ionisation laser MALDI ou par impact électronique, on peut supposer qu'il y a ensuite évolution vers un équilibre thermique entre les ions et leur environnement. Toutefois, dans le cas où les ions sont initialement formés par impact électronique, la température de l'environnement peut être nettement supérieure aux autres cas. En effet, cette méthode utilise un filament parcouru en permanence par un courant fort, de l'ordre de deux ampères, filament qui continue à rayonner en dehors des phases d'ionisation.

Expérimentalement, on constate sur le spectre IRMPD que les bandes d'absorption ont une largeur de l'ordre de 50 cm^{-1} . Plusieurs phénomènes peuvent expliquer cette largeur. Le laser lui-même a une largeur spectrale de l'ordre de 10 cm^{-1} (elle dépend des réglages du laser) aux nombres d'ondes étudiés. Si cette largeur reste faible devant la largeur observée pour les bandes, elle interdit néanmoins la résolution des niveaux rovibrationnels. L'occupation des niveaux rotationnels est donc un paramètre important pour la largeur des bandes. Elle dépend directement de la température des ions, du moins s'ils sont à l'équilibre : plus la température est élevée, plus la distribution d'énergie dans les niveaux rotationnels est large et donc plus la largeur des bandes est importante. Enfin, le processus d'excitation par le laser pourrait diminuer la durée de vie des niveaux, élargissant ainsi les bandes.

Pour mieux comprendre les causes d'élargissement des bandes, on peut comparer[56] dans la gamme $800 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ les résultats obtenus en spectroscopie IRMPD dans le cas du complexe Fe^+ -butène avec le spectre infrarouge du butène seul. Ce dernier spectre a été réalisé par absorption directe avec un spectrophotomètre infrarouge ayant une résolution comparable à la largeur spectrale de CLIO. Ainsi, la structure rotationnelle n'est résolue pour aucun des deux spectres. Les bandes communes aux deux spectres ont une largeur très semblable, ce qui permet de penser que la largeur des bandes dépend avant tout de l'occupation initiale des niveaux rotationnels, donc de la température initiale des ions.

De plus, il a été expérimentalement constaté que l'élévation de la température accélère la dissociation lors des phénomènes d'absorption multiphotonique[57]. C'est pourquoi il est important de décrire la distribution initiale d'énergie des ions dans nos simulations.

Comme on suppose que les ions ont eu le temps de s'équilibrer avec leur environnement avant l'irradiation par le laser CLIO, on peut supposer que la distribution d'énergie vibrationnelle est thermique. On prend donc comme distribution initiale d'énergie une distribution de Boltzmann. L'occupation d'un niveau d'énergie E s'écrit ainsi :

$$N(E) = \frac{\rho(E) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{\int_0^{E_{\text{diss}}} \rho(E) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE}$$

Expérimentalement, on peut contrôler la température des ions dans un piège FTICR, en contrôlant la température de l'environnement. Ainsi, dans le groupe IPG, P. Boissel a conçu un piège cryogénique[58]. Il existe plusieurs autres centres expérimentaux dans le monde où la température du piège peut être contrôlée. Il est prévu par la suite d'adapter un système cryogénique dans le groupe IPG pour les expériences d'IRMPD. Dans le cas où les ions sont formés par impact électronique, une façon simple de jouer sur la température de l'environnement est d'exploiter le rayonnement infrarouge émis par un filament afin de chauffer les ions. C'est ce qui a été effectué par M. Sena et J. Riveros pour dissocier des ions[51, 59] : ils ont montré que le rayonnement émis par le filament permet d'augmenter très fortement la vitesse de dissociation de type IRMPD avec le corps noir. La dissociation induite par le rayonnement d'un corps noir est aussi à l'origine de la méthode BIRD[60] (**B**lackbody **I**nfra**R**ed **D**issociation).

5.3.3 Processus au sein d'une macroimpulsion

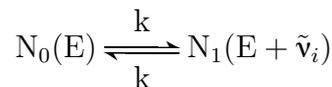
a) Durant la microimpulsion : interaction du laser avec un système à deux niveaux

On s'intéresse à l'absorption et à l'émission stimulée par un laser accordé sur la transition $0 \rightarrow 1$ du mode de vibration i d'énergie $\tilde{\nu}_i$. Seuls les ions qui sont soumis au rayonnement du laser durant la macroimpulsion nous intéressent. Nous avons vu plus haut que ces échanges ont lieu au sein de couples disjoints de sous-ensembles :

- Le premier d'énergie E tel que $n_i = 0$. On note sa population $N_0(E)$.
- Le second d'énergie $E + \tilde{\nu}_i$ tel que $n_i = 1$. On note sa population $N_1(E + \tilde{\nu}_i)$.

On considère que lors d'une microimpulsion, dont la durée est d'environ 1 ps, il n'y a pas d'émission spontanée car la constante de temps associée est de l'ordre de quelques millisecondes. On appelle \mathcal{F} la fluence du laser, c'est-à-dire l'énergie par unité de surface et par unité de temps. On note B_{01_i} le coefficient d'Einstein associé à l'absorption de $n_i = 0$ vers $n_i = 1$. Le nombre d'ions subissant la transition de $n_i = 0$ vers $n_i = 1$ par unité de temps est $N_0(E)B_{01_i}\mathcal{F}$ [61]. De même, pour l'émission stimulée, le nombre d'ions subissant la transition $n_i = 1 \rightarrow n_i = 0$ est $N_1(E + \tilde{\nu}_i)B_{10_i}\mathcal{F}$. Comme il y a autant d'états vibrationnels d'énergie E tels que $n_i = 0$ ($\rho_i^*(E)$) que d'états d'énergie $E + \tilde{\nu}_i$ tels que $n_i = 1$ ($\rho_i^*(E + \tilde{\nu}_i, n_i = 1)$), on a $B_{10} = B_{01}$.

On représente sur la figure 5.12 les sous-ensembles d'énergie E et $E + \tilde{\nu}_i$, et les échanges radiatifs pouvant avoir lieu à l'échelle d'une microimpulsion. On peut ainsi décrire les phénomènes d'absorption et d'émission stimulée entre les deux niveaux avec le schéma cinétique suivant :



Dans ce schéma, la constante de vitesse k est telle que $dN_0/dt = kN_0$, d'où $k = B_{01}\mathcal{F}$. La section efficace σ_{i0} est reliée au coefficient d'Einstein de la manière suivante : $\sigma_{i0} = B_{10_i}\tilde{\nu}_i$.

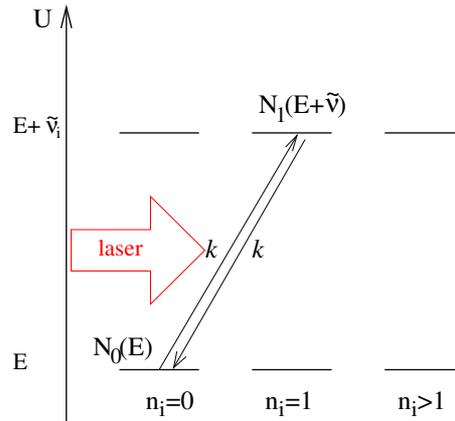


FIG. 5.12: En résonance avec le laser, l'ion absorbe sur un mode i de section efficace σ_i . On note n_i la valeur du nombre quantique associé au mode de vibration i .

L'évolution des populations au cours de la microimpulsion est donnée par le système d'équations différentielles :

$$\begin{cases} \frac{dN_1(E+\tilde{\nu}, t)}{dt} = kN_0(E, t) - kN_1(E+\tilde{\nu}, t) \\ \frac{dN_0(E, t)}{dt} = kN_1(E+\tilde{\nu}, t) - kN_0(E, t) \end{cases}$$

En l'absence d'autres phénomènes, la somme de $N_0(E+\tilde{\nu}, t) + N_1(E, t)$ est constante. De ce fait, ce système d'équation se résout en faisant la somme et la différence des deux équations. Tous calculs faits, si l'on intègre entre le temps t et le temps $t + \tau$, on obtient la population des deux sous-ensembles au sein de chaque couple $(E, E + \tilde{\nu}_i)$ après la microimpulsion de durée τ :

$$\begin{cases} N_1(E+\tilde{\nu}, t + \tau) = \frac{1}{2}(N_1(E+\tilde{\nu}, t) + N_0(E, t) + (N_1(E+\tilde{\nu}, t) - N_0(E, t)) \exp(-2k\tau)) \\ N_0(E, t + \tau) = \frac{1}{2}(N_1(E+\tilde{\nu}, t) + N_0(E, t) - (N_1(E+\tilde{\nu}, t) - N_0(E, t)) \exp(-2k\tau)) \end{cases}$$

b) Entre les microimpulsions : relaxation et dissociation des ions

Deux microimpulsions sont séparées d'une durée $\tau = 16$ ns. Le processus d'IVR est d'autant plus rapide que la densité d'états est élevée. Comme expliqué précédemment, la température des ions est au dessus de 300 K. De ce fait les ions avant irradiation ont déjà une énergie de plusieurs milliers de cm^{-1} . Or la densité d'états augmente exponentiellement avec l'énergie d'un ion. On peut donc considérer que l'IVR a une constante de temps de l'ordre de quelques ns. Au bout de 16 ns, tous les états de même énergie ont la même population, et la population de chacun des sous-ensemble est proportionnelle au nombre d'états de ce sous-ensemble. C'est-à-dire qu'en posant $d_0(E) = \rho_i^*(E)/\rho(E)$ et $d_1(E) = \rho^*(n_i=1, E)/\rho(E)$, on a $N_0(E, t) = d_0(E)N(E, t)$ et $N_1(E+\tilde{\nu}, t) = d_1(E+\tilde{\nu})N(E+\tilde{\nu}, t)$. Ainsi la variation des populations $N_0(E, t)$ et $N_1(E + \tilde{\nu}_i, t)$ durant une microimpulsion de durée τ s'écrit :

$$\begin{cases} \Delta N_1(E+\tilde{\nu}, \tau) & = & N_1(E+\tilde{\nu}, t+\tau) - N_1(E+\tilde{\nu}, t) \\ & = & \frac{1}{2}(N_0(E, t) - N_1(E+\tilde{\nu}, t)) (1 - \exp(-2k\tau)) \\ \Delta N_0(E, \tau) & = & N_0(E, t+\tau) - N_0(E, t) \\ & = & \frac{1}{2}(N_1(E+\tilde{\nu}, t) - N_0(E, t)) (1 + \exp(-2k\tau)) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \Delta N_1(E+\tilde{\nu}, \tau) & = & \frac{1}{2}(d_0(E)N(E, t) - d_1(E+\tilde{\nu})N(E+\tilde{\nu}, t)) (1 - \exp(-2k\tau)) \\ \Delta N_0(E, \tau) & = & \frac{1}{2}(d_1(E+\tilde{\nu})N(E+\tilde{\nu}, t) - d_0(E)N(E, t)) (1 - \exp(-2k\tau)) \end{cases} \quad (5.4)$$

La variation de la population du niveau d'énergie E durant la microimpulsion ($\Delta N(E, \tau)$) s'exprime en fonction de celles des sous-ensembles $N_0(E)$ et $N_1(E)$:

$$\Delta N(E, \tau) = \Delta N_0(E, \tau) + \Delta N_1(E, \tau)$$

Le phénomène d'IVR échange seulement les populations des sous-ensembles de même énergie. De ce fait, la population des niveaux d'énergie E n'évolue pas entre deux microimpulsions. Ainsi : $\Delta N(E, \iota) = N(E, t + \tau + \iota) - N(E, t) = \Delta N(E, \tau)$

On suppose que la vitesse de dissociation est du même ordre de grandeur que l'IVR. Ainsi, un ion d'énergie supérieure à l'énergie de dissociation E_{diss} n'a pas le temps de se fragmenter durant une microimpulsion. En revanche, entre deux microimpulsions, tous les ions d'énergie supérieure à l'énergie de dissociation se fragmentent. Ceci est vérifié expérimentalement car, lorsque plusieurs voies de sortie sont possibles pour la fragmentation, on observe que le rapport de branchement ne dépend pas de l'énergie des photons utilisés pour fragmenter[45]. Or si les ions dont l'énergie interne dépasse l'énergie de dissociation ne se fragmentaient pas entre deux microimpulsions, ils pourraient absorber un photon à la microimpulsion suivante, et le rapport de branchement varierait en fonction de l'énergie de ce photon. On déduit de cet ordre de grandeur de la vitesse de dissociation que si $E > E_{\text{diss}}$, la population du niveau s'annule entre les deux microimpulsions. Donc si $E > E_{\text{diss}}$, on a :

$$\begin{cases} \Delta N_0(E, \tau) & = & 0 \\ \Delta N_1(E, \tau) & = & \frac{1}{2}d_0(E - \tilde{\nu})N(E - \tilde{\nu}, t) \end{cases}$$

c) Traitement de la matrice associée à une macroimpulsion

Les équations précédentes permettent de calculer la population $N(E, t + \tau + \iota)$ en fonction de $N(E, t)$. On peut mettre ces équations sous une forme matricielle, comme indiqué ci-dessous en notant M_{μ} la matrice donnant l'évolution des populations lors d'une microimpulsion :

$$N(E, t + \tau + \iota) = M_{\mu}N(E, t)$$

Lors d'une macroimpulsion du laser, les ions irradiés suivent un cycle de n_{μ} microimpulsions suivies de relaxation par IVR et de dissociation. L'évolution des ions durant la macroimpulsion peut donc s'écrire :

$$N(E, t + T_{\text{mac}}) = M_{\mu}^{n_{\mu}}N(E, t)$$

Comme les produits matriciels sont très longs à effectuer, on utilise la décomposition en puissance de 2 de n_{μ} . On peut mettre n_{μ} sous la forme $n_{\mu} = \sum_{i=0}^p a_i 2^i$ avec a_i valant 0

ou 1 et $p = \log_2(n_\mu)$. D'où

$$M_\mu^{n_\mu} = \prod_{i=0}^p M_\mu^{a_i 2^i}$$

Cette technique permet donc d'effectuer $\log_2(n_\mu)$ multiplications plutôt que n_μ .

d) Illustration :

On peut illustrer la forme de la matrice M_μ à partir d'un exemple. L'ensemble des niveaux d'énergie accessibles est découpé en tranches de largeur ΔE . On suppose que l'énergie du photon est $\tilde{\nu} = 3\Delta E$ et que l'énergie de dissociation est comprise entre 7 et $8\Delta E$. En appliquant l'équation 5.4, l'équation matricielle décrivant l'évolution de la population durant une microimpulsion de durée τ est :

$$\begin{bmatrix} \Delta N(0, \tau) \\ \Delta N(1, \tau) \\ \Delta N(2, \tau) \\ \Delta N(3, \tau) \\ \Delta N(4, \tau) \\ \Delta N(5, \tau) \\ \Delta N(6, \tau) \\ \Delta N(7, \tau) \\ \Delta N(8, \tau) \\ \Delta N(9, \tau) \\ \Delta N(10, \tau) \end{bmatrix} = \frac{1 - e^{-2k\tau}}{2} \begin{bmatrix} -d_0(0) & 0 & 0 & d_1(3) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -d_0(1) & 0 & 0 & d_1(4) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -d_0(2) & 0 & 0 & d_1(5) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ d_0(0) & 0 & 0 & -d_1(3) - d_0(3) & 0 & 0 & d_1(6) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d_0(1) & 0 & 0 & -d_1(4) - d_0(4) & 0 & 0 & d_1(7) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d_0(2) & 0 & 0 & -d_1(5) - d_0(5) & 0 & 0 & d_1(8) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_0(3) & 0 & 0 & -d_1(6) - d_0(6) & 0 & 0 & d_1(9) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_0(4) & 0 & 0 & -d_1(7) - d_0(7) & 0 & 0 & d_1(10) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_0(5) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_0(6) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_0(7) & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N(0, 0) \\ N(1, 0) \\ N(2, 0) \\ N(3, 0) \\ N(4, 0) \\ N(5, 0) \\ N(6, 0) \\ N(7, 0) \\ N(8, 0) \\ N(9, 0) \\ N(10, 0) \end{bmatrix}$$

À la suite de la microimpulsion, il faut traduire le fait que tous les ions dont l'énergie est supérieure à E_{diss} se fragmentent entre les microimpulsions. La matrice traduisant l'évolution de la population associée à la dissociation s'écrit simplement sous la forme :

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

La différence de populations due à la microimpulsion et à la fragmentation est le produit de ces deux matrices. Pour obtenir la nouvelle population au bout de $t + \tau + \tau$, il faut encore rajouter l'ancienne population. De ce fait, la matrice M_μ est le produit de ces deux matrices, auquel on ajoute la matrice identité.

5.3.4 Entre les macroimpulsions : accumulation et refroidissement radiatif

Lors des expériences, on irradie les ions durant plusieurs macroimpulsions du laser. Ceci est nécessaire pour obtenir des rendements IRMPD significatifs car, comme nous l'avons vu dans la section 5.2.2 (page 111), ce rendement pour une seule macroimpulsion est limité par le recouvrement faible entre le laser et le nuage d'ions. C'est un des avantages de l'étude des ions dans un piège que de pouvoir irradier des ions pendant des temps longs et de donner ainsi à tous les ions la possibilité d'interagir avec le laser.

À l'échelle de temps séparant deux macroimpulsions (40 ms), il y a un refroidissement radiatif, mais le phénomène n'est pas total. Ceci est mis en évidence expérimentalement : lorsque l'énergie de dissociation est importante, on constate qu'il n'y a pas de relation linéaire entre l'efficacité de fragmentation et le nombre de macroimpulsions[62]. Les deux phénomènes qui interviennent entre deux macroimpulsions sont :

- la redistribution des ions au sein du paquet d'ions ;
- le refroidissement radiatif.

Dans la plupart des modèles décrits dans la littérature, on considère que tous les ions sont irradiés, mais, comme expliqué plus haut, cette approximation n'est pas valable pour les ions dans un spectromètre de masse comme MICRA soumis à un rayonnement focalisé. On a une proportion p d'ions irradiés durant une macroimpulsion. Entre deux macroimpulsions, on peut supposer qu'il y a une redistribution des ions au sein du paquet d'ions, de sorte qu'à la macroimpulsion suivante une proportion p des ions aura déjà vu une macroimpulsion. À la macroimpulsion suivante, seule une proportion p^2 des ions aura déjà vu deux macroimpulsions. Seule une proportion $(1 - p)^2$ n'en aura vu aucun. Plus généralement, pour la N^e macroimpulsion, seul $(1 - p)^N$ des ions irradiés le seront pour la première fois. Lors des expériences réalisées sur Micra, il peut y avoir jusqu'à 25 macroimpulsions d'affilée et la table 5.3 permet de visualiser les proportions d'ions effectivement irradiés en fonction du temps. Ainsi, même si la proportion d'ions irradiés lors d'une macroimpulsion est très faible (5%), au bout d'une seconde (25 macroimpulsions), 37% des ions ont été irradiés par une macroimpulsion et 23% par deux.

5.3

| n ° macro | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Macros accumulées | | | | | | | |
| 1 | 0,950 | 0,050 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| 2 | 0,902 | 0,095 | 0,003 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| 3 | 0,857 | 0,135 | 0,007 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| 4 | 0,815 | 0,171 | 0,014 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| 5 | 0,774 | 0,204 | 0,021 | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ |
| 20 | 0,358 | 0,377 | 0,189 | 0,060 | 0,013 | 0,002 | 0,000 |
| 21 | 0,341 | 0,376 | 0,198 | 0,066 | 0,016 | 0,003 | 0,000 |
| 22 | 0,324 | 0,375 | 0,207 | 0,073 | 0,018 | 0,003 | 0,001 |
| 23 | 0,307 | 0,372 | 0,215 | 0,079 | 0,021 | 0,004 | 0,001 |
| 24 | 0,292 | 0,369 | 0,223 | 0,086 | 0,024 | 0,005 | 0,001 |
| 25 | 0,277 | 0,365 | 0,231 | 0,093 | 0,027 | 0,006 | 0,001 |

TAB. 5.3: Proportion des ions ayant absorbé 0, 1, 2, ... macroimpulsions en fonction du nombre de macroimpulsions émises par le laser. On suppose que lors d'une macroimpulsion seuls 5% des ions sont irradiés.

La relaxation radiative, *via* l'émission spontanée, peut être non négligeable à l'échelle des 40 ms séparant deux macroimpulsions. Contrairement à l'émission stimulée, l'émission spontanée se fait *via* tous les modes de vibration de l'ion. Pour le mode de vibration i de nombre d'onde $\tilde{\nu}_i$, le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée de $n_i \rightarrow n_i - 1$ est

$A_{n_i(n_i-1)}$. On peut déduire le coefficient A_{10_i} (en s^{-1}) associé à la transition $n_i = 1 \rightarrow n_i = 0$ d'un calcul de chimie quantique : $A_{10_i} = 1,256 \cdot 10^{-7} \tilde{\nu}_i^2 \alpha_{i0}$ où α_{i0} est l'intensité associée au mode de vibration i en km/mol [63].

Pour chaque mode de vibration i , on peut avoir les désexcitations $1 \rightarrow 0, 2 \rightarrow 1, \dots, j \rightarrow (j-1)$. On suppose que le coefficient d'Einstein associé à la transition $j \rightarrow j-1$ est donné par $A_{j \rightarrow (j-1)_i} = j A_{1 \rightarrow 0_i}$, ce qui correspond à l'approximation harmonique. La probabilité, pour un ion d'énergie U , d'avoir une transition $(n_i = j) \rightarrow (n_i = j-1)$ est proportionnelle à la densité d'états tels que $n_i = j$: $\rho_i^*(U - j\tilde{\nu}_i)$. Toutes ces transitions étant associées à une même perte d'énergie $\tilde{\nu}_i$, on peut calculer la constante de vitesse pour la décroissance du niveau d'énergie U suivant cette voie sous la forme d'un «coefficient d'Einstein moyen» :

$$\text{«coefficient d'Einstein moyen»} : \quad A_{\text{moy}} = \sum_j j A_{10_i} \frac{\rho^*(U - j\tilde{\nu}_i)}{\rho(U)}$$

On se focalise sur le niveau d'énergie U , de population $N(U)$ et on s'intéresse à son évolution durant une période infiniment courte dt . L'émission spontanée se traduit par une diminution de la population dans le niveau d'énergie U . Cette population se répartit dans l'ensemble des niveaux $U - \tilde{\nu}_i$, i parcourant l'ensemble des modes de vibration, ce qui peut se traduire par le système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} dN(U) = - \sum_i \left(\sum_j j A_{10_i} \frac{\rho^*(U - j\tilde{\nu}_i)}{\rho(U)} \right) dt \\ dN(U - \tilde{\nu}_1) = \sum_j j A_{10_1} \frac{\rho^*(U - j\tilde{\nu}_1)}{\rho(U)} dt \\ \vdots = \vdots \\ dN(U - \tilde{\nu}_i) = \sum_j j A_{10_i} \frac{\rho^*(U - j\tilde{\nu}_i)}{\rho(U)} dt \\ \vdots = \vdots \end{array} \right.$$

Pour avoir l'évolution de l'ensemble de la population $N(E)$, on fait la somme des $dN(U)$ obtenus sur l'ensemble des énergies accessibles de 0 à E_{diss} . Pour que ce calcul soit effectivement réalisable en un temps raisonnable, on utilise des pas d'énergie ΔE de l'ordre de 50 cm^{-1} . Comme ce pas est important par rapport à certaines des transitions actives, on répartit l'évolution de la population entre les deux niveaux les plus proches. On prend pour dt une durée de l'ordre d'un millième de la durée entre deux macroimpulsions, afin que l'évolution de la population durant dt soit suffisamment faible[54]. On en déduit une matrice d'évolution de la population durant dt . Il suffit d'élever cette dernière à la puissance 1 000 pour avoir l'évolution de la population entre deux macroimpulsions.

On réussit ainsi à traiter le refroidissement radiatif avec assez peu d'approximation. Ce traitement est similaire à celui employé par M. Sena et J.M Riveros[51], mais il est plus précis que certaines approches de refroidissement moyen[54] et à plus forte raison de l'approximation parfois faite selon laquelle seul le mode de vibration concerné par l'absorption

et l'émission stimulée est actif pour l'émission spontanée[50]. En toute rigueur, il faudrait aussi prendre en compte les échanges radiatifs avec le corps noir, constitué par l'environnement, mais ces échanges, à température ordinaire et pendant la durée de l'irradiation, sont assez faibles.

En résumé, on a des matrices d'évolution correspondant à une macroimpulsion et au refroidissement radiatif. C'est l'établissement de ces matrices qui prend le plus de temps de calcul, en particulier le fait d'élever ces matrices à une puissance entière. Avec un pas en énergie ΔE , la dimension des matrices est $n = E_{\text{diss}}/\Delta E$ et la complexité des produits matriciels est en n^2 . Avec un pas de l'ordre de 50 cm^{-1} et une énergie de dissociation de l'ordre de $8\,000 \text{ cm}^{-1}$, les temps de calculs restent très raisonnables, c'est à dire quelques secondes par point avec un ordinateur de bureau.

5.4 Cas où plusieurs modes de vibration sont actifs

La largeur (fwhm) du laser CLIO est typiquement de 0,5% du nombre d'onde, soit $5(10) \text{ cm}^{-1}$ à $1000(2000) \text{ cm}^{-1}$. On peut donc penser que l'on excite parfois plus d'un mode vibrationnel. Ceci peut être le cas pour des modes de vibrations totalement dégénérés mais également, du fait de la largeur importante des bandes, dans le cas de modes de vibrations dont les transitions ont des nombres d'onde voisins. L'approximation la plus simple pour traiter le cas de deux transitions de sections efficaces σ_1 et σ_2 qui se superposent consiste à considérer qu'elles se comportent comme une seule transition de section efficace $\sigma_1 + \sigma_2$. Nous allons ici faire le traitement complet, c'est à dire en considérant l'absorption *via* deux vibrateurs, et le comparer à ce traitement approché.

5.4.1 Cas où on a deux modes actifs

Intéressons nous aux cas où pour un nombre d'onde donné du laser, deux modes sont susceptibles d'être excités par le laser. Chaque niveau d'énergie E doit maintenant être subdivisé en 9 sous-ensembles selon les valeurs de n_1 et n_2 , les deux nombres quantiques associés aux modes vibrationnels 1 et 2. Sur la figure 5.13, on illustre les transitions possibles associées au mode 1 (constante de vitesse k_1) et au mode 2 (constante de vitesse k_2), et l'on représente toutes les possibilités de transition entre sous-ensembles.

Afin de simplifier les équations, on adopte les notations suivantes pour les populations :

- $N_{00}(E, t)$: population d'énergie E à l'instant t telle que $n_1 = n_2 = 0$
- $N_{0>1}(E, t)$: population d'énergie E telle que $n_1 = 0, n_2 > 1$
- $N_{>10}(E, t)$: population d'énergie E telle que $n_1 > 1, n_2 = 0$
- $N_{10}(E+\tilde{\nu}, t)$: population d'énergie $E+\tilde{\nu}$ telle que $n_1 = 1, n_2 = 0$
- $N_{01}(E+\tilde{\nu}, t)$: population d'énergie $E+\tilde{\nu}$ telle que $n_1 = 0, n_2 = 1$
- $N_{>11}(E+\tilde{\nu}, t)$: population d'énergie E telle que $n_1 > 1, n_2 = 1$
- $N_{1>1}(E+\tilde{\nu}, t)$: population d'énergie E telle que $n_1 = 1, n_2 > 1$
- $N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t)$: population d'énergie $E+2\tilde{\nu}$ telle que $n_1 = 1, n_2 = 1$
- $N_{>1>1}(E, t)$: population d'énergie E telle que $n_1 > 1, n_2 > 1$

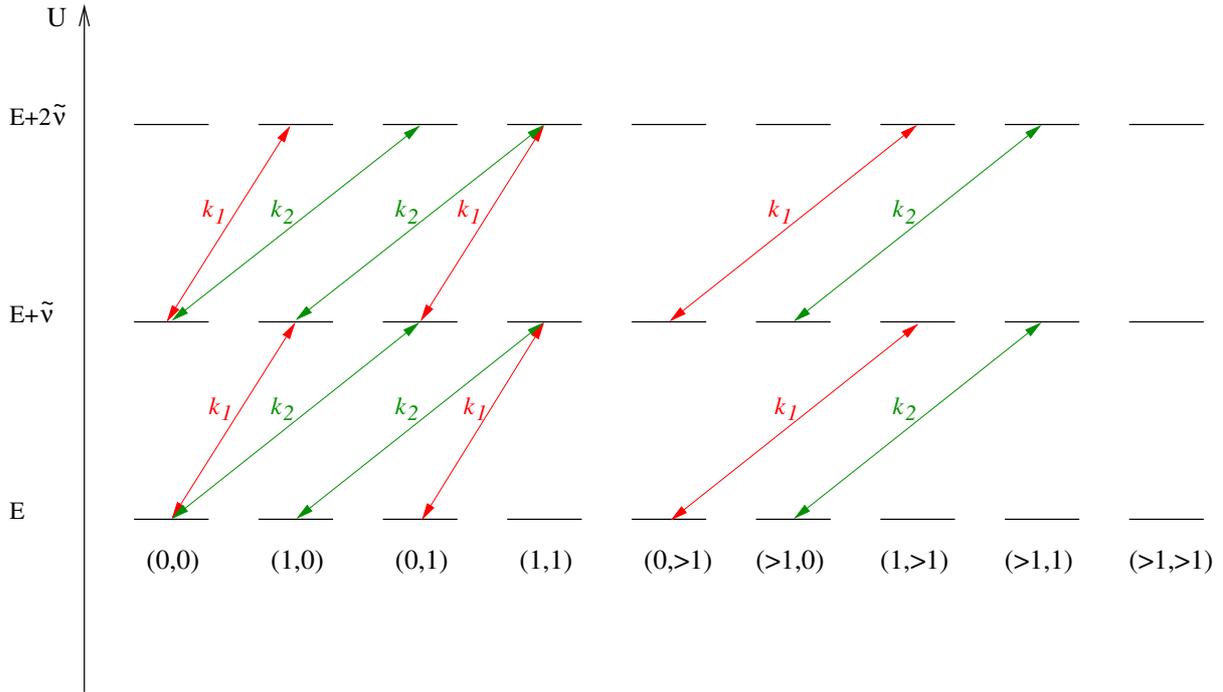


FIG. 5.13: Au nombre d'onde du laser $\tilde{\nu}$, l'ion absorbe simultanément sur deux modes de section efficace σ_1 et σ_2 . On note $k_1 = \mathcal{F}\sigma_1/\tilde{\nu}$ (et $k_2 = \mathcal{F}\sigma_2/\tilde{\nu}$), où \mathcal{F} est la fluence du laser. Pour un niveau d'énergie donnée E, on partitionne l'ensemble des états possibles suivant le nombre de photons accumulés dans les modes vibrationnels 1 et 2. On représente avec des flèches l'ensemble des transitions possibles entre sous-ensembles.

L'évolution des populations au cours d'une microimpulsion est donnée par les équations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dN_{00}(E, t)}{dt} = k_1 N_{10}(E + \tilde{\nu}, t) + k_2 N_{01}(E + \tilde{\nu}, t) - (k_1 + k_2) N_{00}(E, t) \\ \frac{dN_{10}(E + \tilde{\nu}, t)}{dt} = k_1 N_{00}(E, t) + k_2 N_{11}(E + 2\tilde{\nu}, t) - (k_1 + k_2) N_{10}(E + \tilde{\nu}, t) \\ \frac{dN_{01}(E + \tilde{\nu}, t)}{dt} = k_2 N_{00}(E, t) + k_1 N_{11}(E + 2\tilde{\nu}, t) - (k_1 + k_2) N_{01}(E + \tilde{\nu}, t) \\ \frac{dN_{11}(E + 2\tilde{\nu}, t)}{dt} = k_2 N_{10}(E + \tilde{\nu}, t) + k_1 N_{01}(E + \tilde{\nu}, t) - (k_1 + k_2) N_{11}(E + 2\tilde{\nu}, t) \\ \frac{dN_{0>1}(E, t)}{dt} = k_1 N_{1>1}(E + \tilde{\nu}, t) - k_1 N_{0>1}(E, t) \\ \frac{dN_{1>1}(E + \tilde{\nu}, t)}{dt} = k_1 N_{0>1}(E, t) - k_1 N_{1>1}(E + \tilde{\nu}, t) \\ \frac{dN_{>10}(E, t)}{dt} = k_2 N_{>11}(E + \tilde{\nu}, t) - k_2 N_{>10}(E, t) \\ \frac{dN_{>11}(E + \tilde{\nu}, t)}{dt} = k_2 N_{>10}(E, t) - k_2 N_{>11}(E + \tilde{\nu}, t) \end{array} \right.$$

On peut réexprimer ces équations sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} \dot{N}_{00}(E, t) \\ \dot{N}_{10}(E+\tilde{\nu}, t) \\ \dot{N}_{01}(E+\tilde{\nu}, t) \\ \dot{N}_{11}(E+2\tilde{\nu}, t) \\ \dot{N}_{0>1}(E, t) \\ \dot{N}_{1>1}(E+\tilde{\nu}, t) \\ \dot{N}_{>10}(E, t) \\ \dot{N}_{>11}(E+\tilde{\nu}, t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(k_1+k_2) & k_1 & k_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ k_1 & -(k_1+k_2) & 0 & k_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ k_2 & 0 & -(k_1+k_2) & k_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & k_1 & -(k_1+k_2) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -k_1 & k_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & k_1 & -k_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -k_2 & k_2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & k_2 & -k_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N_{00}(E, t) \\ N_{10}(E+\tilde{\nu}, t) \\ N_{01}(E+\tilde{\nu}, t) \\ N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t) \\ N_{0>1}(E, t) \\ N_{1>1}(E+\tilde{\nu}, t) \\ N_{>10}(E, t) \\ N_{>11}(E+\tilde{\nu}, t) \end{bmatrix}$$

On constate que la matrice est diagonale par bloc. Le premier bloc correspond aux phénomènes «à deux photons» qui permettent d'absorber l'énergie de deux photons, lors d'une seule microimpulsion. Les deux autres blocs correspondent aux phénomènes «à un photon» similaires à ceux étudiés précédemment. L'importance relative des deux phénomènes dépend avant tout des populations initiales de chacun des blocs, donc de la densité d'états vibrationnels associée. Or, on peut montrer (cf page 136) que la densité d'états vibrationnels associée aux blocs à «un photon» est négligeable. On peut donc se limiter au seul bloc «à deux photons». Ce type de systèmes d'équations linéaires couplées se résout simplement en réexprimant le système d'équations dans une base «diagonale». En définitive, tous calculs faits, on aboutit à :

$$\begin{aligned} N_{00}(E, t + \tau) &= \frac{1}{4} ((N_{00}(E, t) + N_{10}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{01}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t)) - \\ &\quad (-N_{00}(E, t) + N_{10}(E+\tilde{\nu}, t) - N_{01}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t)) e^{-2k_1\tau} - \\ &\quad (-N_{00}(E, t) - N_{10}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{01}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t)) e^{-2k_2\tau} + \\ &\quad (N_{00}(E, t) - N_{10}(E+\tilde{\nu}, t) - N_{01}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t)) e^{-2(k_1+k_2)\tau}) \\ N_{10}(E + \tilde{\nu}, t + \tau) &= \frac{1}{4} (((N_{00}(E, t) + N_{10}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{01}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t)) + \\ &\quad (-N_{00}(E, t) + N_{10}(E+\tilde{\nu}, t) - N_{01}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t))) e^{-2k_1\tau} - \\ &\quad (-N_{00}(E, t) - N_{10}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{01}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t)) e^{-2k_2\tau} - \\ &\quad (N_{00}(E, t) - N_{10}(E+\tilde{\nu}, t) - N_{01}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t)) e^{-2(k_1+k_2)\tau}) \\ N_{01}(E + \tilde{\nu}, t + \tau) &= \frac{1}{4} (((N_{00}(E, t) + N_{10}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{01}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t)) - \\ &\quad (-N_{00}(E, t) + N_{10}(E+\tilde{\nu}, t) - N_{01}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t))) e^{-2k_1\tau} + \\ &\quad (-N_{00}(E, t) - N_{10}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{01}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t)) e^{-2k_2\tau} - \\ &\quad (N_{00}(E, t) - N_{10}(E+\tilde{\nu}, t) - N_{01}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t)) e^{-2(k_1+k_2)\tau}) \\ N_{11}(E + 2\tilde{\nu}, t + \tau) &= \frac{1}{4} ((N_{00}(E, t) + N_{10}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{01}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t)) + \\ &\quad (-N_{00}(E, t) + N_{10}(E+\tilde{\nu}, t) - N_{01}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t)) e^{-2k_1\tau} + \\ &\quad (-N_{00}(E, t) - N_{10}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{01}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t)) e^{-2k_2\tau} + \\ &\quad (N_{00}(E, t) - N_{10}(E+\tilde{\nu}, t) - N_{01}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t)) e^{-2(k_1+k_2)\tau}) \end{aligned} \quad (5.5)$$

On trace sur la figure 5.14 l'évolution des populations $N_{00}(E, t)$ (traits pleins), $N_{01}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{10}(E+\tilde{\nu}, t)$ (tirets) et $N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t)$ (traits mixtes) en fonction de la puissance du laser,

pour différentes valeurs du rapport σ_1/σ_2 . On constate que lorsque le rapport σ_1/σ_2 tend vers 1, le niveau d'énergie $N_{00}(E, t)$ se vide plus vite au bénéfice du niveau $N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t)$. Concrètement, on favorise l'absorption de deux photons durant une même microimpulsion. En revanche, l'absorption d'un seul photon ne dépend pas du rapport σ_1/σ_2 (avec $\sigma_1 + \sigma_2$ constante), comme l'illustre le fait que la courbe du niveau $N_{01}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{10}(E+\tilde{\nu}, t)$ soit constante lorsque ce rapport varie.

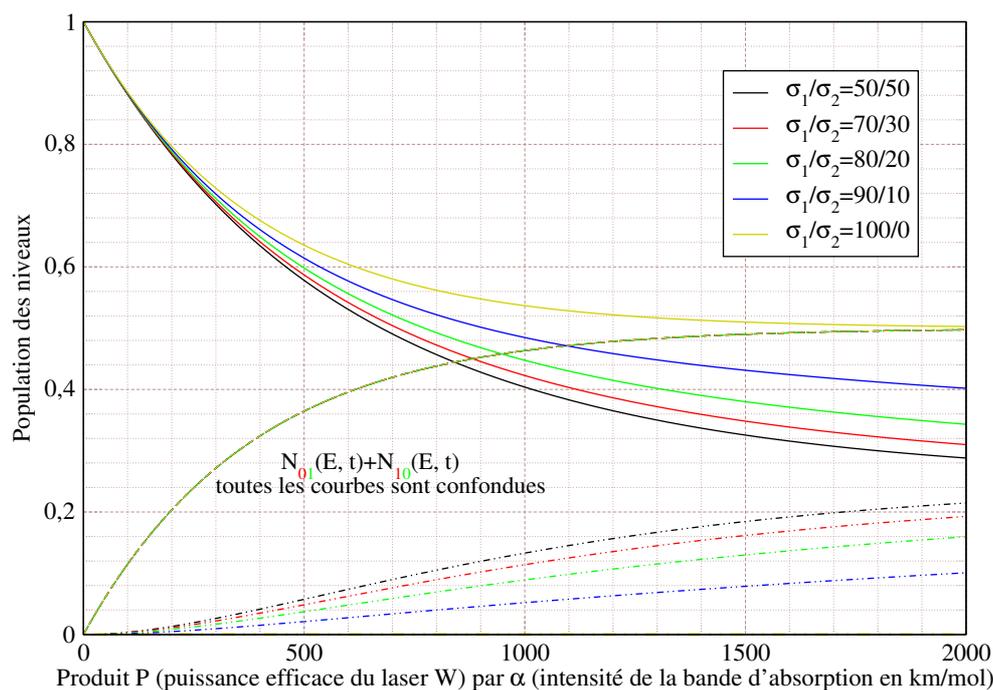


FIG. 5.14: Évolution de la population des niveaux $N_{00}(E, t)$ (traits pleins), $N_{01}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{10}(E+\tilde{\nu}, t)$ (tirets) et $N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t)$ (traits mixtes) en fonction de la puissance du laser. On trace ces courbes pour différents rapports de sections efficaces σ_1/σ_2 .

On constate sur la figure 5.14 une forte dépendance de l'évolution des populations au sein d'une microimpulsion en fonction du rapport σ_1/σ_2 . Mais l'évolution de la population au bout d'une microimpulsion n'est pas mesurable directement. On ne peut mesurer que l'efficacité de fragmentation après une ou plusieurs macroimpulsions, et les différences importantes sur l'évolution de la population au cours d'une microimpulsion ne se traduisent pas forcément par des écarts importants sur l'efficacité de fragmentation après une macroimpulsion. Pour calculer l'évolution de la population au cours d'une macroimpulsion, il faudrait procéder comme dans le cas à un photon afin de déduire de l'équation 5.5 la matrice M_μ . Malheureusement, la solution analytique est extrêmement lourde. On va donc faire des approximations supplémentaires.

5.4.2 Cas particulier : deux modes totalement dégénérés

a) Calculs

Afin de simplifier les équations précédentes, on s'intéresse uniquement au cas fréquent d'un mode doublement dégénéré : ($k_1 = k_2 = k$), c'est à dire au cas où le rapport σ_1/σ_2 est égal à 1. Dans ce cas les populations $N_{01}(\mathbf{E}+\tilde{\mathbf{v}}, t)$ et $N_{10}(\mathbf{E}+\tilde{\mathbf{v}}, t)$ sont initialement identiques et le restent durant toute la microimpulsion. On peut ainsi réexprimer les équations différentielles associées à l'absorption/émission stimulée sous la forme :

$$\begin{bmatrix} \dot{N}_{00}(\mathbf{E}, t) \\ \dot{N}_{10}(\mathbf{E}+\tilde{\mathbf{v}}, t) + \dot{N}_{01}(\mathbf{E}+\tilde{\mathbf{v}}, t) \\ \dot{N}_{11}(\mathbf{E}+2\tilde{\mathbf{v}}) \\ \dot{N}_{0>1}(\mathbf{E}, t) + \dot{N}_{>10}(\mathbf{E}, t) \\ \dot{N}_{1>1}(\mathbf{E}+\tilde{\mathbf{v}}, t) + \dot{N}_{>11}(\mathbf{E}+\tilde{\mathbf{v}}, t) \end{bmatrix} = k \begin{bmatrix} -2 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & -2 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N_{00}(\mathbf{E}, t) \\ N_{10}(\mathbf{E}+\tilde{\mathbf{v}}, t) + N_{01}(\mathbf{E}+\tilde{\mathbf{v}}, t) \\ N_{11}(\mathbf{E}+2\tilde{\mathbf{v}}) \\ N_{0>1}(\mathbf{E}, t) + N_{>10}(\mathbf{E}, t) \\ N_{1>1}(\mathbf{E}+\tilde{\mathbf{v}}, t) + N_{>11}(\mathbf{E}+\tilde{\mathbf{v}}, t) \end{bmatrix}$$

Afin d'alléger les notations, on note les populations suivantes :

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{N}_{00}(\mathbf{E}, t) &= N_{00}(\mathbf{E}, t) \\ \mathcal{N}_{10}(\mathbf{E}+\tilde{\mathbf{v}}, t) &= N_{10}(\mathbf{E}+\tilde{\mathbf{v}}, t) + N_{01}(\mathbf{E}+\tilde{\mathbf{v}}, t) \\ \mathcal{N}_{11}(\mathbf{E}+2\tilde{\mathbf{v}}, t) &= N_{11}(\mathbf{E}+2\tilde{\mathbf{v}}, t) \end{aligned} \right\} \text{«2 photons»}$$

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{N}_{0>1}(\mathbf{E}, t) &= N_{0>1}(\mathbf{E}, t) + N_{>10}(\mathbf{E}, t) \\ \mathcal{N}_{1>1}(\mathbf{E}+\tilde{\mathbf{v}}, t) &= N_{1>1}(\mathbf{E}+\tilde{\mathbf{v}}, t) + N_{>11}(\mathbf{E}+\tilde{\mathbf{v}}, t) \end{aligned} \right\} \text{«1 photon»}$$

On représente sur la figure 5.15 un schéma des transitions correspondant à ce système d'équations différentielles. Comme expliqué plus loin, dans la gamme d'énergie étudiée, les phénomènes à «deux photons» prédominent et on peut négliger les phénomènes à «un photon». L'intégration sur une microimpulsion du jeu d'équations différentielles couplées par diagonalisation donne l'équation 5.6 :

$$\begin{bmatrix} \mathcal{N}_{00}(\mathbf{E}, t+\tau) \\ \mathcal{N}_{10}(\mathbf{E}+\tilde{\mathbf{v}}, t+\tau) \\ \mathcal{N}_{11}(\mathbf{E}+2\tilde{\mathbf{v}}, t+\tau) \end{bmatrix} = \begin{cases} \frac{1}{4} (\mathcal{N}_{00}(\mathbf{E}, t) - \mathcal{N}_{10}(\mathbf{E}+\tilde{\mathbf{v}}, t) + \mathcal{N}_{11}(\mathbf{E}+2\tilde{\mathbf{v}}, t) e^{-4k\tau} + \\ 2 (\mathcal{N}_{00}(\mathbf{E}, t) - \mathcal{N}_{11}(\mathbf{E}+2\tilde{\mathbf{v}}, t)) e^{-2k\tau} + (\mathcal{N}_{00}(\mathbf{E}, t) + \mathcal{N}_{10}(\mathbf{E}+\tilde{\mathbf{v}}, t) + \mathcal{N}_{11}(\mathbf{E}+2\tilde{\mathbf{v}}, t)) \\ \frac{1}{2} (-\mathcal{N}_{00}(\mathbf{E}, t) + \mathcal{N}_{10}(\mathbf{E}+\tilde{\mathbf{v}}, t) - \mathcal{N}_{11}(\mathbf{E}+2\tilde{\mathbf{v}}, t)) e^{-4k\tau} + \\ (\mathcal{N}_{00}(\mathbf{E}, t) + \mathcal{N}_{10}(\mathbf{E}+\tilde{\mathbf{v}}, t) + \mathcal{N}_{11}(\mathbf{E}+2\tilde{\mathbf{v}}, t)) \\ \frac{1}{4} (\mathcal{N}_{00}(\mathbf{E}, t) - \mathcal{N}_{10}(\mathbf{E}+\tilde{\mathbf{v}}, t) + \mathcal{N}_{11}(\mathbf{E}+2\tilde{\mathbf{v}}, t)) e^{-4k\tau} + \\ 2 (\mathcal{N}_{11}(\mathbf{E}+2\tilde{\mathbf{v}}, t) - \mathcal{N}_{00}(\mathbf{E}, t)) e^{-2k\tau} + (\mathcal{N}_{00}(\mathbf{E}, t) + \mathcal{N}_{10}(\mathbf{E}+\tilde{\mathbf{v}}, t) + \mathcal{N}_{11}(\mathbf{E}+2\tilde{\mathbf{v}}, t)) \end{cases} \quad (5.6)$$

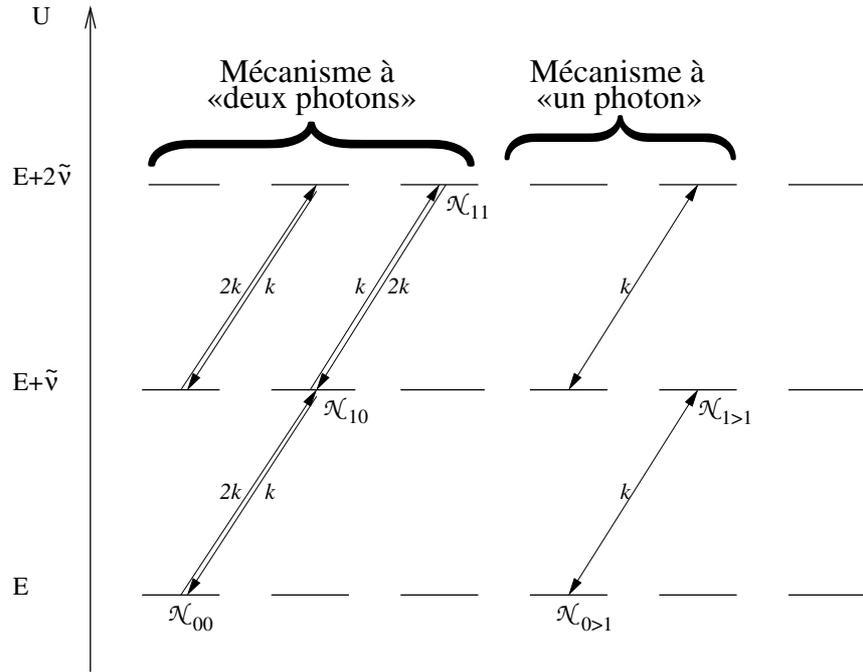


FIG. 5.15: Au nombre d'onde $\tilde{\nu}$ du laser, l'ion peut absorber simultanément sur deux modes de section efficace σ_1 et σ_2 que l'on suppose égale. On appelle \mathcal{F} la fluence du laser, et l'on pose $k = \mathcal{F}\sigma/\tilde{\nu}$. Pour un niveau d'énergie donnée E , on partitionne l'ensemble des états possibles selon que l'on a accumulé 0, 1 ou plusieurs photons dans les modes 1 et 2. Ces 9 groupes sont rassemblés en 6 groupes dont on peut étudier indépendamment les variations (cf texte). On représente avec des flèches l'ensemble des transitions possibles.

On cherche l'évolution de la population totale $N(E)$ à l'énergie E . On note $N_0(E)$ la population avant la microimpulsion. En utilisant le système d'équations 5.7, l'évolution des sous-populations durant la microimpulsion s'écrit :

$$\begin{bmatrix} \Delta N_{00}(E) \\ \Delta N_{10}(E+\tilde{\nu}) \\ \Delta N_{11}(E+2\tilde{\nu}) \end{bmatrix} = \begin{cases} \frac{1}{4} (N_{00}(E, t) - N_{10}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t)) e^{-4k\tau} + \\ \quad 2 (N_{00}(E, t) - N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t)) e^{-2k\tau} + (-3N_{00}(E, t) + N_{10}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t)) \\ \frac{1}{2} ((N_{00}(E, t) - N_{10}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t)) (1 - e^{-4k\tau})) \\ \frac{1}{4} ((N_{00}(E, t) - N_{10}(E+\tilde{\nu}, t) + N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t)) e^{-4k\tau} + \\ \quad 2 (N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t) - N_{00}(E, t)) e^{-2k\tau} + (N_{00}(E, t) + N_{10}(E+\tilde{\nu}, t) - 3N_{11}(E+2\tilde{\nu}, t)) \end{cases} \quad (5.7)$$

Comme on suppose que l'IVR entre deux microimpulsions est totale, les populations avant chaque microimpulsion des sous-ensembles d'énergie U sont proportionnelles aux densités d'états correspondantes. On définit la grandeur $\rho^{**}(E, n_i = 0, n_j = 0) = \rho_{ij}^{**}(E)$ comme le nombre total d'états vibrationnels d'énergie E tels que $n_i = n_j = 0$. On a

$\rho^{**}(\mathbf{E}, n_i = 1, n_j = 0) = \rho_{ij}^{**}(\mathbf{E} - \tilde{\nu}_i)$. On note $\rho_{i>1}^*(U) = \rho^*(U, n_i = 0, n_j > 1)$ le nombre total d'états tels que $n_i = 0$ et $n_j > 1$. On a $\rho_{i>1}^{**}(U) = \rho_{j>1}^{**}(U)$ car les deux modes sont dégénérés ($\tilde{\nu}_i = \tilde{\nu}_j$). On omet donc l'indice i . Avant la microimpulsion, on a :

$$\begin{bmatrix} \mathcal{N}_{00}(\mathbf{E}, t) \\ \mathcal{N}_{10}(\mathbf{E} + \tilde{\nu}, t) \\ \mathcal{N}_{11}(\mathbf{E} + 2\tilde{\nu}, t) \\ \mathcal{N}_{0>1}(\mathbf{E}, t) \\ \mathcal{N}_{1>1}(\mathbf{E} + \tilde{\nu}, t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \rho^{**}(\mathbf{E})/\rho(\mathbf{E})N(\mathbf{E}, t) \\ 2\rho^{**}(\mathbf{E})/\rho(\mathbf{E} + \tilde{\nu})N(\mathbf{E} + \tilde{\nu}, t) \\ \rho^{**}(\mathbf{E})/\rho(\mathbf{E} + 2\tilde{\nu})N(\mathbf{E} + 2\tilde{\nu}, t) \\ 2\rho_{>1}^*(\mathbf{E})/\rho(\mathbf{E})N(\mathbf{E}, t) \\ 2\rho_{>1}^*(\mathbf{E})/\rho(\mathbf{E} + \tilde{\nu})N(\mathbf{E} + \tilde{\nu}, t) \end{bmatrix}$$

Pour avoir un ordre de grandeur de l'importance des différents types de sous-niveaux à l'énergie \mathbf{E} , on trace sur la figure 5.16 les différents rapports entre les densités d'états vibrationnelles mentionnées plus haut, calculées dans le cas des deux bandes à $2\,100\text{ cm}^{-1}$ de l'ion $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$.

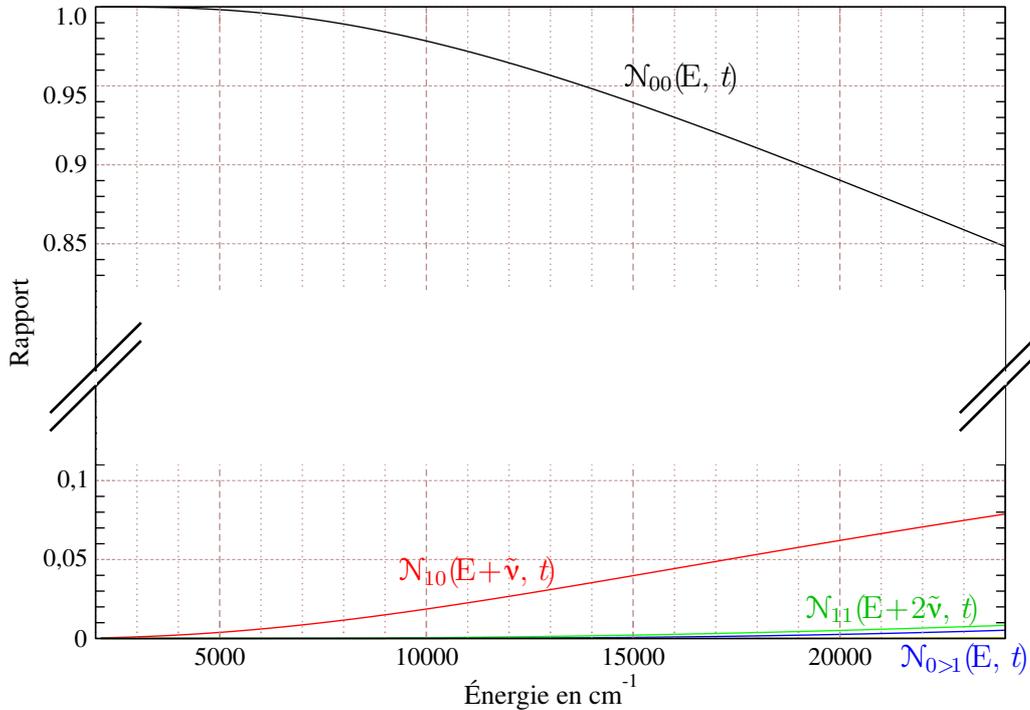


FIG. 5.16: Population initiale des différents sous-ensembles associés aux deux bandes à $\tilde{\nu} = 2\,100\text{ cm}^{-1}$ de l'ion $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ en fonction de l'énergie \mathbf{E} . On considère que la population totale $N(\mathbf{E})$ du niveau d'énergie \mathbf{E} vaut 1, quelle que soit la valeur de \mathbf{E} . On ne fait pas apparaître la population initiale du sous-ensemble $\mathcal{N}_{10}(\mathbf{E} + \tilde{\nu}, t)$ car elle reste négligeable dans toute la gamme d'énergie étudiée.

L'énergie de dissociation des ions étudiés étant de l'ordre de $8\,000\text{ cm}^{-1}$, on déduit de la figure 5.16 qu'après l'IVR, l'essentiel de la population initiale à une énergie donnée est

dans le sous-ensemble $\{n_i = n_j = 0\}$. Le reste de la population se retrouve dans les sous-ensembles $\{n_i = 0, n_j = 1\}$ et $\{n_i = 1, n_j = 0\}$. La population des autres sous-ensembles est négligeable.

On peut donc légitimement négliger totalement les phénomènes à «un photon». Ce résultat était attendu. En effet, la majeure partie du nombre d'états vibrationnels à une énergie donnée est due aux modes de faible nombre d'onde. On peut aussi noter qu'à l'énergie thermique, c'est-à-dire avec une énergie interne de l'ordre de $2\,000\text{ cm}^{-1}$, la quasi-totalité de la population est dans des états vibrationnels tels que $n_i = n_j = 0$, ce qui justifie l'hypothèse suivant laquelle le laser doit être résonant avec la transition $0 \rightarrow 1$ pour que l'absorption infrarouge soit possible.

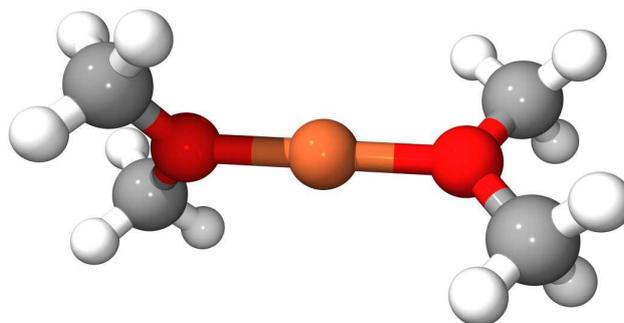
On se restreint aux phénomènes à «deux photons». Si l'on substitue ces expressions dans l'équation 5.7, on aboutit à un nouveau jeu d'équations :

$$\begin{bmatrix} \Delta\mathcal{N}_{00}(E) \\ \Delta\mathcal{N}_{10}(E+\tilde{\nu}) \\ \Delta\mathcal{N}_{11}(E+2\tilde{\nu}) \end{bmatrix} = \frac{\rho^{**}(E)}{4} \begin{bmatrix} \frac{e^{-4k\tau} + 2e^{-2k\tau} - 3}{\rho(E)} & 2\frac{1 - e^{-4k\tau}}{\rho(E+\tilde{\nu})} & \frac{e^{-4k\tau} - 2e^{-2k\tau} + 1}{\rho(E+2\tilde{\nu})} \\ 2\frac{1 - e^{-4k\tau}}{\rho(E)} & -4\frac{1 - e^{-4k\tau}}{\rho(E+\tilde{\nu})} & 2\frac{1 - e^{-4k\tau}}{\rho(E+2\tilde{\nu})} \\ \frac{e^{-4k\tau} - 2e^{-2k\tau} + 1}{\rho(E)} & 2\frac{1 - e^{-4k\tau}}{\rho(E+\tilde{\nu})} & \frac{e^{-4k\tau} + 2e^{-2k\tau} - 3}{\rho(E+2\tilde{\nu})} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N(E, t) \\ N(E+\tilde{\nu}, t) \\ N(E+2\tilde{\nu}, t) \end{bmatrix}$$

Les quantités $\Delta\mathcal{N}_{00}(E)$, $\Delta\mathcal{N}_{10}(E+\tilde{\nu})$ et $\Delta\mathcal{N}_{11}(E+2\tilde{\nu})$ correspondent respectivement aux variations des populations globales $N(E)$, $N(E+\tilde{\nu})$ et $N(E+2\tilde{\nu})$ dues aux phénomènes d'absorption et d'émission stimulée depuis les sous-ensembles couplés à $\mathcal{N}_{00}(E)$ durant une microimpulsion. Pour obtenir la matrice M_μ d'évolution de la population lors d'une microimpulsion suivie d'IVR, on procède de même que dans le cas où un seul mode est excité en sommant sur toutes les énergies internes possibles.

b) Modes dégénérés : comparaison de deux types de simulation

Dans les cas où deux modes sont strictement dégénérés, nous allons comparer ici le traitement où l'on prend en compte l'absorption *via* deux vibreurs de sections efficaces $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$ à celui où l'on suppose que les deux vibreurs sont équivalents à un seul, de section efficace 2σ . On prend l'exemple de l'ion $\text{Fe}(\text{DME})_2^+$ [64], représenté ci-dessous dans sa structure la plus stable, qui présente une symétrie \mathcal{D}_{2d} et a donc des modes de vibration totalement dégénérés. On s'intéresse au cas particulier du mode doublement dégénéré à $1\,160\text{ cm}^{-1}$.



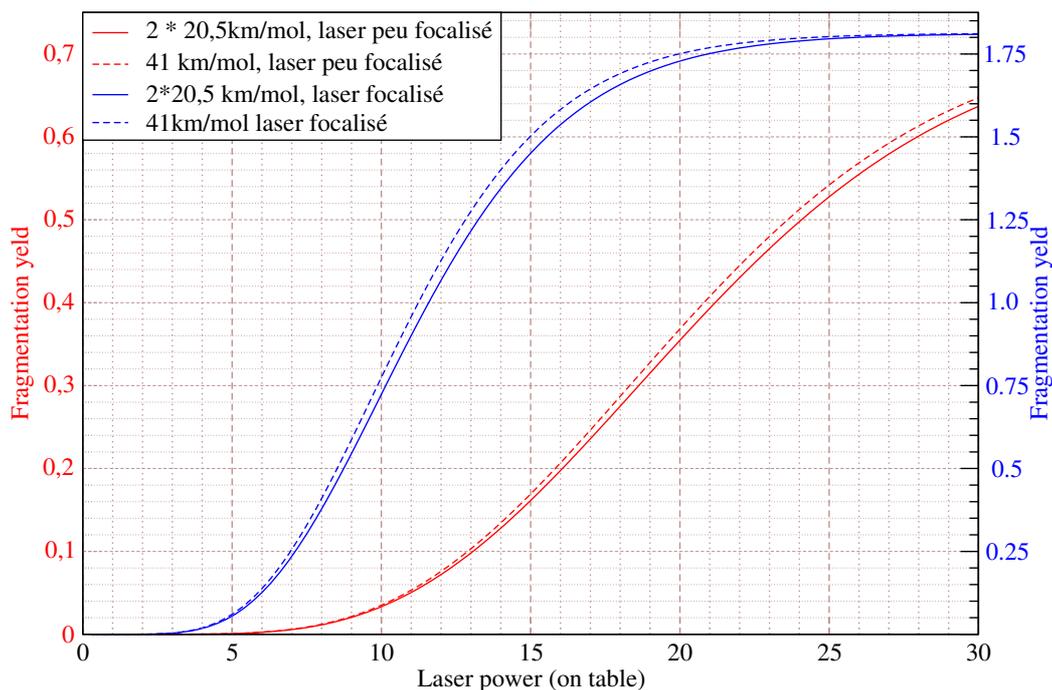


FIG. 5.17: Efficacité de fragmentation en fonction de la puissance du laser dans le cas de la bande à $1\,160\text{ cm}^{-1}$ du $\text{Fe}(\text{DME})_2^+$. On a effectué la modélisation avec une seule macroimpulsion. On a tracé la modélisation en rouge dans le cas où le laser est peu focalisé, et en bleu dans le cas où le laser est focalisé. On trace en traits pleins la modélisation correspondant aux deux modes dégénérés d'intensité $20,5\text{ km/mol}$ donnés par le calcul quantique. On trace avec des tirets l'approximation consistant à prendre un mode unique d'intensité $40,5\text{ km/mol}$.

On trace sur la figure 5.17 l'efficacité de dissociation en fonction de la puissance laser. Cette figure permet de comparer la modélisation dans le cas où l'on a deux modes dégénérés d'intensité $20,5\text{ km/mol}$ et dans celui où l'on a un mode d'intensité $41,0\text{ km/mol}$. On constate que, quelle que soit la focalisation du laser, la différence entre les deux modélisations reste minimale. En effet, on se trouve dans le cas où le produit $\mathcal{F}\sigma/\tilde{\nu}$ est très inférieur à 1. Les ions reçoivent plus de cent microimpulsions à chaque macroimpulsion. Or il suffit d'accumuler une dizaine de photons pour fragmenter. Par conséquent, il suffit d'accumuler en moyenne $0,1$ photons par microimpulsion pour saturer sur une macroimpulsion. On est donc très loin de la saturation sur une microimpulsion. Or, si on fait un développement au premier ordre des équations correspondant à un mode doublement dégénéré, on retrouve le même résultat que pour un mode d'intensité double.

On constate bien que, dans le cas d'un laser fortement focalisé, la différence entre les deux modèles est plus importante, car il y a moins de microimpulsions vues par les ions lors d'une macroimpulsion. Pour avoir une différence notable, il faudrait avoir un mode dégénéré très intense associé à une forte énergie de dissociation et à un laser très fortement focalisé. Les deux dernières conditions ne sont probablement pas vérifiées. Les énergies de

dissociation des ions étudiés sont de l'ordre de 0 à 1,5 eV et les expériences ont montré que les efficacités de fragmentation sont meilleures avec un laser peu focalisé.

Résumé

La structure temporelle du laser à électrons libres CLIO nous permet de découpler les différents phénomènes mis en jeu lors de l'interaction entre le laser et les ions : absorption et émission stimulée durant une microimpulsion, répartition statistique de la population entre sous-ensembles de même énergie entre les microimpulsions et refroidissement radiatif entre les macroimpulsions. On a ainsi un modèle simple à mettre en œuvre et dont les résultats sont faciles à interpréter. Dans les deux chapitres qui suivent, nous explicitons ce modèle pour comprendre l'influence de divers paramètres puis tenter de reproduire un certain nombre de données expérimentales.

Chapitre 6

Simulation de l'influence de divers paramètres sur l'efficacité de l'IRMPD

Sommaire

| | | |
|-----|---|-----|
| 6.1 | Introduction | 141 |
| 6.2 | Puissance du laser | 143 |
| 6.3 | Durée d'irradiation | 145 |
| 6.4 | Intensité des bandes vibrationnelles | 148 |
| 6.5 | Énergie de dissociation | 152 |
| 6.6 | Taille du faisceau laser | 152 |
| 6.7 | Énergie interne initiale des ions (température) | 157 |
| 6.8 | Bilan | 159 |

6.1 Introduction

L'objet de ce chapitre est d'exploiter le modèle présenté au chapitre précédent pour comprendre l'influence de divers paramètres expérimentaux sur l'efficacité de fragmentation. Si l'on note P le nombre d'ions parents présents après l'irradiation et F le nombre d'ions fragments formés, l'efficacité de fragmentation E est définie comme :

$$E = -\log\left(\frac{P}{P+F}\right)$$

La comparaison de l'efficacité de fragmentation IRMPD expérimentale en fonction du nombre d'onde avec les spectres calculés d'absorption infrarouge, c'est-à-dire l'intensité des transitions à un photon calculée dans le cadre de l'approximation harmonique, est très bonne, voire excellente dans certains cas. Cet accord est très bon pour la position des bandes, ce qui se comprend bien : l'absorption ne peut avoir lieu que si le laser est en

résonance avec une transition $0 \rightarrow 1$ pour l'un des modes de vibration de l'ion sélectionné. De façon plus surprenante, l'accord est aussi très bon pour les intensités relatives[45]. Ainsi, malgré le caractère complexe du phénomène d'absorption multiphotonique, notamment le grand nombre de photons mis en jeu, l'efficacité de fragmentation observée est à peu près proportionnelle à la section efficace infrarouge dérivée du calcul *ab initio* des intensités d'absorption infrarouge calculées dans l'approximation harmonique. Néanmoins, des études expérimentales plus approfondies suggèrent que ces conclusions doivent être modérées. L'étude de la dépendance de l'efficacité de fragmentation en fonction de la puissance laser révèle, notamment, des phénomènes non linéaires.

6.1.1 Description de l'ion modèle

L'exemple choisi pour effectuer nos simulations est un ion organométallique : le cation $\text{Mn}(\text{Benzène})(\text{CO})_3^+$. Il s'agit d'un prototype de complexe stable où le métal est entouré de dix-huit électrons de valence. Cet ion a été étudié expérimentalement de manière détaillée et son spectre IRMPD est comparé au spectre d'absorption infrarouge calculé au niveau B3LYP dans une base de qualité double zéta de valence polarisée sur la figure 7.1 (page 162). Il est important de noter que la section efficace infrarouge varie considérablement d'une bande à l'autre. Les conditions expérimentales associées à l'irradiation des ions ont dû être adaptées de manière à éviter le phénomène de saturation. Ainsi, le temps d'irradiation dans la région d'absorption de l'élongation des fonctions carbonyles correspond à trois macroimpulsions, alors que 25 macroimpulsions ont été utilisées pour explorer le reste du spectre.

Nous nous concentrons sur la bande observée à 1454cm^{-1} . Cette bande est associée à un mode de vibration du benzène dont la position est très caractéristique du mode de coordination au centre métallique. L'intensité calculée est de $39,8\text{ km/mol}$ (on a deux modes de vibrations dégénérés d'intensité $19,8\text{ km/mol}$ chacun), ce qui correspond à une section efficace de l'ordre de $2,678 \cdot 10^{-20}\text{ cm}^2/\text{molécule}$, en supposant un profil lorentzien avec une largeur à mi-hauteur de 50 cm^{-1} .

6.1.2 Plan de l'étude

On cherche tous les paramètres influant sur l'efficacité de dissociation IRMPD. On peut diviser ces paramètres en trois classes :

1. Les paramètres mesurés directement :
 - La puissance moyenne du laser
 - La durée d'irradiation

Cette étude peut être menée dans deux cas. D'une part, en émettant l'hypothèse suivant laquelle les macroimpulsions sont indépendantes les unes des autres, c'est-à-dire qu'entre deux macroimpulsions les ions s'équilibrent radiativement avec leur environnement. D'autre part, on peut abandonner cette hypothèse afin d'étudier l'accumulation d'énergie entre deux macroimpulsions.

2. Les paramètres calculés :

- L'intensité de la bande infrarouge en résonance avec le laser. Comme expliqué plus loin, l'évaluation théorique de l'intensité des bandes infrarouges est beaucoup plus délicate que celle de leur position. Il est donc intéressant de préciser l'influence de ce paramètre.
- L'énergie de dissociation associée à $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+ \rightarrow \text{MnBz}(\text{CO})_2^+ + \text{CO}$. Il s'agit, là aussi, d'une grandeur assez délicate à évaluer.

3. Les paramètres évalués

- La température initiale du paquet d'ions, associée à la distribution initiale d'énergie interne. Elle est très difficile à évaluer et varie très probablement selon le mode de formation de l'ion primaire.
- Les conditions de focalisation, donc le diamètre du laser au centre de la cellule ICR. Suivant le rapport entre le diamètre du faisceau laser et la taille du nuage d'ions, la proportion d'ions irradiés p et le nombre moyen de microimpulsions vues par les ions irradiés n_μ varient simultanément. La modélisation permet en revanche d'étudier l'influence de la variation de ces deux paramètres indépendamment.

Un des intérêts de la modélisation est de permettre de préciser l'ordre de grandeur de la troisième classe de paramètres. On va évaluer indépendamment l'effet de chacun de ces paramètres. Les fréquences de vibration et leurs intensités associées sont issues d'un calcul *ab initio*. Les autres paramètres non mesurés ont été choisis pour représenter au mieux les paramètres expérimentaux. On prend ainsi :

- une énergie de dissociation de $6\,000\text{ cm}^{-1}$,
- une température de 300 K ,
- un diamètre du faisceau laser de $3,7\text{ mm}$ au niveau du nuage d'ions pour un nombre d'onde de $1\,454\text{ cm}^{-1}$. Ce diamètre correspond à un nombre de microimpulsions vues par les ions irradiés $n_\mu = 319$ et à une proportion d'ions irradiés de 45%

Cette grande valeur du diamètre de faisceau laser peut sembler surprenante, mais elle correspond à l'ordre de grandeur du faisceau dans les conditions expérimentales, puisque la distance du point de focalisation au centre de la cellule avait été estimée à 8 cm .

6.2 Puissance du laser

L'étude expérimentale de la dépendance de l'efficacité de fragmentation en fonction de la puissance laser révèle des phénomènes non linéaires comme l'illustre la figure 6.1. Quand le laser est en résonance avec un mode de vibration associé à une forte section efficace infrarouge de l'ion, l'efficacité de fragmentation est une fonction linéaire de la puissance laser lorsqu'elle est faible, puis on observe un phénomène de saturation (figure 6.1.b). Ce phénomène a notamment été observé dans le cas des métaux carbonyles qui présentent des bandes d'absorption très intenses (de l'ordre de $1\,000\text{ km/mol}$) associées aux modes d'élongation des carbonyles. Lorsque la section efficace infrarouge est plus faible, on observe aussi un régime linéaire, mais seulement au-delà d'une puissance seuil (figure 6.1.a) en deçà

de laquelle le laser n'induit pas de fragmentation. De plus, dans ce dernier cas, on observe une partie incurvée avant d'atteindre le régime linéaire.

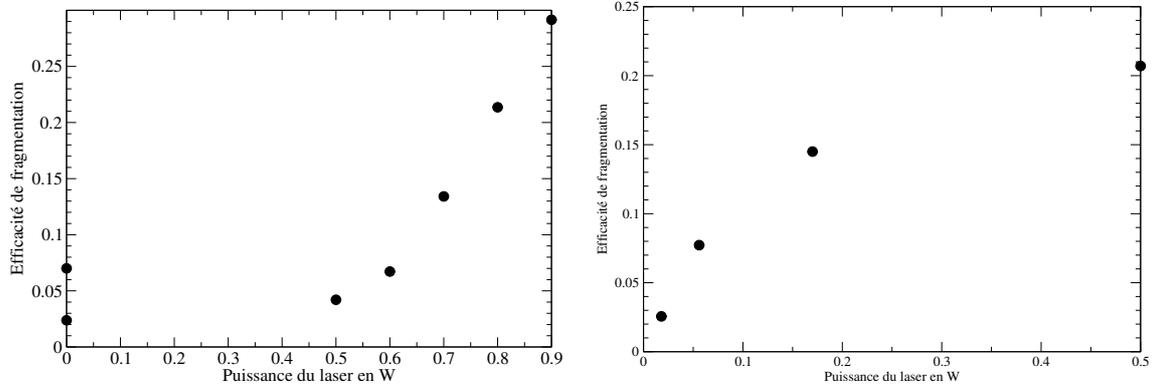


FIG. 6.1: Efficacité de dissociation en fonction de la puissance laser. On représente à droite la bande à 726 cm^{-1} de l'ion $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ (figure a) et à gauche la bande à $2\,050\text{ cm}^{-1}$ de l'ion $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ (figure b)

6.2

Si la gamme de puissances accessibles du laser à électrons libres de CLIO était plus grande, l'efficacité de fragmentation en fonction de la puissance laser devrait présenter une courbe en S du type de celle représentée sur la figure 6.2. Une telle courbe peut être caractérisée par E_{sat} , P_{seuil} et P_{sat} où :

- P_{seuil} est la puissance minimale du laser nécessaire pour fragmenter les ions. Elle est définie comme l'intersection de la tangente à la courbe au point d'inflexion et de l'axe $E=0$.
- E_{sat} est l'efficacité de dissociation maximale lorsque la puissance du laser tend vers l'infini.
- P_{sat} est la puissance du laser au-delà de laquelle on observe une saturation de l'efficacité de fragmentation. Elle est définie comme l'intersection de la tangente à la courbe au point d'inflexion et de l'axe $E = E_{\text{sat}}$.

La pente a , de la tangente au point d'inflexion de la courbe en S, n'est pas indépendante des autres paramètres puisque l'on a :

$$(P_{\text{sat}} - P_{\text{seuil}})a = E_{\text{sat}}$$

Ce type de variation de l'efficacité de fragmentation en fonction de la puissance laser correspond bien aux prédictions de notre modèle, et nous allons dans ce qui suit exploiter la simulation pour évaluer l'influence de divers paramètres. On s'intéresse ainsi à l'influence de la section efficace infrarouge, mais surtout à celle des paramètres liés au recouvrement du laser avec le nuage d'ions sur l'efficacité de la fragmentation en fonction de la puissance laser. Ces influences se traduisent par des variations des trois caractéristiques E_{sat} , P_{sat} et P_{seuil} .

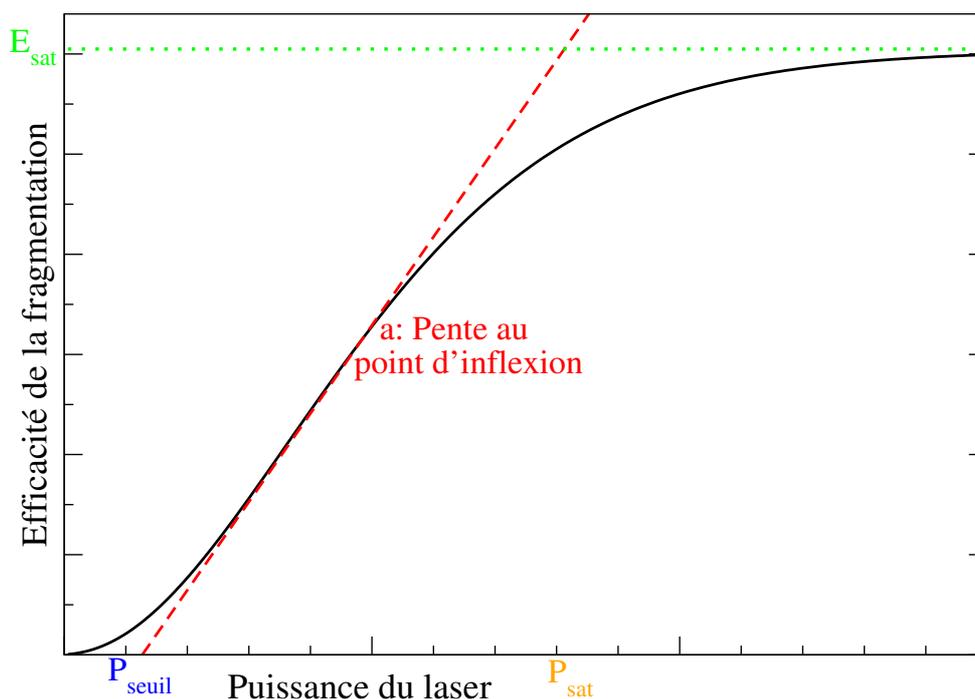


FIG. 6.2: Efficacité de la fragmentation en fonction de la puissance du laser. Cette courbe est définie par trois caractéristiques : P_{seuil} , P_{sat} , E_{sat} .

Dans ce qui suit, on s'intéresse à l'évolution de ces caractéristiques en fonction des autres paramètres du modèle. Dans le domaine de puissances accessibles au laser à électrons libres CLIO, on est très loin de la saturation de l'efficacité de fragmentation, telle que définie précédemment, pour la bande considérée de $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$. Afin de pouvoir évaluer les grandeurs correspondantes, on prend des puissances laser beaucoup plus importantes afin d'illustrer le phénomène de saturation.

6.3 Durée d'irradiation

Le temps d'irradiation des ions par le laser à électrons libres varie mais, en règle générale, il est compris entre 40 ms et 1 s, ce qui correspond à une à vingt-cinq macroimpulsions. Le principal avantage d'une longue irradiation est d'augmenter le taux de fragmentation et d'améliorer ainsi le rapport signal sur bruit des pics associés aux fragments sur le spectre de masse.

On étudie d'abord l'influence du temps d'irradiation sur l'efficacité de dissociation dans l'hypothèse où la durée entre deux macroimpulsions est suffisante pour que les ions s'équilibrent radiativement avec leur environnement. Ensuite, on s'intéresse à l'effet de l'accumulation d'énergie entre deux macroimpulsions.

6.3.1 Refroidissement total entre deux macroimpulsions

Si le refroidissement radiatif était instantané, ou tout au moins plus rapide que l'intervalle de temps séparant deux macroimpulsions (40 ms), on devrait avoir une augmentation linéaire de l'efficacité de la fragmentation en fonction du temps. C'est bien ce qui a été observé expérimentalement dans plusieurs cas, mais il faut cependant être prudent.

En effet, si l'on suppose qu'il y a un refroidissement total entre deux macroimpulsions, la probabilité, notée β , pour un ion irradié de se fragmenter lors d'une macroimpulsion devrait être constante. Notons P_0 le nombre d'ions initialement présents dans la cellule. Le nombre d'ions se conservant, on a à tout instant : $P + F = P_0$. Notons F_n (P_n) le nombre de fragments (parents) après n macroimpulsions. Durant la macroimpulsion n , pP_{n-1} ions sont irradiés. Le nombre d'ions qui se fragmentent durant une macroimpulsion est donc $p\beta P_{n-1}$. On en déduit que $P_n = (1 - p\beta)P_{n-1}$, ce qui permet de déterminer P_n en fonction de P_0 . On aboutit ainsi à :

$$\begin{aligned} P_n &= P_0(1 - \beta p)^n \\ F_n &= P_0(1 - (1 - \beta p)^n) \end{aligned}$$

L'efficacité de dissociation s'exprime comme $E = -\log(P_n/(P_n + F_n))$. Du fait de la conservation du nombre total d'ions, on a

$$E = -\log\left(\frac{P_n}{P_0}\right) = -\log((1 - \beta p)^n) = -n \log(1 - \beta p)$$

Ainsi, on constate que l'efficacité de fragmentation est directement proportionnelle au nombre de macroimpulsions, ce qui a été observé à plusieurs reprises expérimentalement.

On peut noter que les équations précédentes peuvent aussi être utilisées pour comprendre l'efficacité de dissociation à saturation. Dans ce cas, on suppose qu'à chaque macroimpulsion tous les ions irradiés sont fragmentés, donc $\beta = 1$. Ainsi, à partir de l'efficacité de dissociation maximale (E_{sat}) et du nombre de macroimpulsions (n), on peut avoir une idée de la proportion d'ions irradiés.

$$p = 1 - \sqrt[n]{\frac{P_n}{P_n + F_n}} = 1 - \sqrt[n]{\exp(-E_{\text{sat}})} = 1 - \exp\left(-\frac{E_{\text{sat}}}{n}\right) \quad (6.1)$$

En résumé, ni P_{seuil} ni P_{sat} ne dépendent du temps d'irradiation dans l'hypothèse d'un refroidissement total. En revanche, E_{sat} est proportionnelle au nombre de macroimpulsions, c'est-à-dire à la durée d'irradiation. De plus, dans le cas où la proportion d'ions irradiés est faible, E_{sat} est proportionnelle à np . La mesure de E_{sat} donne donc une indication du recouvrement entre le faisceau laser et le nuage d'ions.

6.3.2 Refroidissement radiatif : accumulation d'énergie entre deux macroimpulsions

C'est dans le cas de la bande à 826 cm^{-1} de l'ion $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ que l'on observe le plus grand écart à la linéarité. On va donc s'intéresser maintenant à l'efficacité de fragmentation en fonction du temps pour cette bande d'absorption infrarouge. Si l'on prend en compte l'accumulation d'énergie entre macroimpulsions, les paramètres adoptés dans la section précédente donnent des efficacités de fragmentation beaucoup trop fortes. En augmentant l'énergie de dissociation, on arrive à ajuster le modèle sur les données expérimentales. Sur la figure 6.3, on trace l'efficacité de fragmentation de l'ion $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ en fonction du nombre de macroimpulsions pour une puissance laser fixée ($0,85\text{ W}$) nettement inférieure à P_{sat} .

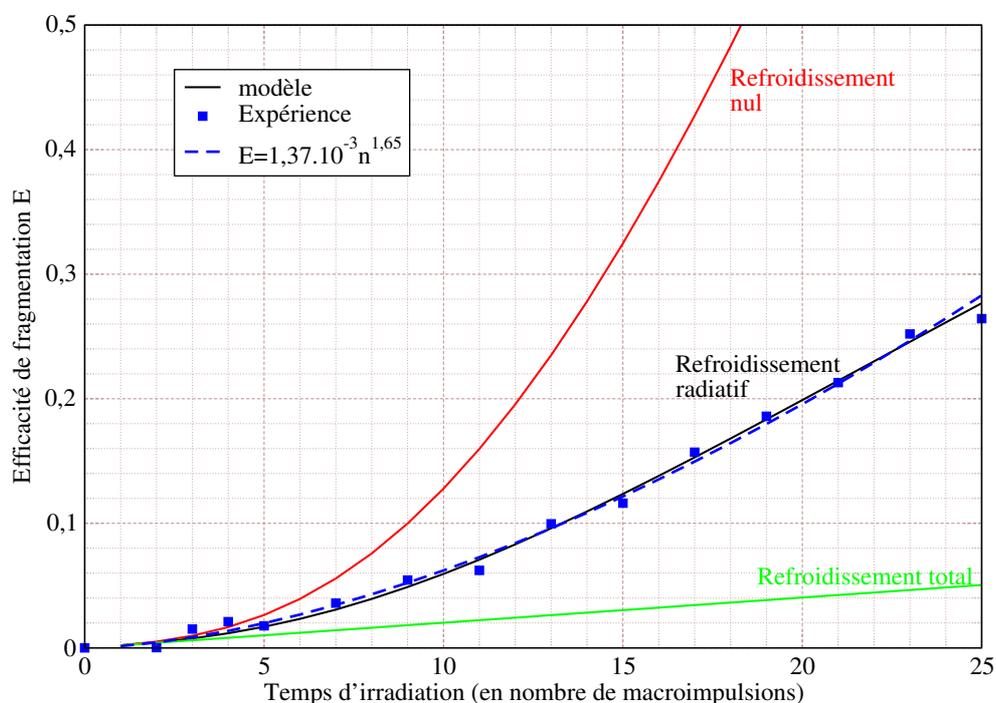


FIG. 6.3: Efficacité de dissociation de MnBzCO_3 en fonction du nombre n de macroimpulsions pour une puissance laser de $0,1\text{ W}$. On trace avec des tirets la fonction de la forme xn^y où x et y sont choisis pour minimiser l'écart avec les points du modèle. On représente en traits pleins les efficacités de dissociation données par le modèle, suivant que l'on n'a **refroidissement nul (en rouge)**, refroidissement radiatif (en noir) ou **refroidissement total (en vert)** entre les macroimpulsions.

On constate que pour cette bande l'efficacité de dissociation est loin d'être proportionnelle au nombre de macroimpulsions. Elle est pratiquement une fonction quadratique du nombre de macroimpulsions ($n^{1,65}$, cf figure 6.3), ce qui ne peut s'interpréter qu'en considérant que la vitesse de refroidissement radiatif des ions est lente par rapport à la fréquence de répétition des macroimpulsions du laser. Ainsi, même dans un cas comme $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$

qui présente des bandes infrarouges très intenses (élongation de la fonction carbonyle), la relaxation radiative est relativement lente, et l'on peut observer un phénomène d'accumulation d'énergie : entre deux macroimpulsions, il y a une redistribution statistique des ions, et certains d'entre eux, irradiés lors de macroimpulsions précédentes, peuvent se fragmenter plus efficacement au cours des macroimpulsions suivantes. Il faut noter que cet effet d'accumulation d'énergie entre macroimpulsions a aussi pour conséquence de réduire à la fois la puissance de seuil P_{seuil} et la puissance de saturation P_{sat} . On constate aussi que le refroidissement radiatif entre deux macroimpulsions limite fortement l'accumulation. La non prise en compte de ce phénomène conduirait à des efficacités de dissociation deux fois plus importantes.

Cet effet d'accumulation est d'autant plus important que E_{diss} et p sont grands. En effet, lorsque l'on augmente E_{diss} , il faut accumuler l'énergie de plus de photons pour fragmenter les ions. Cette accumulation peut éventuellement nécessiter plusieurs macroimpulsions. Quand on augmente la proportion d'ions irradiés p en éloignant la cellule du point de focalisation du laser, on augmente la probabilité pour un ion d'être irradié par plusieurs macroimpulsions, donc les effets d'accumulation d'énergie d'une macroimpulsion à une autre.

Pour l'ion $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$, ces effets d'accumulation ne sont vraiment importants que pour la bande à 826 cm^{-1} . Dans le cas de la bande à 1454 cm^{-1} , l'écart à la linéarité est nettement plus faible, probablement parce que le gain d'énergie par photon absorbé a quasiment doublé. Dans la suite de cette étude, on s'intéresse à cette seule bande. En première approximation, on peut considérer que les macroimpulsions sont indépendantes, c'est-à-dire qu'avant chaque macroimpulsion, les ions sont en équilibre avec leur environnement, et qu'on a ainsi une distribution thermique de l'énergie interne. De ce fait, comme expliqué dans la section 6.3.1, l'efficacité de fragmentation est proportionnelle au nombre de macroimpulsions. On peut ainsi déduire les mesures expérimentales sur une seule macroimpulsion par une simple division.

6.4

6.4 Intensité des bandes vibrationnelles

Les premiers spectres IRMPD obtenus dans le groupe du LCP[45, 62, 56] ou à FELIX[65] suggèrent que les intensités relatives IRMPD sont assez proches des intensités relatives des spectres d'absorption infrarouge calculés. Ceci peut sembler surprenant dans la mesure où la technique IRMPD repose sur une absorption multiple de photons infrarouges. L'intensité IRMPD, que l'on assimile à l'efficacité IRMPD, pourrait donc dépendre du nombre de photons absorbés.

Le point délicat de ces comparaisons entre spectres expérimentaux IRMPD et spectres d'absorption est lié au fait que les intensités, ou les sections efficaces, d'absorption d'un photon infrarouge par des ions ne sont en général pas connues expérimentalement. Elles n'ont pu être mesurées que dans quelques cas particuliers[66, 67] avec un dispositif expérimental offrant un long trajet optique afin de compenser le problème inhérent des ions, à savoir la faible densité d'ions piégés. L'interprétation des spectres IRMPD repose donc

sur leur comparaison avec des spectres d'absorption infrarouge calculés. Nous employons la fonctionnelle de la densité hybride B3LYP avec une base de qualité double-zéta polarisée. D'après la littérature, ce niveau de calcul assure une très bonne précision en ce qui concerne la position des bandes infrarouges, moyennant un facteur d'échelle[53]. Quant aux intensités, l'erreur relative est de l'ordre de 10% et l'erreur absolue de l'ordre de 5 km/mol[52]. Il est à noter que, si les spectres infrarouges d'ions en phase gazeuse sont rares, on peut en revanche trouver des spectres infrarouges de nombreuses molécules neutres en phase gazeuse[68]. Ces spectres sont précieux pour la calibration de notre méthode de calcul, notamment pour la détermination des facteurs d'échelle[56].

On s'intéresse ici à la dépendance de l'efficacité de fragmentation multiphotonique en fonction de l'intensité de la bande infrarouge, en se concentrant exclusivement sur la bande d'absorption infrarouge à $1\,454\text{ cm}^{-1}$ de l'ion $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$. On représente ainsi sur la figure 6.4 l'efficacité de dissociation en fonction de la puissance laser pour différentes valeurs de l'intensité α de cette bande d'absorption, la valeur calculée étant de 40 km/mol.

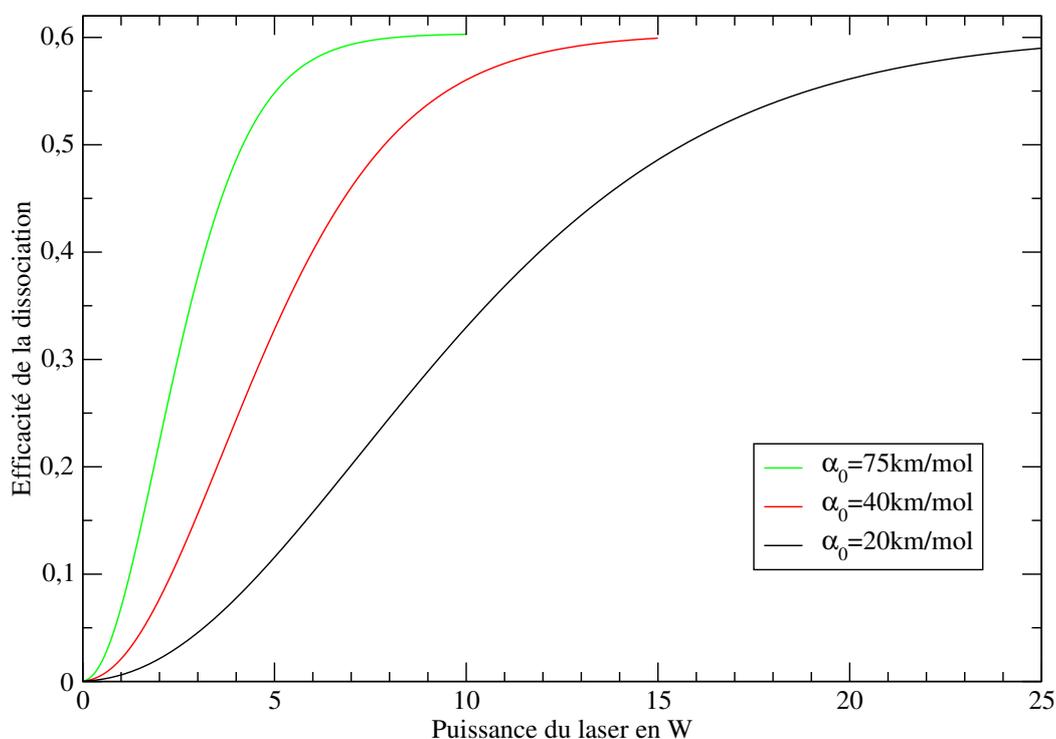


FIG. 6.4: Évolution de l'efficacité de fragmentation en fonction de la puissance du laser, pour différentes valeurs de l'intensité de la bande d'absorption : 75 km/mol (vert), 40 km/mol (rouge) et 20 km/mol (noir).

On peut constater sur cette figure que, lorsque l'intensité de la bande d'absorption augmente, l'efficacité de dissociation à saturation E_{sat} reste constante. En revanche, les puissances laser de seuil et de saturation P_{seuil} et P_{sat} sont inversement proportionnelles à cette intensité. Le fait que E_{sat} soit insensible aux variations de l'intensité de la bande

infrarouge s'interprète si l'on admet que, lorsque l'on est à la puissance laser de saturation, tous les ions irradiés sont fragmentés. En effet, la proportion d'ions irradiés ne dépend pas de l'intensité de la bande infrarouge.

L'évolution de P_{seuil} et P_{sat} en fonction de l'intensité de la bande d'absorption est intéressante à examiner. En effet, une autre façon d'exprimer l'effet de l'intensité d'absorption infrarouge est de considérer la pente a de la courbe représentant l'efficacité de fragmentation en fonction de la puissance laser. Cette pente a , qui s'exprime comme $E_{\text{sat}}/(P_{\text{sat}} - P_{\text{seuil}})$, devrait varier linéairement avec l'intensité d'absorption infrarouge associée. Ce résultat est intéressant et pourrait permettre d'expliquer pourquoi les intensités relatives des bandes IRMPD sont proches des intensités relatives des bandes d'absorption infrarouge correspondantes.

Afin d'interpréter les variations de la pente a en fonction de l'intensité de la bande d'absorption, on peut exploiter notre modélisation de l'absorption multiphotonique, et tenter d'exprimer la variation d'énergie moyenne d'un ion durant une microimpulsion.

La première simplification possible consiste à considérer que, après absorption d'un photon *via* la transition $0 \rightarrow 1$ du mode i d'énergie $\tilde{\nu}_i$, puis redistribution de l'énergie entre deux microimpulsions, soit 16 ns, l'essentiel de la population des ions à une énergie interne E donnée est dans le sous-ensemble des ions tels que $n_i = 0$. Cette simplification est tout à fait justifiée dans la mesure où, comme nous l'avons vu précédemment, le rapport entre l'énergie interne maximale des ions, c'est-à-dire l'énergie de dissociation et la gamme d'énergie des photons infrarouge de CLIO qui nous intéresse ($800 - 2\,000\text{ cm}^{-1}$), est telle que l'essentiel des ions sont dans des états vibrationnels tels que $n_i = 0$.

La variation de l'énergie moyenne de l'ion, $\Delta \langle E \rangle$, où $\langle E \rangle = \int_0^{E_{\text{diss}} + \tilde{\nu}_i} EN(E)dE$, peut simplement s'écrire en considérant la variation de la population de l'ion à l'énergie E , $N(E)$. Cette population s'exprime en fonction de $\Delta N_0(E)$ et $\Delta N_1(E)$, c'est-à-dire respectivement en fonction de la variation de la population du sous-ensemble des ions d'énergie E tels que $n_i = 0$ ($n_i = 1$) durant une microimpulsion donnée par l'équation 5.4 (page 126). Compte tenu du fait que le mode de vibration résonant est dans son état fondamental, on a $\rho_i^*(E) \simeq \rho(E)$ et $\rho(n_i \geq 1, E) \simeq 0$. On en déduit ainsi que $d_0(E) = 1$ et $d_1(E) = 0$. L'équation 5.4, où τ est la durée d'une microimpulsion, se simplifie donc ainsi :

$$\begin{aligned}\Delta N_0(E) &= -1/2N(E)(1 - \exp(-2k\tau)) \\ \Delta N_1(E) &= 1/2N(E - \tilde{\nu}_i)(1 - \exp(-2k\tau))\end{aligned}$$

Ainsi, l'expression de la variation de l'énergie moyenne des ions durant une microimpulsion peut se simplifier en exploitant le fait que la variation de la population totale $N(E)$ du niveau d'énergie E durant une microimpulsion s'écrit $\Delta N(E) = \Delta N_0(E) + \Delta N_1(E)$:

$$\begin{aligned}
\Delta \langle E \rangle &= \int_0^{E_{\text{diss}} + \tilde{\nu}_i} E(N(E) + \Delta N(E))dE - \int_0^{E_{\text{diss}} + \tilde{\nu}_i} EN(E)dE \\
&= \frac{1 - e^{-2k\tau}}{2} \left(- \int_0^{E_{\text{diss}}} EN(E)dE + \int_{\tilde{\nu}_i}^{E_{\text{diss}} + \tilde{\nu}_i} EN(E - \tilde{\nu}_i)dE \right) \\
&= \frac{1 - e^{-2k\tau}}{2} \left(- \int_0^{E_{\text{diss}}} EN(E)dE + \int_0^{E_{\text{diss}}} (E + \tilde{\nu}_i)N(E)dE \right) \\
&= \frac{1 - e^{-2k\tau}}{2} \tilde{\nu}_i \int_0^{E_{\text{diss}}} N(E)dE
\end{aligned}$$

On a $k = \mathcal{F}\sigma/\tilde{\nu}$. La fluence \mathcal{F} , c'est-à-dire l'énergie par unité de surface et par unité de temps, est proportionnelle à la puissance moyenne du laser et la section efficace σ est proportionnelle à l'intensité α_i de la bande. Dans les conditions expérimentales utilisées, on a toujours :

$$k\tau = (\mathcal{F}\sigma/\tilde{\nu})\tau \ll 1$$

C'est pourquoi l'accroissement d'énergie interne durant chaque microimpulsion est proportionnel au produit de la fluence laser, c'est-à-dire de la puissance moyenne, par la section efficace infrarouge, donc par l'intensité de la bande d'absorption :

$$\Delta \langle E \rangle \simeq \tau \mathcal{F} \sigma \int_0^{E_{\text{diss}}} N(E)dE \quad (6.2)$$

On voit donc que, tant que l'ion n'a pas accumulé assez d'énergie pour se dissocier, il gagne à chaque microimpulsion la même quantité d'énergie. Cette quantité d'énergie est proportionnelle à la fluence du laser, donc à sa puissance moyenne.

Les ions se fragmentent quand ils ont accumulé assez d'énergie pour que leur énergie interne dépasse l'énergie de dissociation. Si on double l'intensité de la bande, donc la section efficace, on double la variation moyenne d'énergie interne de l'ion. Ainsi, il faut une fluence deux fois moindre pour fragmenter. C'est pourquoi P_{seuil} est inversement proportionnelle à l'intensité de la bande α et il en va de même pour P_{sat} .

Une autre façon d'exprimer l'effet de l'intensité d'absorption infrarouge est de considérer la pente de la courbe représentant l'efficacité de fragmentation en fonction de la puissance laser. Cette pente a , égale à $E_{\text{sat}}/(P_{\text{sat}} - P_{\text{seuil}})$, est proportionnelle à l'intensité d'absorption infrarouge associée. Ceci pourrait expliquer pourquoi les intensités relatives des bandes IRMPD sont proches des intensités relatives des bandes d'absorption infrarouge correspondantes.

Il est très important de constater que dans les équations c'est uniquement le produit $\sigma\mathcal{F}$ qui intervient. Ainsi, la courbe décrivant l'efficacité de fragmentation d'une bande de 40 km/mol pour une puissance laser variant de 0 à 10 W est totalement identique à celle décrivant l'efficacité de fragmentation d'une bande de 400 km/mol pour une puissance laser

variant de 0 à 1 W. C'est ce qui justifie notre choix d'étudier la bande à $1\,454\text{ cm}^{-1}$ à des puissances laser que l'on ne peut pas atteindre physiquement.

6.5 Énergie de dissociation

L'énergie de dissociation E_{diss} est une grandeur caractéristique de l'ion étudié qui peut *a priori* être déterminée expérimentalement par différentes techniques et dont la valeur peut également être obtenue par les calculs de chimie quantique *ab initio*. En pratique, c'est une grandeur difficile à déterminer précisément, que ce soit de manière expérimentale[69] ou théorique. La précision des calculs théoriques au niveau B3LYP dépend du mode de dissociation. Dans le cas de la simple rupture d'une liaison covalente, donc sans passer par un état de transition, une erreur moyenne de l'ordre de $9,3\text{ kJ/mol}$ [70], soit 800 cm^{-1} , a été estimée pour une série de molécules organiques. Lorsque l'on passe par un état de transition, la précision est un peu moins bonne, de l'ordre de 18 kJ/mol [71], soient $1\,600\text{ cm}^{-1}$. Enfin, dans le cas de la rupture d'une liaison dative du ligand vers le métal, les résultats sont très précis, à condition que l'on applique des corrections appropriées. En effet, la principale difficulté est dans ce cas de décrire les énergies relatives de l'atome ou du cation métallique isolé. L'énergie de dissociation doit être évaluée par rapport à l'asymptote de dissociation adiabatique puis corrigée de l'énergie de promotion électronique pour atteindre cette configuration électronique particulière. Dans ce dernier cas, on peut atteindre des précisions de l'ordre de la dizaine de kJ/mol [72].

Afin d'étudier l'influence de la seule énergie de dissociation, on trace sur la figure 6.5, l'efficacité de dissociation en fonction de la puissance laser obtenue pour différentes valeurs de l'énergie de dissociation, en faisant varier celle-ci dans une plage de $\pm 2000\text{ cm}^{-1}$. On peut voir sur cette figure que l'efficacité de fragmentation maximale est insensible à l'énergie de dissociation. En revanche, une variation de celle-ci affecte les puissances laser de seuil (P_{seuil}) et de saturation (P_{sat}). En effet, si l'énergie de dissociation augmente, il faut accumuler plus d'énergie pour fragmenter les ions, donc des puissances laser supérieures. C'est ce qui provoque l'augmentation de P_{seuil} et P_{sat} . Une étude plus précise montre que P_{seuil} est une fonction quadratique de E_{diss} , alors que P_{sat} est une fonction linéaire de E_{diss} .

6.6 Taille du faisceau laser

6.6.1 Proportion d'ions irradiés

Quand on fait varier la taille du faisceau laser au centre de la cellule, par exemple en modifiant la position du miroir de focalisation, on change le recouvrement entre le faisceau laser et le nuage d'ions, donc la proportion p d'ions irradiés. La meilleure simulation des efficacités expérimentales de fragmentation correspond à un recouvrement entre le nuage d'ions et le faisceau laser de l'ordre de 45%. La figure 6.6 permet d'apprécier l'influence de la variation de ce paramètre dans une gamme de $\pm 30\%$ sur l'évolution de l'efficacité de fragmentation en fonction de la puissance laser. On voit sur cette figure que ce paramètre

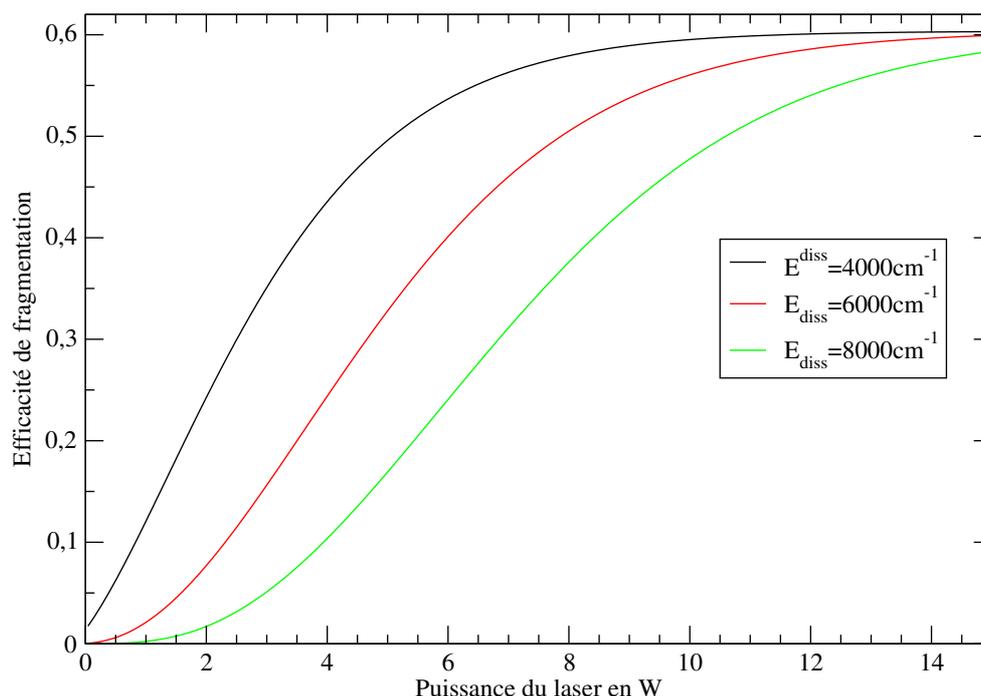


FIG. 6.5: Évolution de l'efficacité de fragmentation en fonction de la puissance du laser, pour différentes valeurs de l'énergie de dissociation E_{diss} : 4000 cm^{-1} (noir), 6000 cm^{-1} (rouge) et 8000 cm^{-1} (vert) .

affecte essentiellement l'efficacité de saturation E_{sat} , qui augmente avec la taille du faisceau laser.

On peut interpréter cette variation de l'efficacité maximale de dissociation E_{sat} en considérant que dans ces conditions de saturation la fraction p d'ions parents irradiés est totalement fragmentée à l'issue d'une macroimpulsion. On a donc :

$$E_{\text{sat}} = -\log\left(\frac{P}{P+F}\right) = -\log(1-p)$$

On voit que E_{sat} est directement liée à la proportion d'ions irradiés. Elle est d'autant plus grande que le recouvrement entre le laser et les paquets d'ions est important. De plus, lorsque la proportion d'ions irradiés est faible, typiquement moins de 30%, E_{sat} varie linéairement avec p . L'efficacité de dissociation à saturation E_{sat} , lorsqu'elle peut être atteinte dans les conditions expérimentales, pourrait ainsi être exploitée pour en déduire la proportion p d'ions irradiés qui, comme on l'a vu au chapitre précédent, est une grandeur extrêmement difficile à évaluer.

On observe sur la figure 6.6 que P_{seuil} et P_{sat} ne varient pas. Ces résultats sont faciles à interpréter dans le cadre de notre modèle. En effet, pour une distribution d'énergie initiale donnée, la puissance laser nécessaire pour fragmenter un ion est indépendante du nombre d'ions irradiés. Cependant, une étude du modèle sur un plus grand nombre de valeurs de la

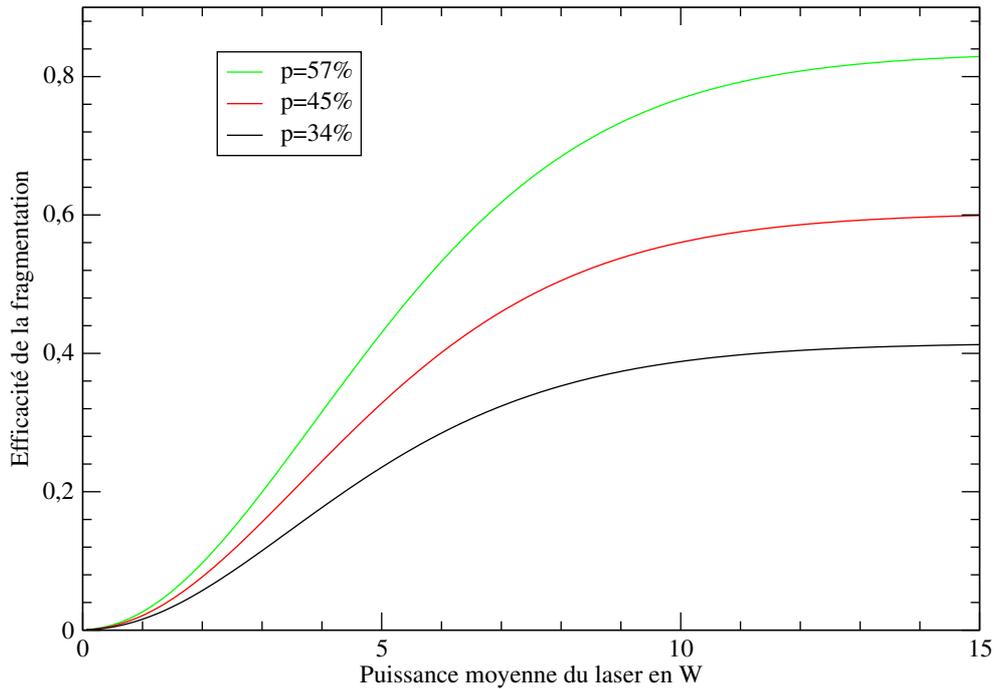


FIG. 6.6: Évolution de l'efficacité de fragmentation en fonction de la puissance du laser, pour différentes valeurs de la proportion p d'ions irradiés : 57% (vert) , 45% (rouge) et 34% (noir).

proportion d'ions irradiés p montre que cette dépendance n'est plus valable lorsque cette proportion est très grande, typiquement supérieure à 70%. En effet, quand la proportion d'ion irradiés p devient très importante, la représentation de l'efficacité de fragmentation en fonction de la puissance laser ne correspond plus vraiment au «S» précédemment décrit, et P_{sat} est mal définie.

Expérimentalement, comme on le verra plus loin, l'hypothèse des macroimpulsions indépendantes n'est pas tout à fait justifiée. Néanmoins, c'est souvent une bonne approximation. On s'attend donc à ce que seul l'efficacité de dissociation maximale varie quand on fait varier la seule proportion d'ions irradiés.

6.6.2 Nombre de microimpulsions

La recouvrement entre le faisceau laser et le nuage d'ions impose aussi une contrainte sur le nombre n_{μ} de microimpulsions vues en moyenne par les ions lorsqu'ils sont irradiés par une macroimpulsion. En effet, en raison de leur mouvement d'oscillation dans le potentiel de piégeage, les ions irradiés ne le sont que par une partie des 500 microimpulsions comprises dans une macroimpulsion lorsque l'amplitude de leur oscillation est plus grande que la taille du faisceau laser. Le jeu de paramètres permettant de décrire au mieux les résultats expérimentaux suggère que les ions $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ sont irradiés par $n_{\mu} = 319$ microimpulsions, en moyenne. À un nombre d'onde de $1\,454\text{ cm}^{-1}$, les ions sont donc irradiés

par environ une demi-macroimpulsion lorsque le laser est peu focalisé, comme c'était le cas lors de la campagne d'expériences de spectroscopie IRMPD où l'ion $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ a été étudié. La figure 6.7 représente la variation de l'efficacité de dissociation en fonction de la puissance laser pour des valeurs de n_μ allant de 213 à 426, soit une plage de $\pm 40\%$ autour de la valeur optimale.

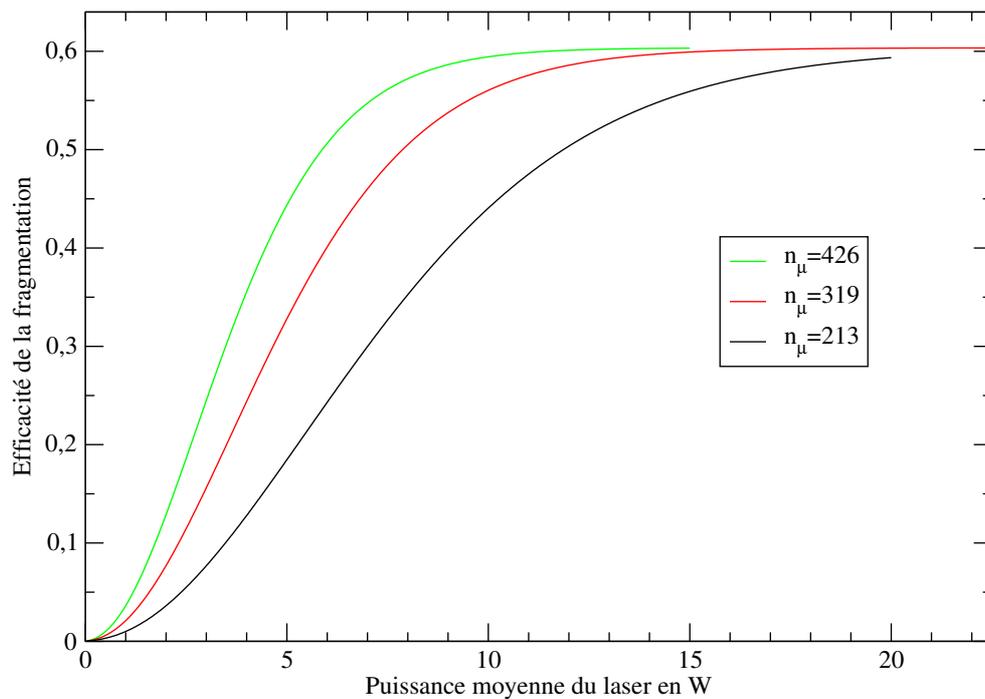


FIG. 6.7: Évolution de l'efficacité de fragmentation en fonction de la puissance du laser pour trois valeurs du nombre n_μ de microimpulsions vues en moyenne par les ions irradiés 426 (vert), 319 (rouge) et 213 (noir).

On constate que l'efficacité de fragmentation à saturation E_{sat} n'est pas affectée par le nombre n_μ de microimpulsions vues. En revanche, P_{seuil} et P_{sat} sont affectés et varient tous les deux en $1/n_\mu$. On peut interpréter ces évolutions dans le cadre de notre modèle de la même manière que dans le cas de l'influence de l'intensité de la bande. On rappelle que d'après l'équation 6.2 la variation de l'énergie moyenne durant une microimpulsion est :

$$\Delta \langle E \rangle \simeq \tau \mathcal{F} \sigma \int_0^{E_{\text{diss}}} N(E) dE$$

Cette variation d'énergie moyenne de l'ion est identique pour chaque macroimpulsion. Ainsi, au sein d'une macroimpulsion, la variation d'énergie interne est proportionnelle au nombre de microimpulsions. C'est pourquoi la puissance laser de seuil P_{seuil} est inversement proportionnelle au nombre de microimpulsions.

6.6.3 Diamètre du laser

Expérimentalement, on ne peut pas modifier uniquement la proportion d'ions irradiés ou le nombre de microimpulsions vues par les ions. Ces deux paramètres varient simultanément, car on ne peut jouer que sur la taille du laser au centre de la cellule en faisant varier la distance entre le point de focalisation et le centre de la cellule. Si l'on double le diamètre du laser, on peut ainsi estimer que l'on quadruple la proportion d'ions irradiés et que l'on double le nombre de microimpulsions vues par les ions irradiés. Cependant, il faut garder en mémoire que l'on divise simultanément par quatre la fluence du laser. On a donc deux phénomènes qui se compensent. On représente sur la figure 6.8 l'évolution de l'efficacité de dissociation en fonction de la puissance laser pour différentes distances entre le centre de la cellule et le point de focalisation.

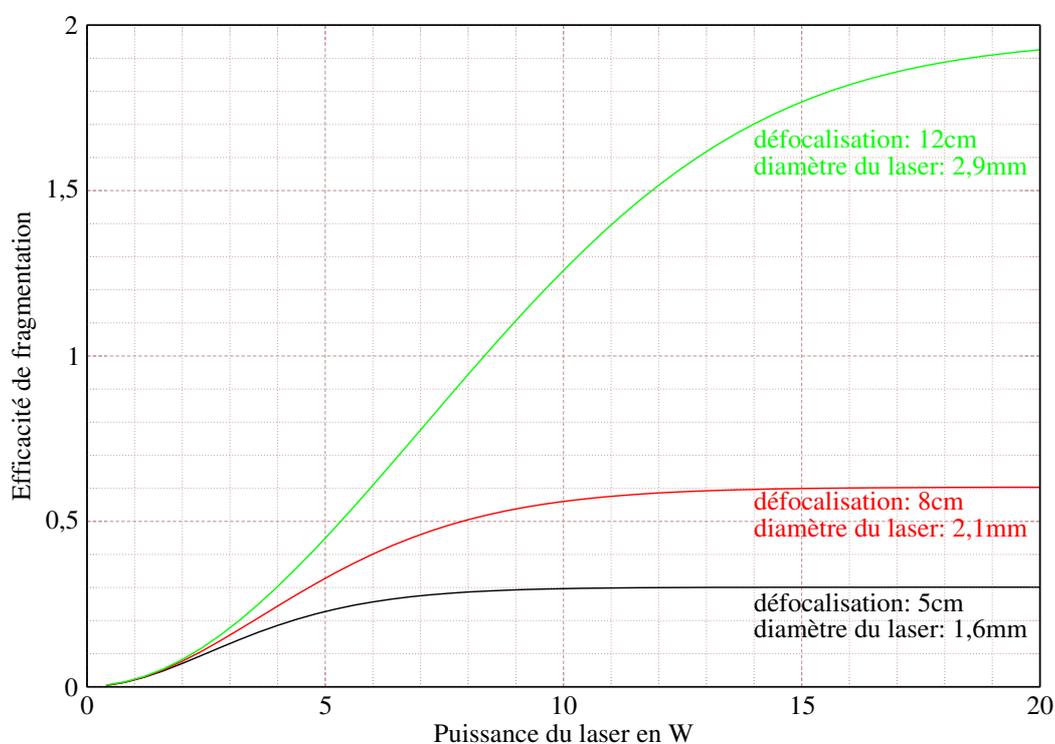


FIG. 6.8: Efficacité de la fragmentation en fonction de la puissance laser pour trois distances du centre de la cellule au point de focalisation du laser : 12 cm (en vert) , 8 cm (en rouge) et 5 cm (en noir).

On considère des conditions de focalisation différentes, dans la gamme de conditions expérimentales utilisées au cours des différentes campagnes de mesures, correspondant à des distances de 5,3 cm, 8 cm et 12 cm entre le centre de la cellule et le point de focalisation. Au nombre d'onde utilisé dans cette étude ($1\,454\text{ cm}^{-1}$), ces distances conduisent aux valeurs suivantes pour la surface du faisceau au centre de la cellule, pour la proportion d'ions irradiés et pour le nombre n_{μ} de microimpulsions vues par un ion.

| Distance au point focal (mm) | Surface du faisceau (mm ²) | p (%) | n_{μ} |
|------------------------------|--|-------|-----------|
| 53 | 1,94 | 26 | 242 |
| 80 | 3,40 | 45 | 319 |
| 120 | 6,45 | 86 | 439 |

L'examen de la figure 6.8 suggère que, lorsque la puissance laser augmente jusqu'à P_{sat} , le diamètre du faisceau laser a une très forte influence. Lorsqu'on augmente la distance entre le centre de la cellule et le point de focalisation du laser, il faut des puissances laser supérieures pour atteindre la saturation, mais l'efficacité de dissociation maximale augmente beaucoup car la proportion p d'ions irradiés augmente. Globalement, plus le faisceau laser est large, plus on augmente l'efficacité de fragmentation, à condition que le faisceau laser ne devienne pas plus large que le nuage d'ions.

En pratique, le laser à électrons libres CLIO ne peut pas dépasser une puissance moyenne de 1 W. Dans le cas d'une bande d'absorption d'intensité 40 km/mol, on est très loin des puissances laser permettant d'atteindre la saturation. On représente sur la figure 6.9 la variation de l'efficacité de la fragmentation dans l'intervalle des puissances accessibles au laser. On constate que, dans cette gamme de puissances laser, l'efficacité de dissociation dépend très peu des conditions de focalisation. Expérimentalement, il a également été souvent constaté que l'efficacité de dissociation dépendait peu de cette distance. Dans le cas d'une bande intense, de l'ordre de 400 km/mol, la situation serait très différente : avec une puissance laser de 1 W, l'efficacité de dissociation varierait de plus d'un facteur deux pour la même variation des conditions de focalisation.

Il est à noter que, quelle que soit l'intensité de la transition, l'augmentation de la taille du faisceau laser à puissance constante conduit à un accroissement de l'efficacité de dissociation. Cependant, cette propriété n'est pas forcément vérifiée en pratique. Le désaccord apparent peut être dû aux hypothèses simplificatrices de notre modèle, pour lequel on considère en particulier que tous les ions oscillent avec une même amplitude dans le potentiel de piégeage, alors que l'on a probablement une distribution d'amplitudes d'oscillation suivant le mouvement de piégeage dans le champ électrostatique. On a sans doute une distribution gaussienne de l'amplitude d'oscillation, et donc une forte proportion d'ions au centre de la cellule. Ainsi, notre modèle a tendance à exagérer la baisse de la proportion d'ions irradiés p et du nombre de microimpulsions vues n_{μ} .

6.7 Énergie interne initiale des ions (température)

Comme nous l'avons vu précédemment, la température des ions est difficile à contrôler précisément. Cependant, comme nous l'avons indiqué page 123, on laisse toujours un temps suffisamment long avant l'irradiation afin que les ions se relaxent et on peut supposer que l'on a une distribution thermique des ions avant chaque macroimpulsion. On devrait avoir une température de l'ordre de 300 K mais, dans le cas où les ions sont formés par impact électronique, le filament pourrait élever la température des ions de l'ordre de 50 à 100 K selon la littérature. Pour un ion $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$, une élévation de la température de 300 K à 350 K fait passer son énergie la plus probable avant irradiation de 1 720 à 2 464 cm^{-1} , soit une augmentation de l'ordre de la moitié de l'énergie d'un photon. Afin de quantifier

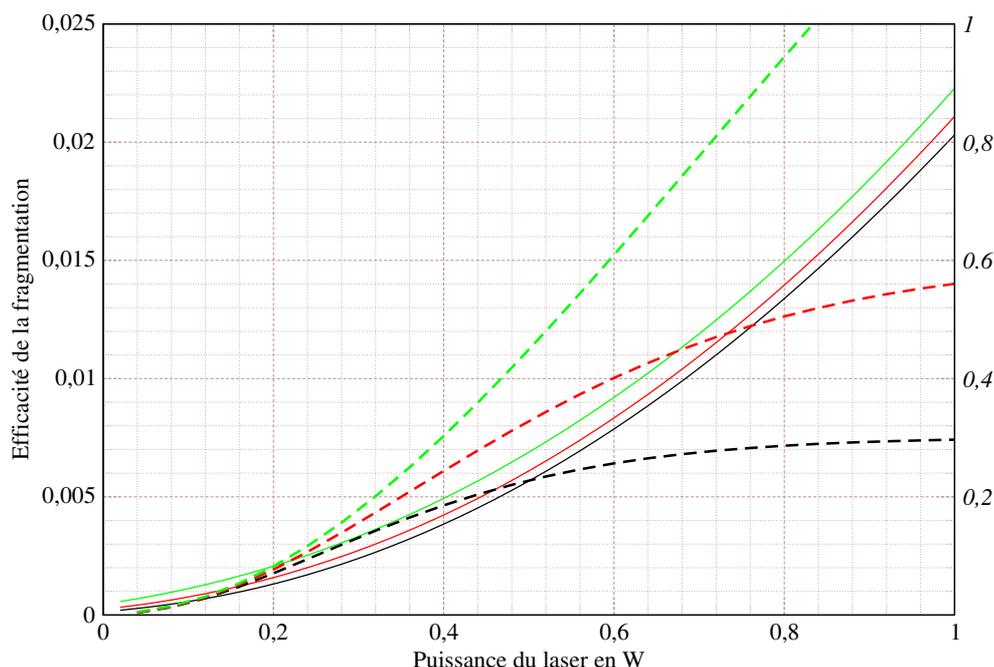


FIG. 6.9: Efficacité de la fragmentation en fonction de la puissance laser pour trois distances du centre de la cellule au point de focalisation du laser : 12 cm (en vert) , 8 cm (en rouge) et 5 cm (en noir). On représente en traits pleins les valeurs correspondant à une bande de 40 km/mol et avec des tirets celle correspondant à une bande de 400 km/mol.

l'influence de la température, on trace sur la figure 6.10 l'efficacité de dissociation en fonction de la puissance laser lorsque l'on fait varier T de plus ou moins 50 K.

Lorsque l'on augmente la température, l'énergie moyenne des ions avant irradiation augmente. Les ions ont donc besoin de moins d'énergie pour se fragmenter. Cela explique la baisse de P_{seuil} et P_{sat} lorsque la température des ions augmente (figure 6.10). Il n'y a pas d'expression analytique simple de la dépendance de ces deux paramètres en fonction de la température. Dans les conditions considérées ici, l'effet de l'énergie interne des ions devient sensible à partir de 200 K. Ainsi, pour des ions en équilibre avec leur environnement à température ambiante, l'effet de l'énergie initiale sur la dissociation ne peut pas être négligé. Pour des températures plus élevées, P_{sat} et P_{seuil} augmentent à peu près linéairement avec la température. Au-delà de 400 K, l'énergie interne des ions tend vers l'énergie de dissociation et les ions se fragmentent spontanément, même en l'absence d'irradiation par le laser.

Afin de mieux apprécier l'effet de la température sur l'efficacité de dissociation, on représente à droite de la figure 6.10 la variation de l'efficacité de fragmentation de l'ion $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ en fonction de la puissance laser dans la gamme des valeurs accessibles à CLIO pour différentes températures initiales. On constate qu'à 250 K la puissance de seuil est très importante pour une bande d'intensité 40 km/mol. Ce seuil est à peu près deux fois plus faible à 300 K. À 350 K, non seulement il n'y a plus de seuil, mais une partie des ions se fragmentent spontanément.

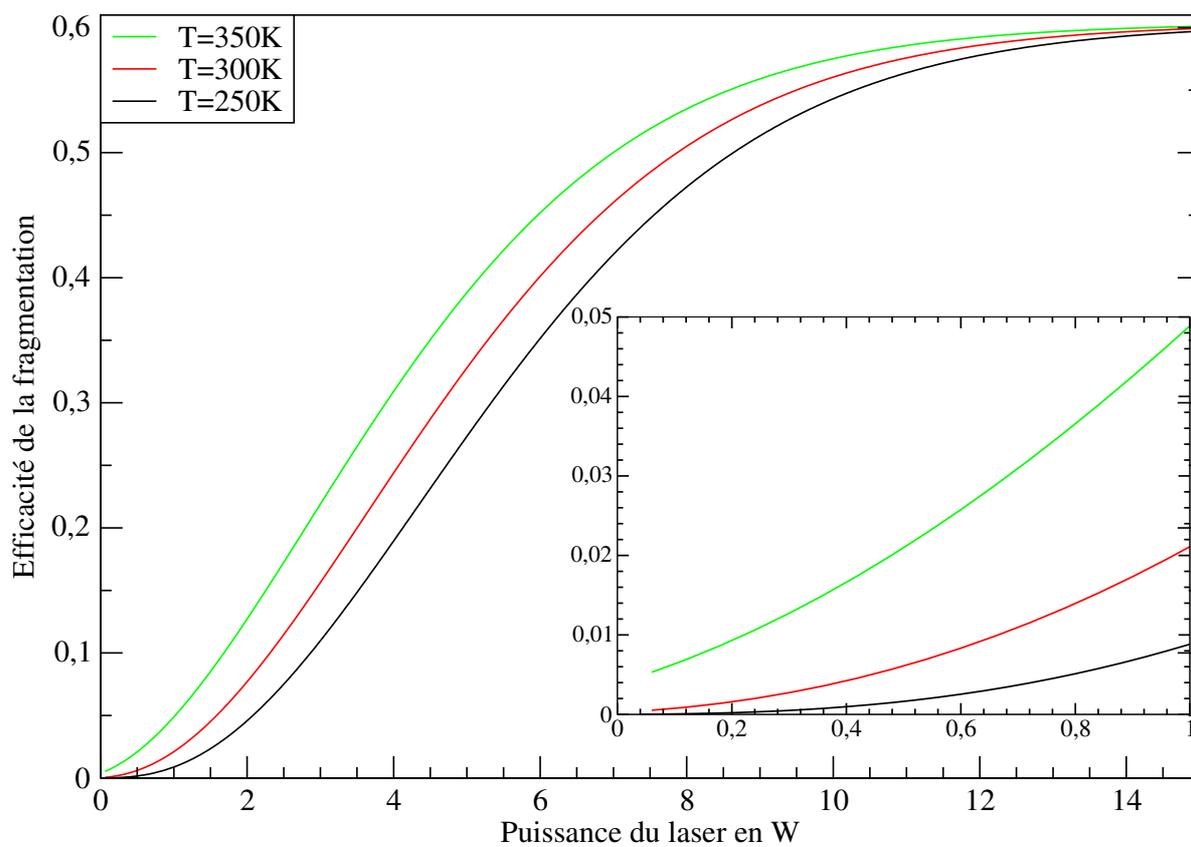


FIG. 6.10: Évolution de l'efficacité de fragmentation en fonction de la puissance du laser pour différentes valeurs de la température : 350 K (vert) , 300 K (rouge) et 250 K (noir)

Cet effet de la température pourrait être mis à profit pour augmenter la sensibilité de la spectroscopie IRMPD. Une façon simple d'augmenter la température des ions serait d'augmenter le courant de filament. Ceci pourrait notamment permettre de révéler des bandes d'absorption infrarouge associées à des sections efficaces faibles, bandes qui sont difficiles à observer. Une perspective plus intéressante encore serait d'utiliser cet effet de température pour étendre la gamme spectrale utilisable de la spectroscopie IRMPD. En effet, que l'on utilise une source IR-OPO ou le laser à électrons libres modifié afin de générer un rayonnement important dans la troisième harmonique[65], la puissance lumineuse dans la gamme $2000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ est environ dix fois plus faible que dans la gamme $500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$. Ainsi, l'effet de la température initiale des ions pourrait se révéler utile pour compenser partiellement la faible puissance de la source infrarouge dans la gamme $2000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

6.8 Bilan

Avec une durée d'irradiation correspondant à une macroimpulsion, un seul paramètre influe sur l'efficacité maximale de dissociation E_{sat} : la proportion d'ions irradiés. Tous les autres paramètres du modèle influent uniquement sur les puissances de seuil et de

saturation du laser. On regroupe dans la table 6.1 l'influence de ces différents paramètres sur les caractéristiques de la courbe de l'efficacité de dissociation en fonction de la puissance.

| Caractéristiques Paramètres | P_{seuil} | P_{sat} | E_{sat} | a |
|---|---------------------|-------------------|------------------|--------------------------|
| α (intensité de la bande d'absorption) | $1/\alpha$ | $1/\alpha$ | - | α |
| E_{diss} (énergie de dissociation) | E_{diss}^2 | E_{diss} | - | $E_{\text{diss}}^{-3/4}$ |
| T (température des ions) | \searrow | \searrow | - | \nearrow |
| p (proportions d'ions irradiés) | - | - | p | p |
| n_{μ} (nbre de microimpulsions vues par un ion) | $1/n_{\mu}$ | $1/n_{\mu}$ | - | n_{μ} |

TAB. 6.1: Influence des paramètres du modèle sur les caractéristiques de la courbe de l'efficacité de dissociation en fonction de la puissance du laser.

Il est important de noter que le nombre de microimpulsions n_{μ} , l'intensité de la bande α et la fluence \mathcal{F} ont des influences identiques sur l'efficacité de fragmentation. De plus, la température et l'énergie de dissociation influent elles aussi sur les puissances de seuil et de saturation. En définitive, pour un jeu de données expérimentales, il y a une infinité de jeux de paramètres permettant d'avoir un bon accord entre le modèle et l'expérience. Cependant, on connaît de bons ordres de grandeur de la plupart des paramètres, en dehors du recouvrement entre le laser et le nuage d'ions.

Quand on irradie les ions durant plusieurs macroimpulsions, on a deux effets qui s'ajoutent. D'une part, l'efficacité de fragmentation est à peu proportionnelle à la durée d'irradiation (cette relation est exacte dans le cas où les ions sont en équilibre thermique avec leur environnement avant chaque macroimpulsion). D'autre part, lorsqu'il y a accumulation d'énergie entre macroimpulsions, on observe une diminution de la puissance laser de seuil.

Chapitre 7

Modélisation des spectres expérimentaux

Sommaire

| | | |
|-----|---|-----|
| 7.1 | Introduction | 161 |
| 7.2 | Étude des ions $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ et $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ | 162 |
| 7.3 | Modélisation d'une autre campagne de mesures | 170 |
| 7.4 | Étude d'un dimère de l'alanine | 178 |
| 7.5 | Conclusion | 183 |

7.1 Introduction

Depuis les premières expériences de dissociations multiphotoniques dans MICRA, de nombreux ions ont été étudiés. On cherche à appliquer notre modèle à certains de ces ions. Les questions que l'on se pose sont multiples. Peut-on trouver un jeu de paramètres unique associé aux conditions de focalisation (surface du laser, proportion d'ions irradiés durant une macroimpulsion et nombre de microimpulsions vues par les ions irradiés) qui permette d'ajuster le modèle à l'ensemble des données expérimentales disponibles ? Le jeu de paramètres associé aux conditions de focalisation ajusté sur un ion est-il transférable à un autre ion ? Comment ces paramètres varient-ils quand on change la distance entre le point de focalisation du laser et le centre de la cellule ?

L'utilisation de notre modèle permet d'aller au-delà de la simple simulation, et nous verrons en particulier qu'il permet de révéler certains phénomènes de saturation, difficiles à identifier.

Pour répondre à ces questions, nous nous intéressons successivement à trois campagnes de mesures. La première a porté sur les ions $\text{MnBz}(\text{CO})_n^+$ et s'est faite en plaçant le point de focalisation assez loin du centre de la cellule, donc avec un faisceau laser large. La seconde campagne de mesures a porté sur trois ions différents $\text{Fe}(\text{DME})_2^+$, FeOOCMe^+ et PhSiH_4^+ . Toutes les expériences dans cette série de mesures ont été réalisées avec un point de focalisation du laser situé au centre de la cellule. Enfin, une série de mesures a été

effectuée sur un dimère de l'alanine, d'abord avec un faisceau laser focalisé au centre de la cellule puis sans focalisation du faisceau laser.

7.2 Étude des ions $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ et $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$

7.2.1 Introduction

a) Bandes d'absorption étudiées

Les complexes organométalliques $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ et $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ ont été étudiés par spectroscopie IRMPD. Les spectres correspondants sont donnés sur la figure 7.1. L'intérêt pour la modélisation est lié au fait que ces deux complexes présentent le même type de bandes d'absorption, mais des énergies de dissociation très différentes. Ainsi, l'apport d'énergie interne pour ces deux ions s'effectue *via* le même type de photons infrarouges, mais il en faut beaucoup plus pour l'ion $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ que pour l'ion $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$. Nous nous proposons dans ce qui suit de modéliser l'ensemble des résultats expérimentaux avec un seul et unique jeu de paramètres. Plus précisément, la proportion d'ions irradiés et le nombre de microimpulsions vues par les ions sont ajustés en fonction des données expérimentales, notamment les conditions de focalisation, puis utilisés pour simuler les efficacités de fragmentation mesurées pour les deux ions.

7.2

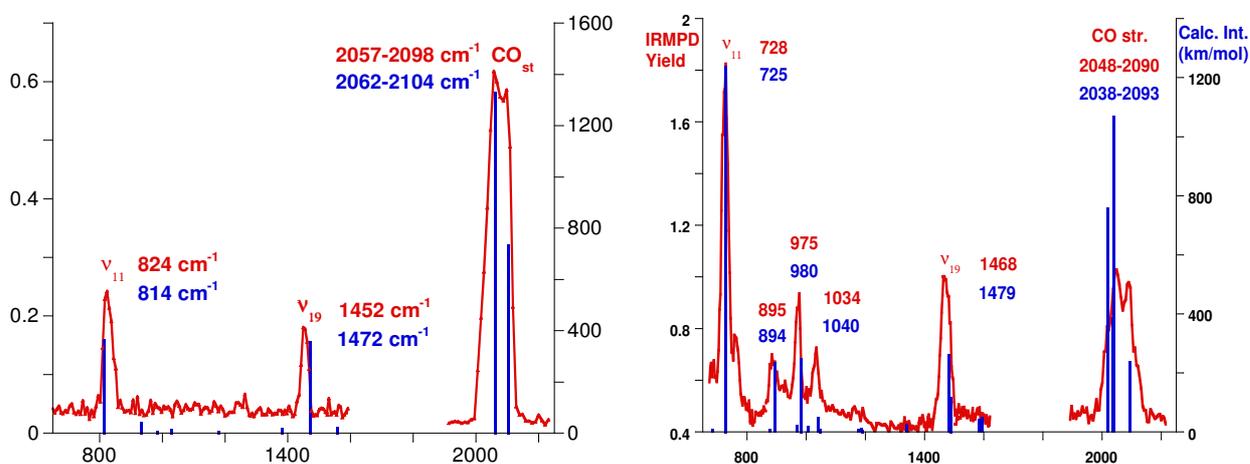


FIG. 7.1: Efficacité de fragmentation en fonction du nombre d'onde $\tilde{\nu}$ pour $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ (à gauche) et $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ (à droite). On représente en rouge le spectre expérimental et en bleu le spectre théorique d'absorption issu d'un calcul harmonique au niveau B3LYP.

La bande d'absorption la plus intense est associée aux modes d'élongation des carbonyles. Il s'agit en fait d'une superposition de bandes infrarouges des carbonyles qui sont

toutes positionnées autour de $2\,062\text{ cm}^{-1}$ d'après le calcul *ab initio* au niveau B3LYP effectué dans l'hypothèse harmonique. L'intensité calculée de cette bande pour chaque complexe est de l'ordre de $1\,300\text{ km/mol}$. La section efficace infrarouge autour de $2\,000\text{ cm}^{-1}$ est donc particulièrement forte. Le spectre dans cette zone doit être enregistré en atténuant le laser et en irradiant les ions avec peu de macroimpulsions. Trois macroimpulsions ont été utilisées pour les données représentées sur la figure 7.1. Les autres bandes d'absorption infrarouge sont associées à des vibrations du benzène, et l'on a notamment deux bandes caractéristiques du mode de coordination avec le métal[73]. La bande ν_{11} , observée à 673 cm^{-1} dans le benzène libre, est d'autant plus décalée vers le bleu que la liaison $\text{Mn}^+ - \text{Bz}$ est forte. Le fort décalage vers le bleu observé pour $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ (153 cm^{-1}) par rapport à celui dans $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ (49 cm^{-1}) traduit le fait que la liaison Mn-Bz est beaucoup plus forte dans $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ que dans $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$. Le décalage vers le rouge de la bande ν_{19} , à $1\,486\text{ cm}^{-1}$ dans le benzène libre, est également un bon indicateur de la force de la coordination du benzène. Les résultats obtenus vont dans le même sens que pour la bande ν_{11} , puisque la bande ν_{19} est observée à $1\,454\text{ cm}^{-1}$ pour $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ et à $1\,485\text{ cm}^{-1}$ pour $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$, donc très peu décalée par rapport à sa position dans le benzène libre.

La force de la liaison Mn-Bz peut facilement s'interpréter par un décompte d'électrons. Chaque ligand CO étant un donneur à deux électrons et le cation manganèse présentant six électrons de valence, le benzène adopte une coordination η^6 dans $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ et contribue donc ainsi pour six électrons supplémentaires à ce complexe, de manière à ce que l'on ait un complexe à 18 électrons. L'addition d'un ligand CO à $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ conduit à $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$, formellement à 20 électrons si le benzène maintient sa coordination η^6 . Les calculs *ab initio* montrent que cette structure n'est pas un minimum, et que la structure la plus favorable pour $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ correspond à celle où le benzène adopte une coordination η^4 , ce qui permet à Mn^+ d'être formellement entouré de 18 électrons.

b) Modes de dissociation des complexes

Lorsque le laser est en résonance avec un mode de vibration actif en IR, les deux complexes $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ et $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ se dissocient, la voie de dissociation observée correspondant à la perte d'un ligand carbonyle. Les énergies de dissociation que nous avons calculées pour ces deux complexes sont en désaccord avec celles de la littérature[74], qui suggèrent que le carbonyle est plus faiblement lié dans $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ (50 kJ/mol) que dans $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ (88 kJ/mol). Notre estimation de l'énergie de liaison $\text{OC} - \text{MnBz}(\text{CO})_2^+$ est de 117 kJ/mol , bien supérieure à celle de $\text{OC} - \text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ qui, au niveau B3LYP/6-311++G(dp), n'est quasiment pas lié par rapport à $\text{OC} - \text{MnBz}(\text{CO})_2^+$. Nos valeurs nous semblent plus raisonnables dans la mesure où la perte d'un CO à partir de $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ conduit au complexe stable $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ par simple changement de coordination du benzène ($\eta^6 \rightarrow \eta^4$). Au contraire, la perte d'un carbonyle à partir de $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ conduit à un complexe insaturé $\text{MnBz}(\text{CO})_2^+$. Nos énergies de dissociation sont surtout cohérentes avec les observations expérimentales : dans des conditions expérimentales similaires, le rendement de dissociation IRMPD observé dans le cas de $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ est bien plus grand que dans le cas de $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$, suggérant que le nombre de photons nécessaires pour dissocier

est supérieur dans le deuxième cas. Dans le premier cas, on observe même un processus de fragmentation en l'absence du faisceau laser.

En résumé, l'intérêt de ces deux systèmes pour la modélisation est lié au fait que les deux complexes présentent des énergies de dissociation très différentes. Le complexe $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ peut probablement être fragmenté avec un seul photon infrarouge, alors qu'un processus multiphotonique est nécessaire pour fragmenter $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$. Qui plus est, ces deux complexes présentent des bandes infrarouges d'absorption du même type. Celles-ci présentent des intensités relatives qui varient de pratiquement deux ordres de grandeur pour chacun des deux complexes. La variation de l'efficacité de dissociation IRMPD en fonction de la puissance laser mais aussi en fonction du temps d'irradiation a été mesurée pour les trois bandes (ν_{11} , ν_{19} et ν_{CO}) dans le cas de $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$, et une supplémentaire dans le cas de $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$. Cette dernière bande à 962 cm^{-1} est caractéristique de la coordination η^4 du benzène dans l'ion $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$. Dans ce qui suit, nous nous attachons à modéliser le comportement de l'efficacité IRMPD associé à ces bandes soit en fonction du temps d'irradiation soit en fonction de la puissance laser.

7.2.2 Effets d'accumulation entre deux macroimpulsions

a) Résultats expérimentaux

Les sections efficaces infrarouges associées aux trois bandes ν_{11} , ν_{19} et ν_{CO} sont très différentes et les conditions expérimentales concernant le temps d'irradiation et la puissance laser ont été ajustées en conséquence. Une possibilité pour tenir compte de ces temps d'irradiation différents serait de présenter les résultats de notre modèle en exprimant l'efficacité de dissociation associée à une macroimpulsion, que l'on compare aux efficacités mesurées divisées par le nombre de macroimpulsions utilisées expérimentalement. Ce procédé est justifié lorsque l'efficacité IRMPD varie quasiment linéairement avec le temps d'irradiation, comme dans le cas des ions $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$. En effet, comme on peut le voir à la gauche de la figure 7.2, dans le cas de $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$, l'efficacité de fragmentation varie linéairement avec le nombre de macroimpulsions. En revanche, l'efficacité IRMPD associée à $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ en fonction du temps d'irradiation, à droite de la figure 7.2, montre que de forts écarts à la linéarité peuvent être observés. Ceci est particulièrement évident pour les bandes à $1\,454\text{ cm}^{-1}$ et surtout 826 cm^{-1} .

Il n'est peut-être pas surprenant d'observer ce phénomène pour $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ plutôt que pour $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$. En effet, du fait d'une énergie de dissociation plus importante pour $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$, des effets d'accumulation d'énergie interne entre macroimpulsions pourraient avoir lieu. Les conditions de focalisation sont également favorables aux effets d'accumulation puisque l'on a un laser peu focalisé et donc une fluence modérée. Ainsi, au bout de quelques macroimpulsions, les ions pourraient avoir absorbé quelques photons mais pas suffisamment pour induire une fragmentation. Aux temps plus longs, on aurait au contraire des ions plus chauds, qui n'auraient pas eu le temps de revenir à l'équilibre radiatif entre deux macroimpulsions. Cela pourrait expliquer que le rapport entre l'efficacité de dissocia-

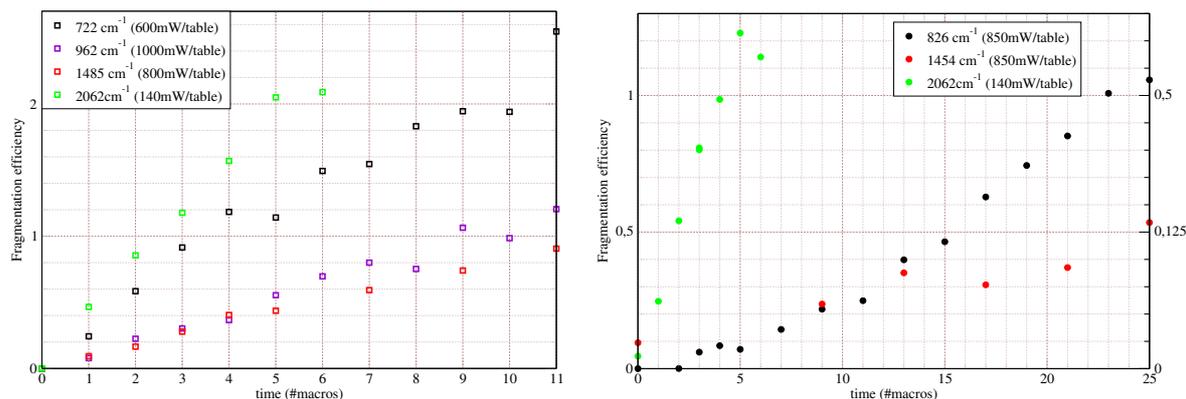


FIG. 7.2: Efficacité de fragmentation expérimentale en fonction du temps d'irradiation pour $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ (à droite) et $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ (à gauche). Pour chacune des bandes, la puissance laser est différente du fait des contraintes expérimentales.

tion et le temps d'irradiation augmente avec le nombre de macroimpulsions, notamment pour les deux bandes de vibration du benzène (826 et 1454 cm^{-1}).

En conclusion, un modèle de macroimpulsions indépendantes, c'est-à-dire avec un nuage d'ions en équilibre thermique avec son environnement avant chaque macroimpulsion n'est pas adapté pour l'ion $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$. On utilise donc une modélisation intégrant le refroidissement radiatif et les effets d'accumulation éventuels. La relaxation radiative entre deux macroimpulsions est entièrement déterminée par les sections efficaces des différents modes de vibration issus du calcul *ab initio* (cf page 129).

b) Démarche pour la simulation numérique

Les ions $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ et $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ ont été étudiés dans les mêmes conditions expérimentales. Ces ions ayant des masses molaires voisines, on peut considérer que le recouvrement entre le laser et le faisceau d'ions est similaire dans les deux cas. Il est ainsi légitime d'utiliser les mêmes paramètres associés à l'irradiation pour les deux ions, c'est-à-dire la même évolution de la surface laser et de son recouvrement avec le nuage d'ions en fonction du nombre d'onde des photons infrarouges. Seuls varient les paramètres associés à l'ion, à savoir les sections efficaces infrarouges issues du calcul *ab initio* et l'énergie de dissociation que l'on ajuste afin de modéliser au mieux les données expérimentales relatives à $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$. On considère qu'en moyenne les bandes d'absorption ont une largeur à mi-hauteur (fwhm) de 50 cm^{-1} . Dans le cas des bandes doublement dégénérées, on a traité explicitement les phénomènes à «deux photons». Néanmoins ce traitement explicite ne change pas significativement les résultats.

Toutes les puissances laser ont été mesurées sur la table optique, juste avant l'entrée dans le spectromètre de masse. On considère donc que la puissance laser au sein de MI-

CRA est 33% plus faible que celle mesurée, ceci afin de prendre en compte la mauvaise transmission de la fenêtre optique de MICRA.

Les ajustements entre le modèle et les résultats expérimentaux sont toujours effectués à partir des études de l'efficacité de fragmentation en fonction de la puissance laser. En effet, cette étude permet souvent d'avoir une idée de l'efficacité de fragmentation à saturation, ce qui donne directement la proportion d'ions irradiés. De plus, lors des études en fonction du temps d'irradiation, des fluctuations de la puissance du laser augmentent l'incertitude sur les mesures. Pour effectuer l'ajustement, on s'appuie principalement sur la bande ν_{CO} . En effet, c'est la seule bande pour laquelle les données expérimentales vont jusqu'à une puissance laser suffisante pour observer le début de la saturation.

c) Efficacité de fragmentation en fonction du temps

*) Complexe fortement lié : $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, l'ajustement de l'énergie de liaison est corrélé à celui de la température des ions. Néanmoins, nous avons aussi discuté le fait que la gamme de températures «raisonnables» dépende du mode de formation des ions. Dans le cas présent, les ions primaires sont générés par impact électronique. Il est donc probable que la température des ions soit de l'ordre de 350 – 400 K, compte tenu du fait que le filament de tungstène utilisé à proximité de la cellule est en permanence parcouru par un courant fort. Si les ions $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ étaient à 300 K, la meilleure simulation des données expérimentales ne pourrait être obtenue qu'avec une énergie de dissociation de l'ordre de 6 000 cm^{-1} , soit nettement plus faible que la valeur *ab initio* de 9 800 cm^{-1} . En revanche, en prenant une température des ions de 400 K, on obtient une bonne simulation en ajustant l'énergie de dissociation à 8 000 cm^{-1} , c'est-à-dire dans une gamme beaucoup plus proche de la valeur estimée par le calcul. Une façon d'apprécier l'effet de la température est d'examiner l'énergie la plus probable en fonction de la température. L'énergie la plus probable avant irradiation pour l'ion $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ est de 1 720 cm^{-1} à 300 K, 2 464 cm^{-1} à 350 K et 3 228 cm^{-1} à 400 K. L'accroissement de la température détermine donc l'énergie de dissociation effective. Dans la suite des calculs sur les ions $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ et $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$, on considère que les ions sont à 400 K.

Le jeu de paramètres adopté pour $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ est un compromis pour minimiser l'écart global entre le modèle et les résultats expérimentaux. Les paramètres liés aux conditions d'irradiation utilisés pour modéliser l'ensemble des résultats obtenus sur $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ sont les suivants : pour un nombre d'onde de 2 000 cm^{-1} , on prend un faisceau laser de 2 mm de diamètre, correspondant à un recouvrement avec les ions de 36%. On considère, comme dans la section précédente, que les ions irradiés lors d'une macroimpulsion sont irradiés par 300 microimpulsions en moyenne. Ces paramètres correspondent à une distance de 8 cm entre le centre de la cellule et le point de focalisation du laser, ce qui est cohérent avec le fait que durant la campagne de mesure de $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ et $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$, le point de focalisation du laser était fortement décalé par rapport au centre de la cellule.

On compare les résultats de la modélisation à l'expérience dans le cas de l'étude de l'efficacité de dissociation en fonction de la durée d'irradiation. On représente cette com-

paraison sur la figure 7.3. On constate que l'efficacité de fragmentation donnée par la simulation est un peu trop faible pour les bandes à 826 cm^{-1} et $2\,062\text{ cm}^{-1}$. En revanche, l'évolution globale de l'efficacité de la dissociation en fonction de la durée d'irradiation est bien reproduite, notamment la non-linéarité associée au phénomène d'accumulation.

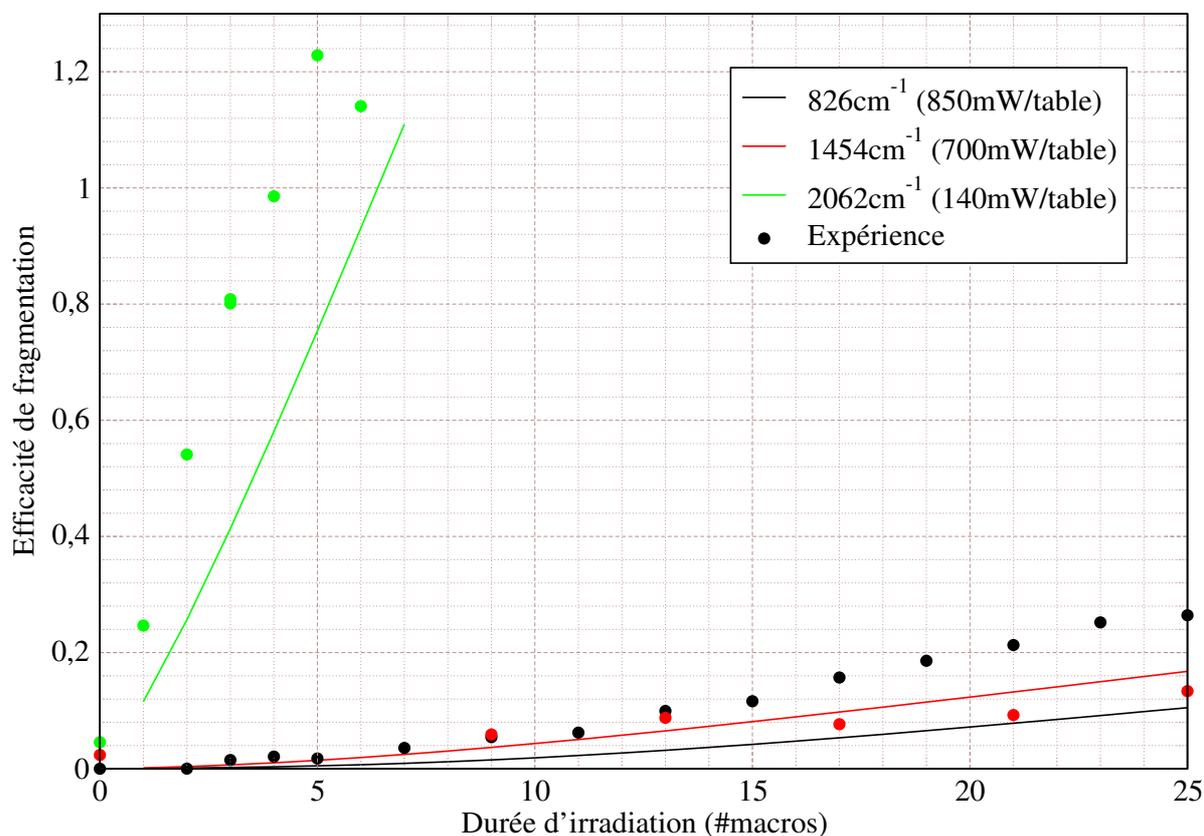


FIG. 7.3: Efficacité de fragmentation de $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ en fonction de la durée d'irradiation exprimée en nombre de macroimpulsions. On représente en noir la bande à 826 cm^{-1} en rouge la bande à $1\,454\text{ cm}^{-1}$ en vert la bande à $2\,062\text{ cm}^{-1}$. Les données expérimentales sont représentées avec des cercles pleins.

†) Complexe faiblement lié : $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$

Pour décrire l'évolution du recouvrement entre le faisceau laser et le nuage d'ions on garde les mêmes paramètres que dans le cas de $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$. On prend les sections efficaces issues du calcul *ab initio* et on ajuste la seule énergie de dissociation pour retrouver les résultats expérimentaux. On constate qu'il faut une énergie de dissociation de $4\,400\text{ cm}^{-1}$ pour l'ion $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ afin de minimiser l'écart entre la simulation et l'expérience.

On trace sur la figure 7.4 l'évolution du taux de fragmentation en fonction du nombre de macroimpulsions pour les quatre bandes d'absorption les plus intenses de l'ion $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$. On constate sur cette figure que l'accord entre la modélisation et les données expérimentales

est très correct. Que ce soit dans l'expérience ou dans le modèle, le rapport entre l'efficacité de fragmentation et le temps d'irradiation reste à peu près constant. En utilisant la puissance laser disponible au moment de l'étude de chaque bande, nos simulations permettent de reproduire les résultats expérimentaux, confirmant ainsi la cohérence de notre modèle. On retrouve en particulier le fait que l'évolution de l'efficacité IRMPD à 722 et 962 cm^{-1} est quasiment la même. La principale différence entre le modèle et le calcul *ab initio* est associée à la bande à 722 cm^{-1} . Lorsque le temps d'irradiation dépasse cinq macroimpulsions, le rapport entre l'efficacité de fragmentation et le nombre de macroimpulsions chute brutalement, ce que notre modèle ne sait pas reproduire.

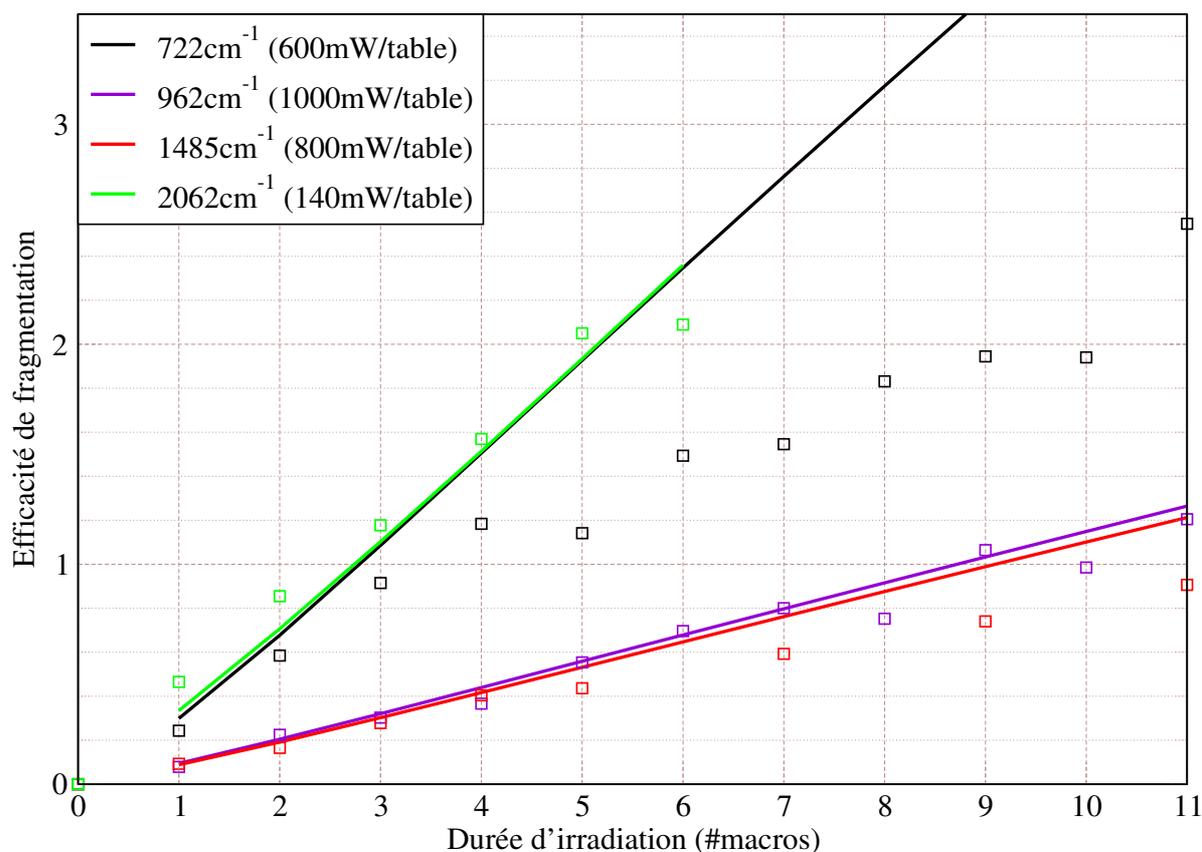


FIG. 7.4: Efficacité de fragmentation de $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ en fonction du nombre de macroimpulsions reçues (donc du temps d'irradiation des ions). On a tracé dans des couleurs différentes l'évolution relevée pour chacune des quatre bandes d'absorption observées. Pour chacune des bandes, la puissance du laser est différente, du fait des contraintes expérimentales. On représente en traits pleins les résultats de la modélisation. On place des carrés sur les mesures expérimentales.

d) Efficacité de dissociation en fonction de la puissance laser

*) Complexe fortement lié : $\text{MnBz}(\text{CO}_3)^+$

On s'intéresse maintenant à l'évolution de l'efficacité de fragmentation en fonction de la puissance du laser. On représente sur la figure 7.5 les résultats pour les trois bandes d'absorption infrarouge de l'ion $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$.

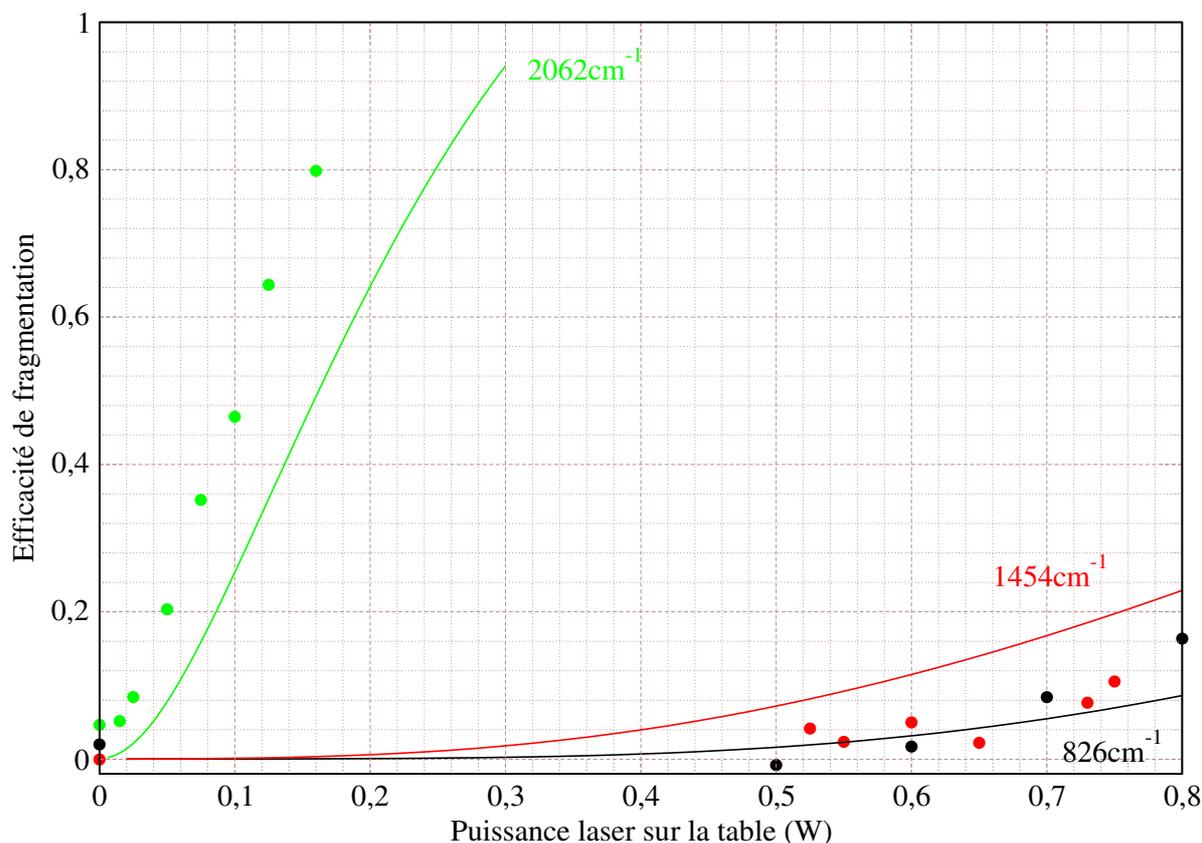


FIG. 7.5: Efficacité de fragmentation de $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ en fonction de la puissance laser. On représente en noir la bande à 826 cm^{-1} (irradiation durant 25 macroimpulsions), en rouge la bande à 1454 cm^{-1} (irradiation durant 25 macroimpulsions) et en vert la bande à 2062 cm^{-1} (irradiation durant 3 macroimpulsions).

On constate sur la figure 7.5 que la modélisation de la bande à 1454 cm^{-1} conduit à des efficacités de fragmentation calculées trop fortes, alors que c'est le contraire pour les deux autres bandes. Il est néanmoins possible que ces écarts soient liés à des erreurs dans l'évaluation des intensités par le calcul *ab initio*, ou à un écart entre les intensités sur le spectre IRMPD et le spectre à 1 photon.

†) Complexe faiblement lié : $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$

On représente sur la figure 7.6 l'évolution de l'efficacité de fragmentation en fonction de la puissance laser. On constate une assez bonne correspondance entre la modélisation et les données expérimentales. Néanmoins, la proportion d'ions irradiés utilisée dans les

simulations est probablement un peu trop faible. En effet, l'efficacité de fragmentation à saturation pour la bande à $2\,062\text{ cm}^{-1}$, qui est directement liée à cette proportion, est un peu trop basse.

En définitive, on a un jeu de paramètres unique qui nous permet de modéliser raisonnablement à la fois $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ et $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$. La correspondance entre les données expérimentales et le modèle est très bonne à l'exception de la bande à $1\,485\text{ cm}^{-1}$ de $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$. Comme expliqué précédemment, ceci peut être dû à une précision insuffisante des calculs *ab initio* pour l'évaluation de l'intensité associée à cette bande.

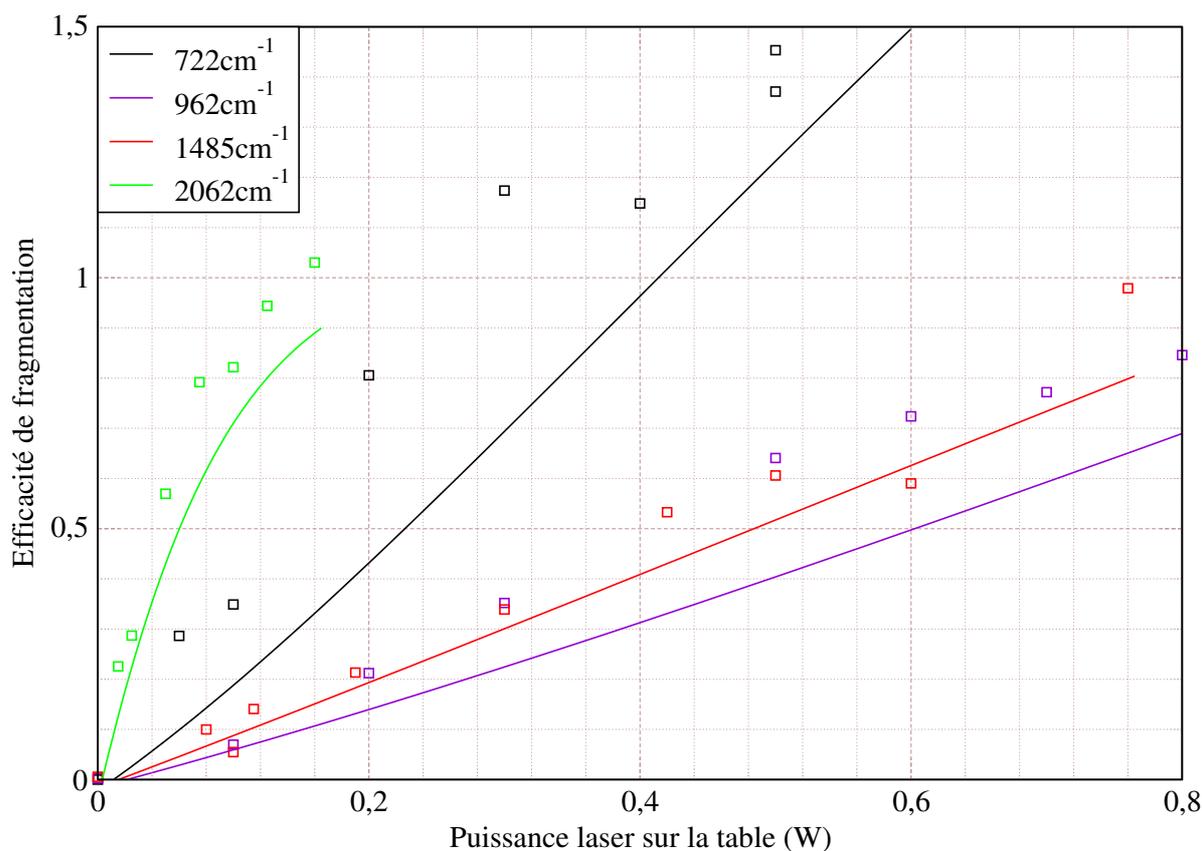


FIG. 7.6: Efficacité de fragmentation de $\text{MnBz}(\text{CO})_4^+$ en fonction de la puissance laser. On représente en noir la bande à 722 cm^{-1} (irradiation durant 5 macroimpulsions), en violet la bande à 962 cm^{-1} (irradiation durant 11 macroimpulsions), en rouge la bande à $1\,485\text{ cm}^{-1}$ (irradiation durant 11 macroimpulsions) et en vert la bande à $2\,062\text{ cm}^{-1}$ (irradiation durant 3 macroimpulsions).

7.3 Modélisation d'une autre campagne de mesures

Dans cette partie, on s'attache à modéliser les résultats obtenus pour d'autres ions, étudiés dans une série d'expériences réalisées dans des conditions différentes. En particulier,

on n'a pas la même distance entre le centre de la cellule et le point de focalisation. *A priori*, pour l'étude des différents systèmes considérés maintenant, le centre de la cellule était placé beaucoup plus près du point de focalisation que dans le cas des ions $\text{Mn}(\text{Bz})(\text{CO})_n^+$.

7.3.1 Cas de $\text{Fe}(\text{DME})_2^+$

Dans le cas de l'ion $\text{Fe}(\text{DME})_2^+$, le calcul au niveau B3LYP indique que l'on a essentiellement cinq bandes vibrationnelles entre 889 cm^{-1} et 1485 cm^{-1} avec des intensités associées variant de 25 à 220 km/mol . On représente sur la figure 7.7 le spectre d'absorption à un photon théorique et le spectre de photodissociation IRMPD expérimental.

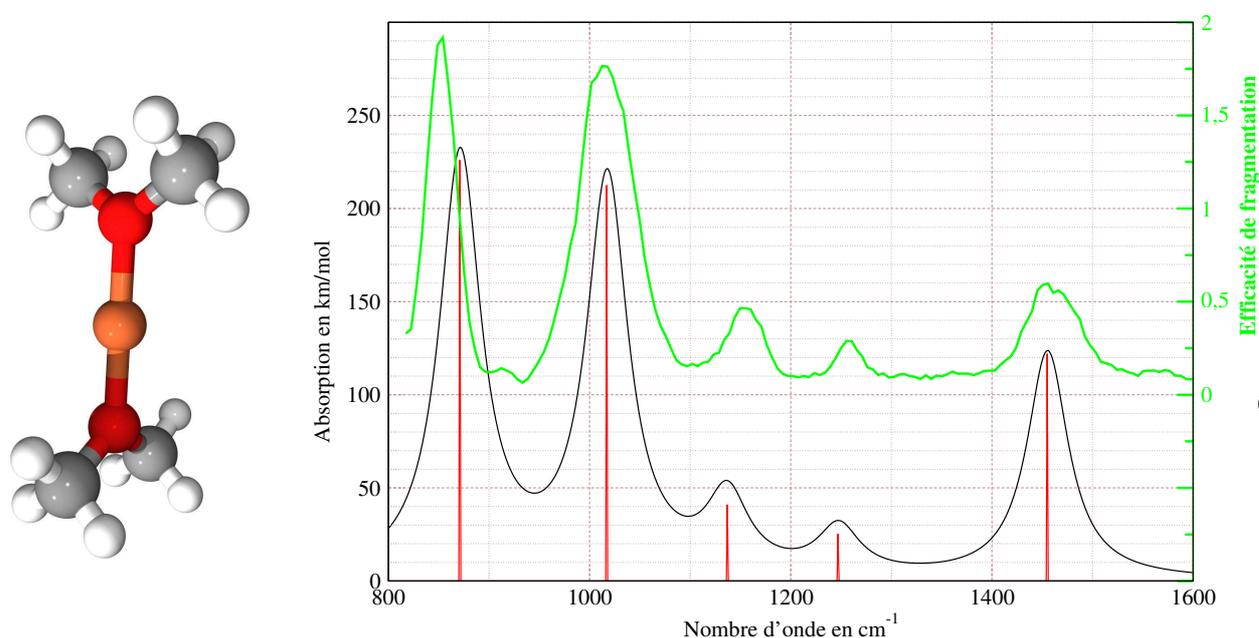


FIG. 7.7: Comparaison entre l'intensité d'absorption à un photon et l'efficacité de fragmentation en fonction du nombre d'onde. On représente en rouge l'intensité calculée des différentes bandes d'absorption de l'ion $\text{Fe}(\text{DME})_2^+$. On trace en noir le spectre d'absorption à 1 photon obtenu par convolution avec une lorentzienne de 40 cm^{-1} de largeur. Enfin, on représente en vert le spectre de fragmentation IRMPD.

De plus, les calculs de chimie quantique indiquent que l'on a deux voies de dissociation[75]. La première, qui correspond à la perte d'un radical CH_3 , ne présente pas de barrière d'activation et est endothermique d'environ $11\,000\text{ cm}^{-1}$. La seconde voie correspond à la perte d'une molécule de CH_4 . Elle est nettement plus favorable thermodynamiquement (endothermicité de $1\,200\text{ cm}^{-1}$) mais, comme elle implique un réarrangement du complexe *via* deux états de transition, elle est compétitive avec la première voie. En effet, la surface de potentiel associée à la perte d'une molécule de méthane présente deux barrières d'activation, dont la plus haute est aussi autour de $11\,000\text{ cm}^{-1}$.

Expérimentalement, on observe bien la présence des deux voies de dissociation en compétition. C'est la voie résultant de la perte d'une molécule de méthane qui est majoritairement observée, et le rapport de branchement entre les deux voies ne dépend que très peu de la puissance du laser et du mode de vibration sur lequel il est accordé. On peut en déduire que le phénomène d'IVR est plus court la durée séparant deux microimpulsions pour les ions d'énergie proche de l'énergie de dissociation E_{diss} . Cela suggère aussi que dès qu'un ion a accumulé une énergie très légèrement supérieure à E_{diss} , il se fragmente immédiatement.

Les expériences décrites ici ont été réalisées avec des durées d'irradiation de 25 macroimpulsions tout au long du spectre. Les spectres IRMPD complets dans la gamme $800 - 1\ 600\text{ cm}^{-1}$ ont été enregistrés pour trois puissances laser différentes en plaçant sur le trajet du faisceau des atténuateurs qui divisent à chaque fois l'intensité par trois.

Les paramètres du modèle ajustés sur $\text{MnBz}(\text{CO})_3^+$ sont totalement inadapés à la modélisation de $\text{Fe}(\text{DME})_2^+$: non seulement le système est très différent mais les conditions de focalisation sont aussi complètement modifiées. On peut considérer que pour les bandes à 889 cm^{-1} et 1038 cm^{-1} , on est proche de la saturation quand on a une puissance laser de $0,7\text{ W}$. En effet, on constate que l'efficacité de dissociation n'a été multipliée que par 1,8 par rapport aux mesures faites pour une puissance laser trois fois moindre. D'après l'équation 6.1 (page 146), pour avoir une efficacité maximale de dissociation de l'ordre de 1,7 avec 25 macroimpulsions, on doit avoir une proportion d'ions irradiés de l'ordre de 7% pour un nombre d'onde autour de $1\ 000\text{ cm}^{-1}$. Ce faible recouvrement est cohérent avec la position de la cellule, au point de focalisation du laser, utilisée au cours de cette série d'expérience. D'après les mesures du diamètre du laser effectuées à CLIO, ceci correspond à un diamètre du laser de l'ordre de $0,8\text{ mm}$ à $1\ 000\text{ cm}^{-1}$.

Les ions $\text{Fe}(\text{DME})_2^+$ résultent de la réaction d'ions primaires formés par impact électronique. Le filament utilisé pour produire les électrons, situé au voisinage de la cellule est chauffé en continu. Il contribue à élever la température de la cellule et à chauffer les ions par son rayonnement. On considère que les ions ont une température de 360 K . Les sections efficaces sont évaluées en prenant une largeur de bande (fwhm) de 40 cm^{-1} . En effet, à la température ambiante, la largeur des bandes d'absorption infrarouge du butène est autour de 40 cm^{-1} [56]. Le ligand butène a un nombre d'atome équivalent à celui du DME, et on peut donc supposer que la largeur de ses bandes d'absorption est du même ordre.

La meilleure modélisation de l'efficacité de fragmentation en fonction de la puissance laser correspond à une proportion d'ions irradiés p à $2\ 000\text{ cm}^{-1}$ de 1,5%, un nombre de microimpulsions vues durant une macroimpulsion n_u de 250 et une énergie de dissociation de $10\ 000\text{ cm}^{-1}$, en assez bon accord avec la valeur *ab initio* de $11\ 000\text{ cm}^{-1}$.

On représente les résultats du modèle décrivant l'efficacité de dissociation en fonction de la puissance laser pour chacune des cinq bandes d'absorption sur la figure 7.8. On constate que, même si l'efficacité calculée pour la bande à $1\ 038\text{ cm}^{-1}$ est un peu basse, l'accord entre le modèle et l'expérience reste globalement excellent.

Ces résultats sont intéressants car ils permettent de réinterpréter l'étude expérimentale de l'ion $\text{Fe}(\text{DME})_2^+$ [45]. Cet ion constituait le premier exemple où l'efficacité de dissociation IRMPD en fonction du nombre d'onde donné était à peu près proportionnelle au spectre

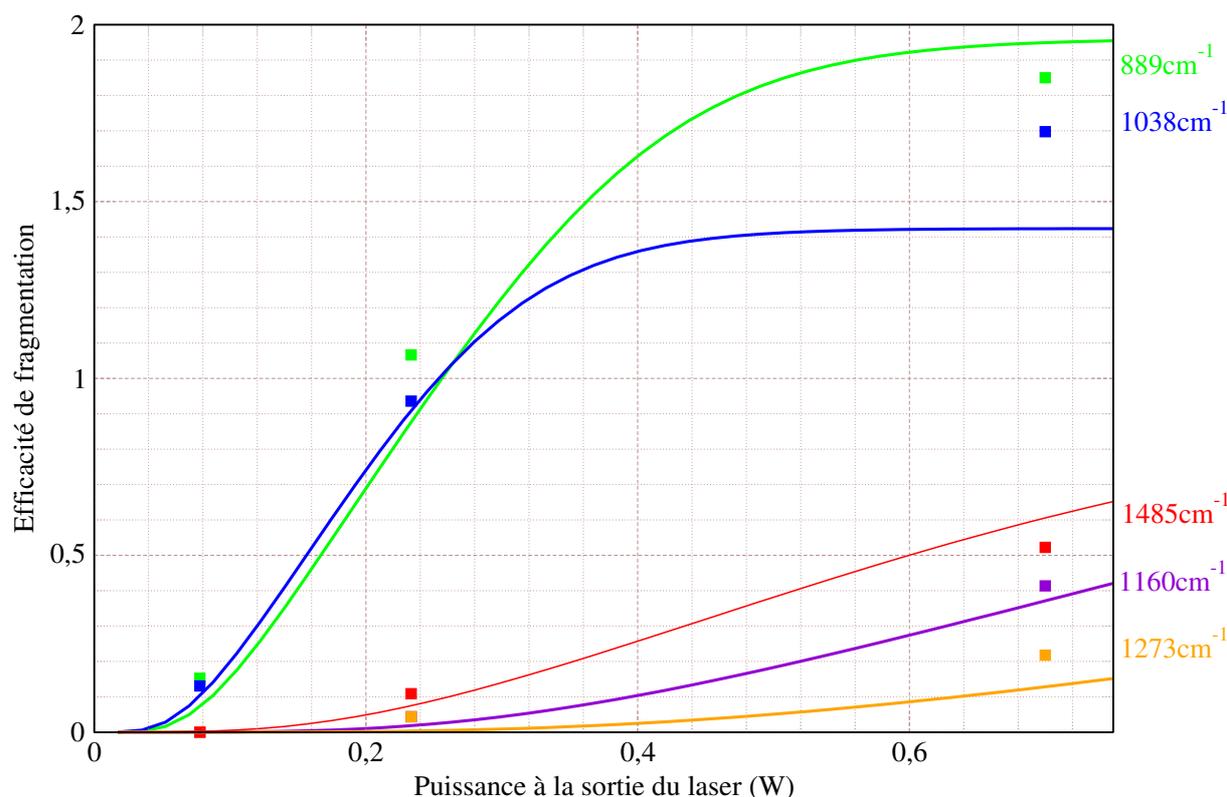


FIG. 7.8: Efficacité de la fragmentation de FeDME_2 en fonction de la puissance laser. On représente en traits pleins le modèle, et on place les points expérimentaux avec des carrés.

en absorption infrarouge. L'efficacité de dissociation a été mesurée pour plusieurs valeurs de la puissance du laser de CLIO : 0,7 W, 0,7/3 W et 0,7/9 W. Notre modélisation suggère non seulement que, à puissance laser maximale (0,7 W), on a saturation pour les bandes les plus intenses à 889 et 1 038 cm^{-1} , mais aussi qu'on est presque à saturation pour la bande à 1 485 cm^{-1} . En effet, du fait de l'évolution de la taille du faisceau laser en fonction du nombre d'onde, pour la bande à 1 485 cm^{-1} , l'efficacité de dissociation à saturation est (d'après nos simulations) à 0,69. Il semblerait ainsi que le bon accord entre le spectre IRMPD et le spectre d'absorption infrarouge calculé soit dû à des conditions expérimentales particulières.

Notre modèle suggère une autre interprétation du bon accord entre les intensités relatives d'absorption infrarouge et les efficacités de dissociation IRMPD. Si on s'intéresse à la pente a de l'efficacité de dissociation en fonction de la puissance laser au niveau du point d'inflexion, on constate qu'elle est à peu près proportionnelle à l'intensité α de la bande (tableau 7.1). Dans la zone de puissance laser comprise entre P_{seuil} et P_{sat} , on peut effectuer un développement au premier ordre de l'efficacité de dissociation E en fonction de la puissance laser P : $E = (P - P_{\text{seuil}})a$. Si on rajoute l'hypothèse supplémentaire selon laquelle P_{seuil} est négligeable devant P , on trouve que l'efficacité de dissociation est proportionnelle

à la pente a . De plus, on constate que le rapport entre la pente et l'intensité de la bande a/α reste relativement constant, bien qu'il diminue légèrement avec le nombre d'onde de la bande considérée. Ainsi, quand les approximations précédentes sont vérifiées, l'efficacité de fragmentation est proportionnelle à l'intensité de la bande infrarouge. La diminution du rapport a/α quand le nombre d'onde augmente peut s'expliquer par l'évolution de la taille du faisceau en fonction du nombre d'onde. En effet, quand on augmente le nombre d'onde, on diminue la largeur du faisceau. Or on a montré (cf page 156) que, lorsque l'on diminue le diamètre du laser, on diminue l'efficacité de dissociation.

| Nombre d'onde $\tilde{\nu}$ | Pente au point d'inflexion a | Intensité de la bande α | a/α |
|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------|
| 889 | 10 | 226 | $4,4 \cdot 10^{-2}$ |
| 1 038 | 9,8 | 212 | $4,6 \cdot 10^{-2}$ |
| 1 160 | 1,7 | 41 | $4,2 \cdot 10^{-2}$ |
| 1 273 | 0,97 | 25 | $3,9 \cdot 10^{-2}$ |
| 1 485 | 4,2 | 122 | $3,5 \cdot 10^{-2}$ |

TAB. 7.1: Évolutions comparées de la pente de l'efficacité de dissociation en fonction de la puissance laser au point d'inflexion et de l'intensité de la bande en km/mol.

7.3

Notre modèle nous permet aussi de bien reproduire les données expérimentales en fonction de la puissance laser, et notamment le fait que les bandes d'intensité faible à 1 160 et 1 273 cm^{-1} présentent des puissances de seuil assez importantes (cf figure 7.8). Expérimentalement, ces bandes ne sont quasiment pas observées pour une puissance laser de 0,7/3 W et disparaissent totalement pour une puissance laser de 0,7/9 W. Pour ces faibles puissances laser, l'hypothèse selon laquelle l'efficacité de dissociation est proportionnelle à la pente a n'est donc plus valide. Notre modèle permet ainsi d'interpréter le phénomène de seuil de fragmentation observé dans le cas de l'ion $\text{Fe}(\text{DME})_2^+$.

7.3.2 Cas de FeOOCMe^+

On s'intéresse maintenant au complexe FeOOCMe^+ entre le Fer et l'acétate représenté avec son spectre d'absorption à un photon sur la figure 7.9. Les expériences sur cet ion ont été effectuées afin d'étudier le mode de liaison entre le métal et les groupements carboxylates. La question est de savoir si l'acétate se comporte comme un ligand bidentate ou monodentate. Pour y répondre, on cherche à identifier un éventuel mode de vibration correspondant à la liaison carbonyle libre du ligand monodentate.

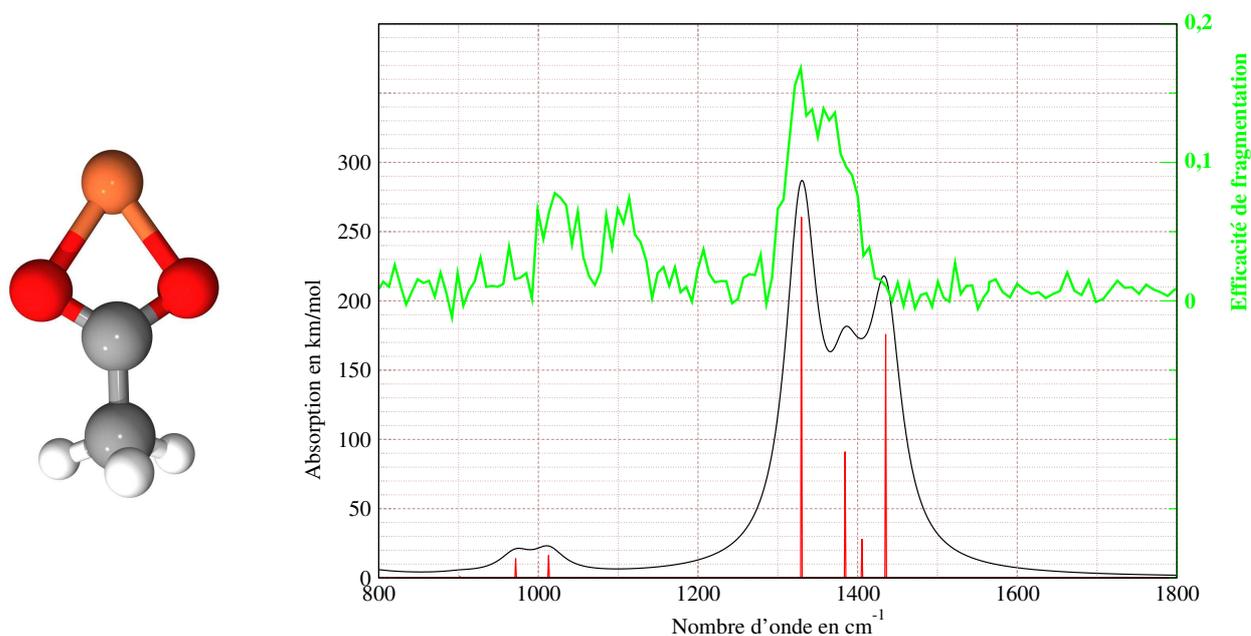


FIG. 7.9: Comparaison entre l'intensité d'absorption à un photon et l'efficacité de fragmentation en fonction du nombre d'onde de l'ion FeOOCMe^+ . On représente en rouge l'intensité calculée des différentes bandes d'absorption. On trace en noir le spectre d'absorption à 1 photon obtenu par convolution avec une lorentzienne de 40 cm^{-1} de largeur. Enfin, on représente en vert le spectre de fragmentation IRMPD.

Le seul minimum sur la surface de potentiel du complexe correspond à une coordination η^2 , soit à un acetate bidentate. Cette structure présente trois bandes à 1357 , 1413 et 1465 cm^{-1} très intenses (respectivement 261 , 91 et 176 km/mol). Il semblerait que cette structure soit celle observée expérimentalement puisque le spectre IRMPD présente une bande large centrée à 1370 cm^{-1} . Une autre bande est observée vers 700 cm^{-1} , en accord avec le calcul *ab initio* qui donne une bande peu intense (71 km/mol) à 710 cm^{-1} . En revanche, aucune bande n'a été observée au-delà de 1500 cm^{-1} , suggérant que l'ion FeOOCMe^+ ne présente pas de fonction carbonyle libre, et que l'acetate n'est donc pas simplement coordonné.

L'ion FeOOCMe^+ a été étudié dans des conditions expérimentales de focalisation semblables à celles utilisées pour l'étude de l'ion $\text{Fe}(\text{DME})_2^+$. Lors des études en fonction de la puissance laser, un polariseur a été placé sur le trajet du faisceau de manière à faire varier progressivement la puissance laser. L'inconvénient de ce dispositif est que le diamètre du polariseur ($1,8 \text{ cm}$) est inférieur à la largeur du faisceau avant focalisation, ce qui a des conséquences, comme on peut le voir plus loin. Les ions sont formés par une réaction d'échange de ligand entre $\text{Fe}(\text{CO})^+$ et l'acetate de methyle, suivie d'une fragmentation conduisant à la perte d'un groupe méthyle. On cherche à modéliser l'efficacité de fragmentation en fonction de la puissance laser pour la bande observée à 1357 cm^{-1} .

Les conditions expérimentales étant les mêmes que pour $\text{Fe}(\text{DME})_2^+$, on garde les mêmes paramètres associés à l'irradiation pour le modèle.

Après avoir essayé différentes valeurs de l'énergie de dissociation, on retient la valeur $E_{\text{diss}} = 13\,500\text{ cm}^{-1}$, qui permet de reproduire au mieux les résultats expérimentaux. On représente sur la figure 7.10 l'efficacité de fragmentation en fonction de la puissance laser pour la bande d'absorption considérée. On constate que la modélisation conduit à des efficacités de dissociation un peu trop importantes, surtout aux fortes puissances laser. Au nombre d'onde considéré, la largeur du faisceau laser conduit à une proportion d'ions irradiés de 3,2% lors d'une macroimpulsion. Pour mieux décrire l'évolution aux fortes puissances laser, dans la mesure où les résultats expérimentaux tendent vers une valeur de saturation, il faudrait faire passer cette proportion à 2,1%. Afin de retrouver la puissance laser de seuil, il faudrait alors prendre une énergie de dissociation à $11\,900\text{ cm}^{-1}$. Cette plus faible proportion d'ions irradiés peut s'expliquer par la présence de l'atténuateur variable qui joue aussi le rôle d'un diaphragme et diminue donc la proportion d'ions irradiés.

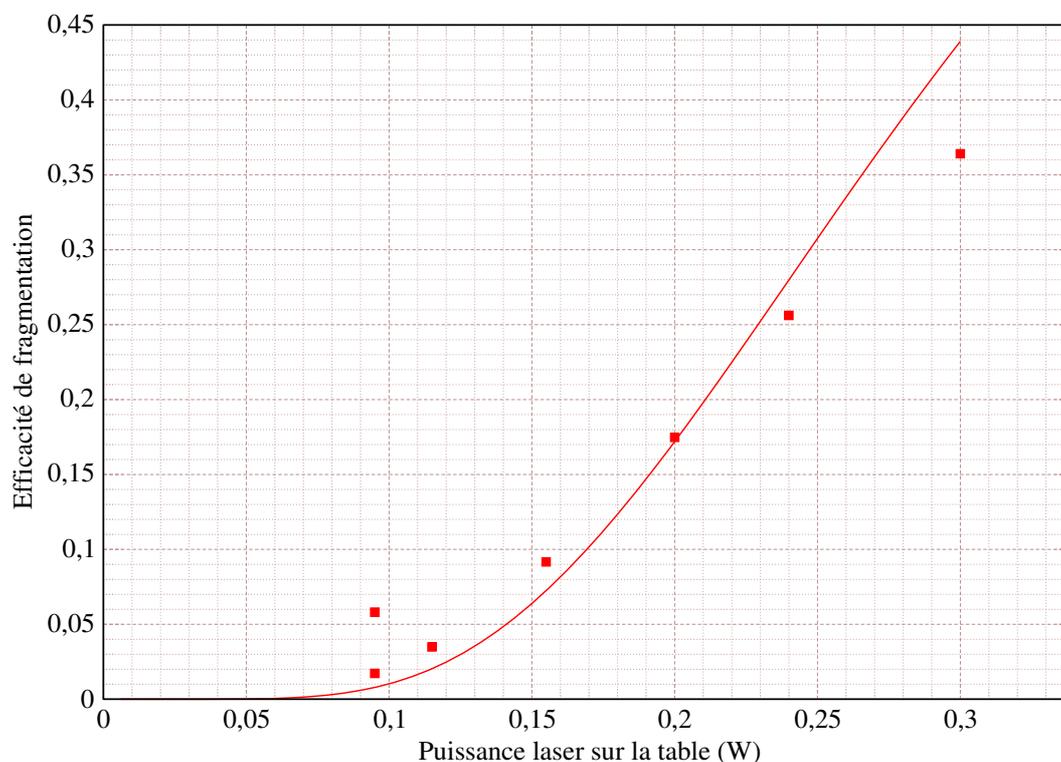


FIG. 7.10: Efficacité de fragmentation de FeOOCMe^+ en fonction de la puissance laser (bande à $1\,357\text{ cm}^{-1}$). On représente en traits pleins le modèle, et avec des carrés les points expérimentaux.

7.3.3 Cas du phénylsilane protonné PhSiH_4^+

On s'intéresse maintenant à l'ion PhSiH_4^+ , obtenu par protonnation du phénylsilane à l'aide des ions CH_4^+ et C_2H_5^+ initialement formés par impact électronique sur le méthane.

Le but de cette étude était d'établir le site de protonation, en comparant le spectre expérimental de photodissociation en fonction du nombre d'onde aux spectres théoriques associés à chacune des structures. Cette étude spectroscopique permet de conclure que la forme prédominante observée dans les conditions expérimentales correspond à la structure représentée sur la figure 7.11 [76]. Cette structure est bien celle indiquée comme étant la plus stable par le calcul *ab initio*.

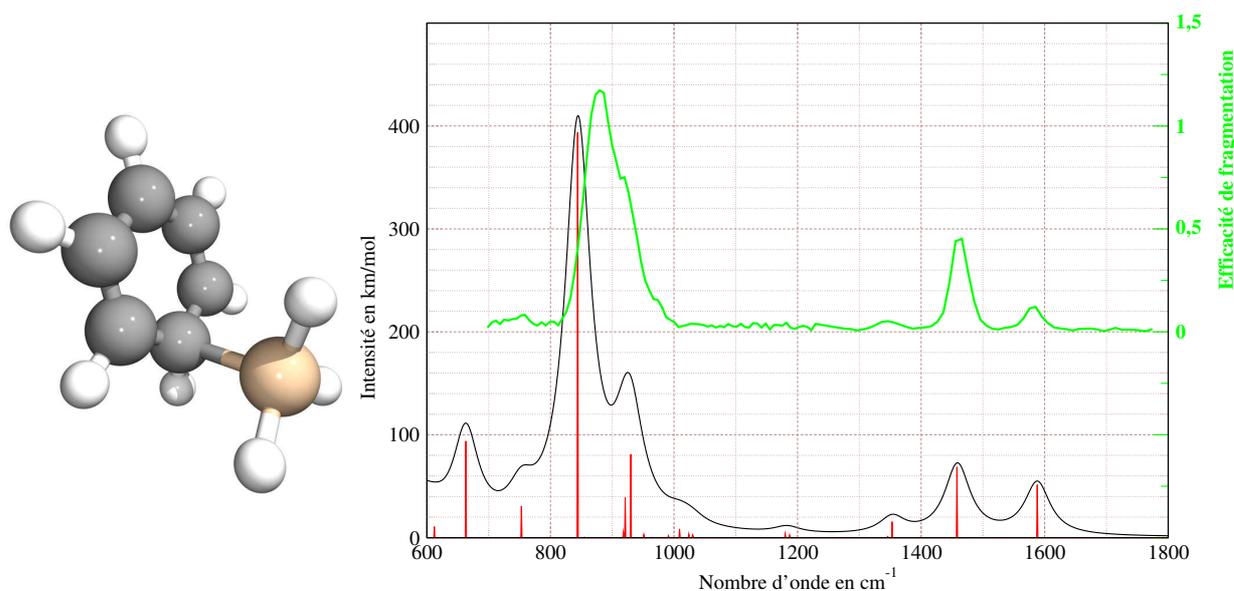


FIG. 7.11: Comparaison entre l'intensité d'absorption à un photon et l'efficacité de fragmentation en fonction du nombre d'onde de l'ion PhSiH_4^+ . On représente en rouge l'intensité calculée des différentes bandes d'absorption. On trace en noir le spectre d'absorption à 1 photon obtenu par convolution avec une lorentzienne de 40 cm^{-1} de largeur. Enfin, on représente en vert le spectre de fragmentation IRMPD.

Le calcul *ab initio* révèle la présence d'un mode d'excitation beaucoup plus intense que les autres. Il s'agit du mode de vibration des liaisons Si-H du groupe silyl. La bande d'absorption correspondante a un nombre d'onde de 861 cm^{-1} et est très intense (394 km/mol). On s'intéresse ici aux résultats obtenus pour cette transition en fonction de l'intensité laser avec une durée d'irradiation de 25 macroimpulsions. Les résultats expérimentaux présentent un seuil assez élevé ($\simeq 0,15\text{ W}$) et une évolution à peu près linéaire au-delà de ce seuil. Au nombre d'onde considéré, si l'on garde les paramètres liés à la focalisation ajustés dans le cas de l'ion $\text{Fe}(\text{DME})_2^+$, on a un faisceau laser de $0,93\text{ mm}$ de diamètre. Ce diamètre conduirait à ce que seuls 8% des ions soient irradiés à chaque macroimpulsion, mais chacun des ions irradiés verrait la totalité de la macroimpulsion. On retrouve l'hypothèse selon laquelle seuls les ions formés au centre de la cellule sont fragmentés. Pour bien reproduire les résultats, on prend une énergie de dissociation de $19\ 000\text{ cm}^{-1}$ avec une température de 350 K . On représente sur la figure 7.12 l'efficacité de dissociation en fonction

de la puissance laser. Là encore, la modélisation conduit à des efficacités de fragmentation trop importantes aux fortes puissances laser.

Pour ajuster la modélisation aux valeurs expérimentales aux fortes puissances laser il faudrait, comme dans le cas de l'ion FeCOOMe^+ , réduire la proportion d'ions irradiés et l'énergie de dissociation.

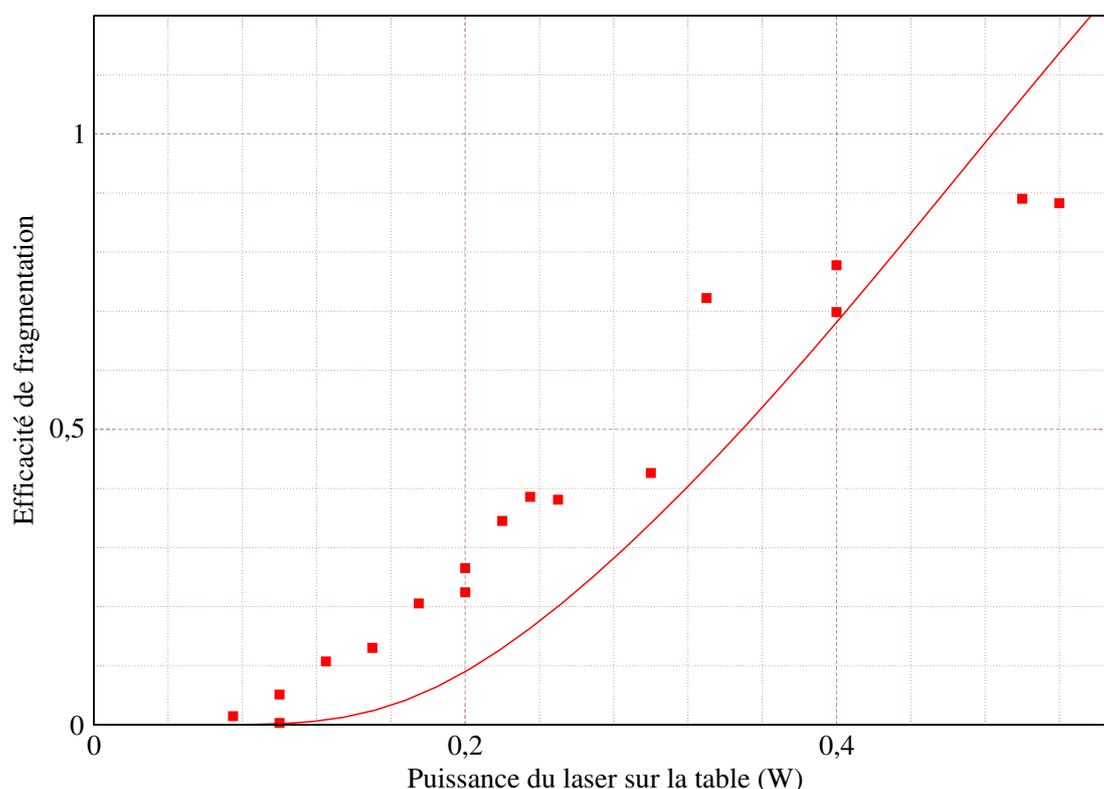


FIG. 7.12: Efficacité de la fragmentation de PhSiH_4^+ en fonction de la puissance laser pour la bande à 861 cm^{-1} . On représente en traits pleins la modélisation, et avec des carrés les points expérimentaux.

L'évolution expérimentale de l'efficacité de fragmentation en fonction de la puissance laser laisse supposer qu'à saturation l'efficacité de dissociation serait de l'ordre de 1. Une telle efficacité de dissociation conduirait à une proportion d'ions irradiés de 3,9%, soit deux fois moins que la valeur adoptée. En revanche, si l'on prenait les paramètres liés à la focalisation adoptés pour FeOOCMe^+ , on obtiendrait au nombre d'onde considéré une proportion d'ions irradiés de 5,2%, proportion qui est en bien meilleur accord avec l'expérience.

7.4 Étude d'un dimère de l'alanine

L'étude de la spectroscopie de divers esters méthyliques d'acides aminés protonnés, ainsi que celle de leurs dimères liés par un proton, a été réalisée pour déterminer la position

du proton, en particulier dans le dimère. La plupart des acides aminés ont des tensions de vapeur saturante faibles. Les esters méthyliques ont l'avantage d'avoir des pressions de vapeur plus élevées et ont fait l'objet d'études thermodynamiques¹. Dans le cas présent, les ions sont formés par désorption laser assistée par matrice (MALDI). L'impact d'un laser YAG (355 nm) sur une pastille compressée contenant l'ester méthylique d'acide aminé ainsi que la matrice provoque la formation de l'ester méthylique d'acide aminé protonné et de son dimère. Ces ions étant formés à l'extérieur de la cellule, il faut abaisser temporairement le potentiel de piégeage du côté de la cible pour les laisser rentrer, puis le relever pour les piéger. On s'intéresse au cas particulier où l'acide aminé est l'alanine. Il y a trois sites de protonation possibles. En effet, le proton peut se lier sur l'atome d'azote ou sur l'un des deux atomes d'oxygène. Les calculs *ab initio* indiquent que le site préférentiel est celui de la base la plus forte, c'est-à-dire la fonction amine.

Les ions dimères semblent être formés par réaction d'association en phase gazeuse entre le monomère protonné et les esters méthyliques d'acides aminés neutres. Il y a de nombreuses manières de lier les deux esters de l'alanine et les études *ab initio* laissent supposer que la structure la plus stable est celle représentée sur la figure 7.13. Le proton est principalement lié aux deux groupements amines, mais quelques interactions secondaires semblent aussi se développer, comme par exemple la liaison hydrogène indiquée en pointillés.

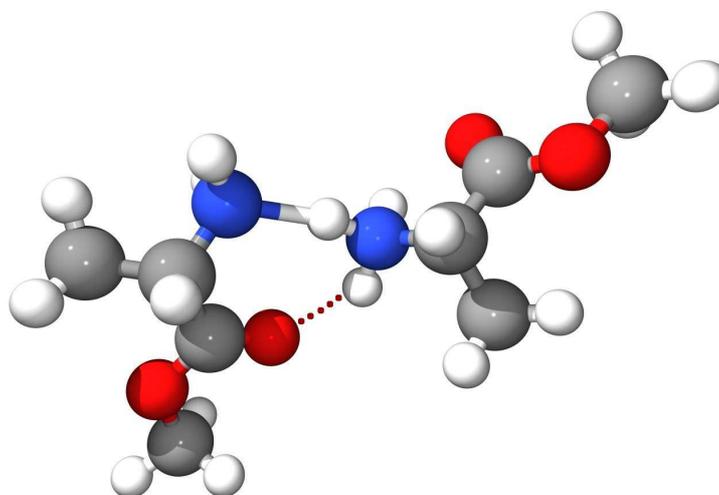


FIG. 7.13: Représentation de la forme la plus stable du dimère de l'ester méthylique d'alanine.

On s'intéresse à la bande d'absorption dont le maximum est autour de $1\,250\text{ cm}^{-1}$. À cette longueur d'onde, on a principalement trois modes susceptibles d'être excités :

- une bande à $1\,264\text{ cm}^{-1}$ d'intensité 336 km/mol ,
- une bande à $1\,275\text{ cm}^{-1}$ d'intensité 136 km/mol ,
- une bande à $1\,306\text{ cm}^{-1}$ d'intensité 115 km/mol .

¹T. B. McMAHON et A. SIMON. Non publié.

Si l'on convolue toutes les bandes d'absorption par des lorentziennes de 40 cm^{-1} de largeur à mi-hauteur, on a essentiellement une seule bande à $1\,250\text{ cm}^{-1}$ dont l'intensité est de l'ordre de 525 km/mol .

La fragmentation du dimère se fait par la rupture des liaisons hydrogènes entre les deux monomères. Elle n'est donc pas accompagnée de réorganisation électronique forte. De ce fait, il n'y a pas d'état de transition dans la réaction de dissociation et la barrière est purement thermodynamique. Des calculs *ab initio* au niveau B3LYP conduisent à une énergie de dissociation de 108 kJ/mol ($9\,000\text{ cm}^{-1}$).

L'ester de l'alanine est vaporisé par MALDI. Il n'y a donc pas de filament chaud au voisinage de la cellule et l'environnement des ions devrait être aux environs de 300 K . Le dimère est formé par des réactions ion-molécule, et le temps de réaction avant la sélection en masse est de trois secondes. On peut donc supposer que les ions ont eu le temps de s'équilibrer avec leur environnement et qu'ils ont une distribution d'énergie interne correspondant à une distribution de Boltzmann à 300 K . Il convient néanmoins d'être prudent sur cette affirmation. On observe en effet que, même en l'absence de rayonnement laser, une petite partie des ions est fragmentée, ce qui est totalement impossible avec une distribution d'énergie interne de type Boltzmann à 300 K .

Deux séries de mesures ont été effectuées. La première série de mesures, représentée sur la figure 7.14, correspond au cas où l'on focalise avec le miroir sphérique le faisceau laser à proximité du centre de la cellule. La deuxième série de mesures correspond au cas de l'irradiation par un faisceau parallèle, pour laquelle on remplace le miroir sphérique par un miroir plan. L'évolution de l'efficacité de dissociation en fonction de la puissance laser dans ce deuxième cas est représentée sur la figure 7.15. Dans les deux cas, on a une durée d'irradiation de 1 s , soit de 25 macroimpulsions.

7.4

7.4.1 Faisceau laser focalisé au centre de la cellule

Intéressons nous d'abord à la première série de mesures. On constate qu'expérimentalement la puissance laser de seuil est extrêmement faible. On observe déjà un effet du laser avec des puissances laser de l'ordre de $10 - 20\text{ mW}$. On constate en revanche une saturation aux puissances laser plus élevées, correspondant à une efficacité de dissociation de $2,7$. Cette efficacité de dissociation correspond à une proportion d'ions irradiés de l'ordre de $10,4\%$ observée à un nombre d'onde de $1\,250\text{ cm}^{-1}$. Cette proportion est légèrement supérieure à celle observée dans le cas de $\text{Fe}(\text{DME})_2^+$. On en déduit que le faisceau laser est légèrement plus large. C'est pourquoi on prend un diamètre du laser de $9,4\text{ mm}$ à $1\,250\text{ cm}^{-1}$, ce qui correspond à une distance de $1,7\text{ cm}$ entre le centre de la cellule et le point de focalisation. Pour ajuster au mieux le modèle aux valeurs expérimentales, on considère que les ions irradiés le sont par 285 microimpulsions lors d'une macroimpulsion, ce qui est du même ordre de grandeur que dans le cas de $\text{Fe}(\text{DME})_2^+$: à un nombre d'onde de $2\,000\text{ cm}^{-1}$, un ion verrait 220 microimpulsions contre 250 pour $\text{Fe}(\text{DME})_2^+$.

On constate sur la figure 7.14 que l'accord entre le modèle et l'expérience est globalement très bon. La courbe expérimentale de l'efficacité de dissociation en fonction de la puissance laser présente une pente un peu plus forte aux faibles puissances et sature moins

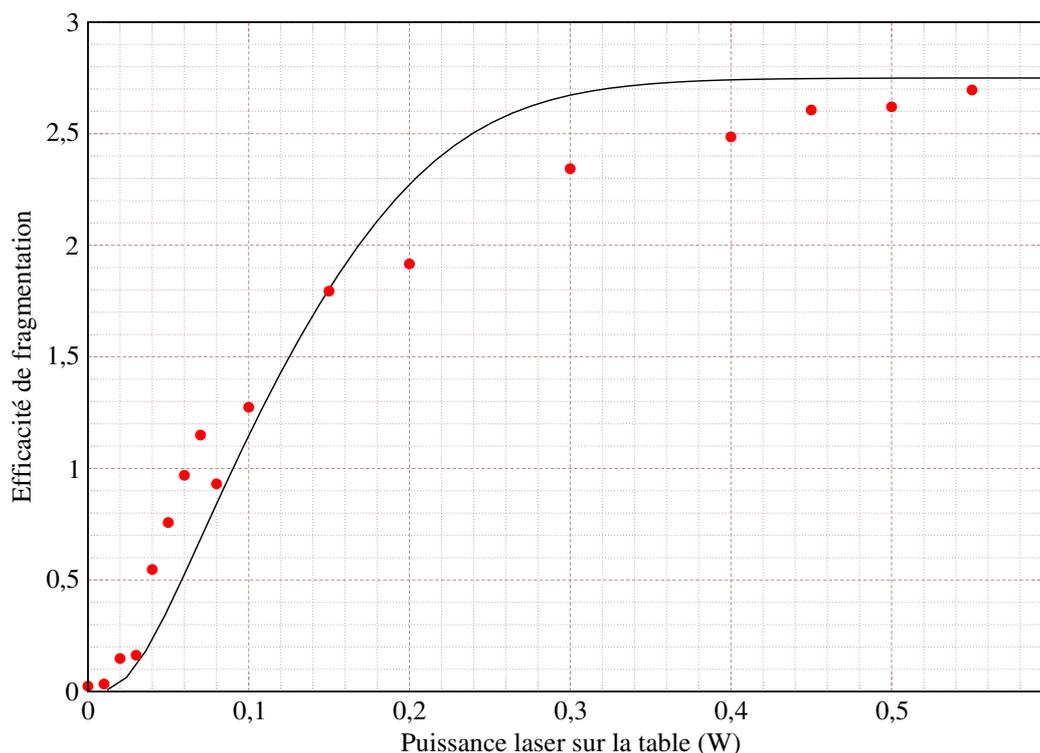


FIG. 7.14: Efficacité de la fragmentation du dimère de l'ester méthylique d'alanine en fonction de la puissance laser pour la bande à $1\,250\text{ cm}^{-1}$, dans le cas où le laser est focalisé au centre de la cellule. On représente en traits pleins la modélisation et avec des cercles les points expérimentaux.

vite. On peut noter qu'à des efficacités de dissociation de l'ordre de 2,5, il reste très peu d'ions parents et que le rapport signal sur bruit du spectromètre de masse peut en être affecté. Toutefois, dans cette gamme de puissance laser, les points ont été accumulés sur un plus grand nombre de mesures pour compenser. Une autre explication possible des difficultés pour représenter exactement les efficacités de dissociation dans toute la gamme de puissance laser est que la répartition initiale de l'énergie interne pourrait ne pas correspondre à une distribution de Boltzmann. Il se pourrait que l'on ait une partie des ions qui soient encore très chauds – ce qui expliquerait la puissance laser de seuil très faible – et une partie des ions en équilibre avec l'environnement, ces derniers ions se fragmentant moins facilement.

7.4.2 Faisceau laser parallèle

Intéressons-nous maintenant au cas où le faisceau laser n'est pas focalisé. Comme nous l'avons dit plus haut, on peut considérer que le diamètre du faisceau laser parallèle est imposé par la taille de l'atténuateur variable. On peut donc considérer que le laser a un diamètre de 1,8 cm au centre de la cellule. De ce fait, le faisceau laser est nettement plus

large que le nuage d'ions et tous les ions sont irradiés, chaque ion étant par ailleurs irradié par la totalité de la macroimpulsion. Or si on essaye de calculer l'efficacité de dissociation avec ce diamètre du laser, on aboutit à des efficacités de dissociation beaucoup trop faibles. Pour retrouver les valeurs expérimentales, il faut prendre un diamètre du laser de l'ordre de 1,1 cm, c'est-à-dire une fluence presque trois fois plus importante que la fluence attendue.

On peut justifier que dans le cas où le laser n'est pas focalisé les meilleurs résultats de la modélisation soient obtenus pour une section laser plus faible que celle estimée expérimentalement. On suppose dans toutes nos simulations que l'intensité est homogène sur la section du laser. Ceci est une bonne approximation lorsque le laser est focalisé. En revanche, dans le cas présent où l'on utilise un miroir plan, il faudrait tenir compte de l'inhomogénéité de l'intensité laser. Le profil d'intensité du laser à électrons libres de CLIO est considéré comme une gaussienne, et le diamètre estimé est de 2 cm. Nous avons vu plus haut que le polarimètre utilisé présente une section plus faible (1,8 cm de diamètre) et joue donc le rôle de diaphragme. Les résultats de simulation avec un faisceau laser homogène de 1,8 cm de diamètre conduisent à des taux de fragmentation bien trop faibles, et le fait que les meilleurs résultats de simulation dans l'hypothèse d'un faisceau homogène correspondent à un diamètre de l'ordre de 1,2 cm n'est donc pas surprenant.

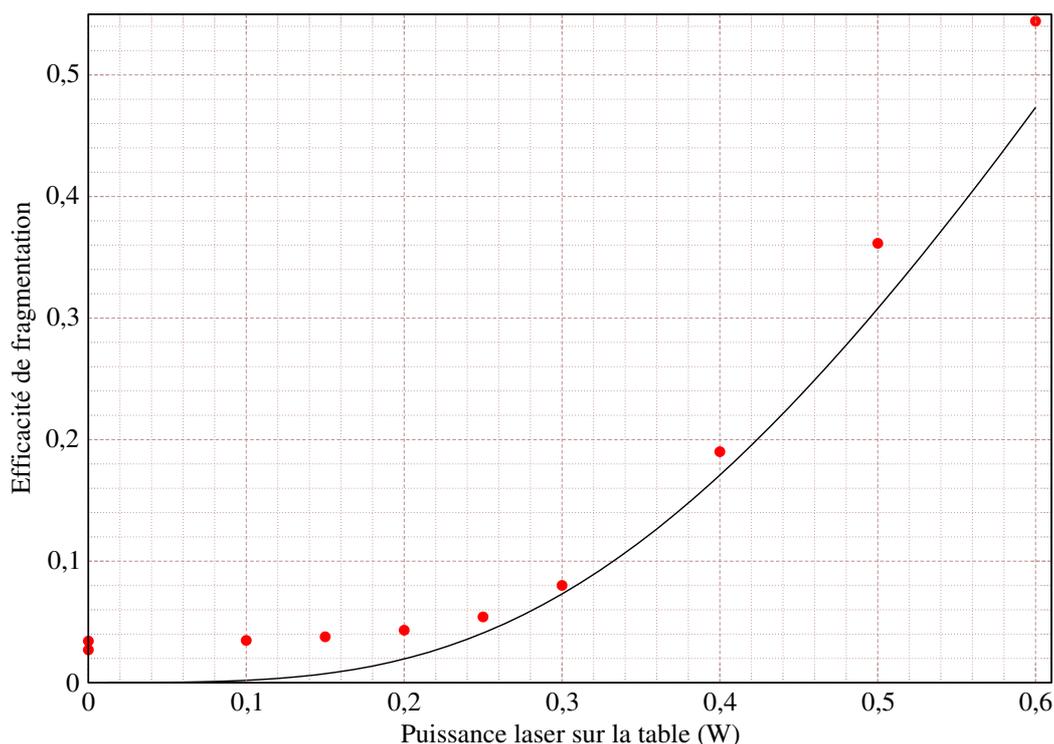


FIG. 7.15: Efficacité de la fragmentation du dimère de l'ester méthylique d'alanine en fonction de la puissance laser pour la bande à $1\,250\text{ cm}^{-1}$, dans le cas où le laser n'est pas focalisé du tout. On représente en traits pleins la modélisation et avec des cercles les points expérimentaux.

7.5 Conclusion

Les chapitres 5, 6 et 7 présentent le principe et quelques résultats d'une simulation de la fragmentation d'ions moléculaires induite par un processus d'absorption de multiples photons infrarouges. Il s'agit d'une modélisation simple que l'on peut qualifier de phénoménologique, mais le fait que nos simulations permettent de bien reproduire plusieurs séries d'expériences effectuées à CLIO est particulièrement encourageant. Nous avons maintenant une meilleure compréhension de l'influence des divers paramètres sur l'efficacité de la fragmentation des ions moléculaires, compréhension qui pourra être mise à profit lors des expériences à venir. Le principal enjeu était de comprendre les conséquences du mouvement complexe des ions au sein de la cellule ICR sur l'efficacité du processus IRMPD. Il faut rappeler que MICRA, le spectromètre de masse utilisé, est régulièrement déplacé de sorte que la focalisation du faisceau laser doit être ajustée pour chaque campagne d'expériences à CLIO. Il s'est avéré que les conditions de focalisation optimales ont variées d'une campagne à l'autre.

Nos simulations permettent de comprendre pourquoi plusieurs compromis peuvent être trouvés. En effet, une atténuation de la focalisation, c'est-à-dire de la fluence, permet un meilleur recouvrement avec le nuage d'ions mais surtout un temps de résidence d'un ion donné dans le faisceau laser plus long, plus favorable à un processus multiphotonique si l'on suppose que le temps caractéristique du processus de redistribution d'énergie absorbée est inférieur à la durée séparant deux microimpulsions laser. Nos simulations constituent une étape préalable nécessaire à d'éventuelles modélisations quantiques. Ce type d'approche serait en particulier nécessaire pour estimer l'évolution de la section efficace infrarouge avec l'énergie interne de l'ion. On sait que l'on a un élargissement des bandes et un décalage vers le rouge de chacune d'elles avec l'énergie interne mais une quantification de ces deux paramètres serait souhaitable. Compte tenu de la littérature, on peut cependant penser que ces deux effets sont assez faibles lorsque les ions sont initialement à température ambiante et présentent une énergie de dissociation faible. Parmi les paramètres ajustables de notre modèle, on doit distinguer ceux qui sont calculés ou mesurés de ceux qui doivent être estimés faute de mieux. On rappelle dans ce qui suit plusieurs hypothèses effectuées et nous suggérons quelques directions possibles d'amélioration.

Un premier ensemble de paramètres associés aux ions est extrait de calculs de chimie quantique. La littérature sur la précision des calculs pour la détermination des deux types de paramètres qui nous intéressent est abondante, notamment pour les méthodes de type DFT et en particulier pour la fonctionnelle hybride B3LYP. Il s'avère que même avec une base relativement modeste de type double-zeta polarisée, la méthode B3LYP donne des résultats très satisfaisants, non seulement en ce qui concerne la position mais aussi en ce qui concerne l'intensité des bandes infrarouges. Le point délicat est d'estimer la section efficace infrarouge à partir de ces calculs. Les spectres d'absorption infrarouges de molécules en phase gazeuse à température ambiante suggèrent qu'une convolution de chaque bande par un profil lorentzien de largeur à mi-hauteur de l'ordre de 50 cm^{-1} est raisonnable. On pourrait améliorer cet aspect en utilisant, comme nous l'avons dit plus haut, une modélisation quantique pour estimer l'élargissement et le décalage vers le rouge de chaque bande

infrarouge. Les calculs de chimie quantique sont aussi exploités pour extraire l'énergie de dissociation. Les défauts de la méthode B3LYP sont assez bien connus tant pour l'estimation des barrières d'activation que pour celle de la thermodynamique de dissociation. Nous émettons l'hypothèse que la dissociation s'effectue rapidement, plus précisément entre deux microimpulsions, c'est-à-dire en un temps inférieur à 16 nanosecondes. Il aurait été possible de perfectionner le modèle en estimant la vitesse de dissociation en fonction de l'énergie interne. Il faut cependant rappeler que les résultats expérimentaux montrent clairement que seule la voie de dissociation la plus favorable est observée, ce qui suggère que la fragmentation s'effectue dès que l'ion dispose d'une énergie interne supérieure à la valeur du seuil. À titre d'exemple, on peut citer de résultats récents sur le système [Benzène, NO]⁺ qui présente deux voies de fragmentation très proches. Malgré la proximité énergétique de la voie de dissociation en Benzène+NO⁺, seulement 0,01 eV au-dessus de la voie en Benzène⁺ + NO, on n'observe que cette dernière quel que soit le mode de vibration excité.

Les caractéristiques essentielles du laser CLIO pour les expériences IRMPD sont également bien connues et mesurables. On peut en particulier avoir une estimation précise de la fluence laser au sein de la cellule. En effet, la puissance laser est régulièrement mesurée au cours des expériences et ce juste avant l'entrée dans le spectromètre de masse. La transmission pourrait être améliorée en optimisant l'orientation de la fenêtre optique en ZnSe, actuellement perpendiculaire au faisceau infrarouge incident. Dans les conditions actuelles, on estime que le facteur de transmission est de 66%, valeur qui a été systématiquement utilisée dans nos simulations. Le deuxième aspect important du laser est associé à sa focalisation. À la suite de mesures très récentes effectuées à CLIO, on sait maintenant que la taille du faisceau laser avant focalisation est indépendante de l'énergie de photons sélectionnée. Après focalisation, on sait que la surface du faisceau est proportionnelle au carré de la longueur d'onde, et l'on connaît également avec précision la taille du faisceau au point de focalisation. Ces deux mesures permettent de dériver une fluence moyenne quelle que soit la distance entre le centre de la cellule et le point de focalisation. Ceci s'avère particulièrement important puisque cette distance a fluctué d'une série d'expériences à une autre.

Les modélisations effectuées utilisent les paramètres calculés propres à l'ion, ainsi que la fluence laser dérivée des mesures de puissance et de la taille du faisceau laser en fonction de la distance au point focal et de l'énergie de photons sélectionnée. Ces simulations nous ont permis de mieux comprendre d'autres aspects, plus subtils, liés au recouvrement du faisceau laser avec le paquet d'ions. À partir de conditions initiales (position et vitesse) données, on peut facilement estimer avec le logiciel Simion la trajectoire d'un ion seul au sein d'une cellule ICR, mais pas d'un ion parmi 1 000 à 1 000 000 d'ions constituant le paquet d'ions. Notre modélisation souffre donc probablement de cette approximation dans l'estimation de la trajectoire. Il faut cependant rappeler que des mesures de l'efficacité de fragmentation en fonction de l'amplitude de la translation verticale et horizontale du laser au sein de la cellule FTICR donnent une indication sur la taille du nuage d'ions, ce qui a constitué un guide précieux pour nos simulations numériques : elles donnent des résultats satisfaisants en considérant une trajectoire moyenne pour chaque ion au sein du paquet d'ions. On pourrait améliorer cet aspect de la simulation en considérant un

ensemble de trajectoires avec une distribution d'amplitude d'oscillation dans le potentiel de piégeage. En effet, c'est cette amplitude qui contraint à la fois le temps d'irradiation d'un ion pendant une macroimpulsion et le nombre d'ions simultanément irradiés. Au prix de temps de simulation plus longs, on pourrait envisager d'effectuer une intégration sur un ensemble d'amplitudes de trajectoire, chacune étant associée à un nombre d'ions irradiés et un temps d'irradiation pour chaque ion pendant une macroimpulsion.

Un dernier paramètre s'est avéré important dans nos simulations : la température du paquet d'ions. Nous avons confirmé le fait que la température des ions varie probablement avec le mode de génération de l'ion primaire. Lorsque celui-ci est formé par impact électronique, il semblerait que la température moyenne du paquet d'ions, en équilibre avec un environnement chauffé par le filament, est bien supérieure à la température ambiante et l'ordre de grandeur estimé est de 50 – 100 °C. Nos simulations montrent que la variation de température dans la gamme 25 – 100 °C pourrait être intéressante à étudier, en particulier dans le cas où l'ion présente des bandes infrarouges de faible intensité ou bien si le laser présente une fluence faible. Ceci pourrait permettre d'abaisser le seuil de fragmentation, facilitant ainsi la fragmentation par IRMPD.

L'exploitation de notre modèle simple de fragmentation multiphotonique infrarouge des ions moléculaires dans les chapitres 6 et 7 permet de tirer quelques conclusions. Notre modèle repose sur un jeu de paramètres, parmi lesquels on peut distinguer trois classes. La première classe de paramètres est associée aux ions, et ces paramètres (section efficace infrarouge et énergie de dissociation) sont calculés par une méthode de chimie quantique dont on connaît la fiabilité. La seconde classe de paramètres est associée au laser, et les paramètres correspondants, (longueur d'onde et puissance) sont mesurés. Le principal intérêt de notre modèle était de cerner les valeurs des paramètres de la troisième classe, associés au recouvrement entre le faisceau laser et le paquet d'ions.

Troisième partie

Annexes

Annexe A

Espace cible pour le Scandium

A.1 Expression des fonctions modèles de Sc^+

| | | | | | |
|--------------|---------|-------------------------------|---------|-------------------------------|------------|
| ^3D | -1.000 | $ 3\overline{d_{x^2-y^2}}4s $ | | | $^3\Delta$ |
| | +1.000I | $ 3\overline{d_{xy}}4s $ | | | $^3\Pi$ |
| | +1.000I | $ 3\overline{d_{yz}}4s $ | | | |
| | -1.000 | $ 3\overline{d_{xz}}4s $ | | | $^3\Sigma$ |
| | -1.000 | $ 3\overline{d_{zz}}4s $ | | | |
| ^1D | +0.707 | $ 4s3\overline{d_{x^2-y^2}} $ | +0.707 | $ 3\overline{d_{x^2-y^2}}4s $ | $^1\Delta$ |
| | -0.707I | $ 4s3\overline{d_{xy}} $ | -0.707I | $ 3\overline{d_{xy}}4s $ | $^1\Pi$ |
| | -0.707I | $ 4s3\overline{d_{yz}} $ | -0.707I | $ 3\overline{d_{yz}}4s $ | |
| | +0.707 | $ 4s3\overline{d_{xz}} $ | +0.707 | $ 3\overline{d_{xz}}4s $ | $^1\Sigma$ |
| | +0.707 | $ 4s3\overline{d_{zz}} $ | +0.707 | $ 3\overline{d_{zz}}4s $ | |

Configuration de départ : $(4s^13d^1)$

| | | | | | | | | | | |
|---------|---|---|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|--------------|--------------|
| 1G | +0.707 | $ 3d_{x^2-y^2}\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | -0.707 | $ 3d_{xy}\overline{3d_{xy}} $ | | | | | ${}^1\Gamma$ | |
| | -0.707I | $ 3d_{x^2-y^2}\overline{3d_{xy}} $ | -0.707I | $ 3d_{xy}\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | | | | | | |
| | -0.500I | $ 3d_{xz}\overline{3d_{xy}} $ | -0.500I | $ 3d_{yz}\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | -0.500I | $ 3d_{x^2-y^2}\overline{3d_{yz}} $ | -0.500I | $ 3d_{xy}\overline{3d_{xz}} $ | ${}^1\Phi$ | |
| | +0.500 | $ 3d_{xz}\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | -0.500 | $ 3d_{yz}\overline{3d_{xy}} $ | +0.500 | $ 3d_{x^2-y^2}\overline{3d_{xz}} $ | -0.500 | $ 3d_{xy}\overline{3d_{yz}} $ | | |
| | +0.463 | $ 3d_{zz}\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | +0.535 | $ 3d_{xz}\overline{3d_{xz}} $ | -0.535 | $ 3d_{yz}\overline{3d_{yz}} $ | +0.463 | $ 3d_{x^2-y^2}\overline{3d_{zz}} $ | ${}^1\Delta$ | |
| | -0.463I | $ 3d_{zz}\overline{3d_{xy}} $ | -0.535I | $ 3d_{xz}\overline{3d_{yz}} $ | -0.535I | $ 3d_{yz}\overline{3d_{xz}} $ | -0.463I | $ 3d_{xy}\overline{3d_{zz}} $ | | |
| | +0.189I | $ 3d_{xz}\overline{3d_{xy}} $ | -0.189I | $ 3d_{yz}\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | -0.655I | $ 3d_{zz}\overline{3d_{yz}} $ | -0.655I | $ 3d_{yz}\overline{3d_{zz}} $ | ${}^1\Pi$ | |
| | -0.189I | $ 3d_{x^2-y^2}\overline{3d_{yz}} $ | +0.189I | $ 3d_{xy}\overline{3d_{xz}} $ | | | | | | |
| | -0.189 | $ 3d_{xz}\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | -0.189 | $ 3d_{yz}\overline{3d_{xy}} $ | +0.655 | $ 3d_{zz}\overline{3d_{xz}} $ | +0.655 | $ 3d_{xz}\overline{3d_{zz}} $ | | |
| | -0.189 | $ 3d_{x^2-y^2}\overline{3d_{xz}} $ | -0.189 | $ 3d_{xy}\overline{3d_{yz}} $ | | | | | | |
| +0.120 | $ 3d_{x^2-y^2}\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | +0.120 | $ 3d_{xy}\overline{3d_{xy}} $ | -0.478 | $ 3d_{xz}\overline{3d_{xz}} $ | -0.478 | $ 3d_{yz}\overline{3d_{yz}} $ | ${}^1\Sigma$ | | |
| +0.717 | $ 3d_{zz}\overline{3d_{zz}} $ | | | | | | | | | |
| 3F | -0.707 | $ 3d_{x^2-y^2}\overline{3d_{xz}} $ | -0.707 | $ 3d_{yz}\overline{3d_{xy}} $ | | | | | ${}^3\Phi$ | |
| | +0.707I | $ 3d_{xy}\overline{3d_{xz}} $ | +0.707I | $ 3d_{x^2-y^2}\overline{3d_{yz}} $ | | | | | | |
| | -1.000I | $ 3d_{zz}\overline{3d_{xy}} $ | | | | | | | | ${}^3\Delta$ |
| | -1.000 | $ 3d_{x^2-y^2}\overline{3d_{zz}} $ | | | | | | | | |
| | +0.548 | $ 3d_{x^2-y^2}\overline{3d_{xz}} $ | -0.548 | $ 3d_{yz}\overline{3d_{xy}} $ | +0.632 | $ 3d_{zz}\overline{3d_{xz}} $ | | | | ${}^3\Pi$ |
| | -0.548I | $ 3d_{xy}\overline{3d_{xz}} $ | +0.548I | $ 3d_{x^2-y^2}\overline{3d_{yz}} $ | -0.632I | $ 3d_{zz}\overline{3d_{yz}} $ | | | | |
| -0.447I | $ 3d_{x^2-y^2}\overline{3d_{xy}} $ | -0.894I | $ 3d_{yz}\overline{3d_{xz}} $ | | | | | | ${}^3\Sigma$ | |

| | | | | | | | | | |
|--------------|-------------------------------|---|---------|------------------------------------|---------|------------------------------------|---------|---|------------|
| ^1D | +0.535 | $ 3d_{x^2-y^2}\overline{3d_{zz}} $ | -0.463 | $ 3d_{xz}\overline{3d_{xz}} $ | +0.463 | $ 3d_{yz}\overline{3d_{yz}} $ | +0.535 | $ 3d_{zz}\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | $^1\Delta$ |
| | -0.535I | $ 3d_{xy}\overline{3d_{zz}} $ | +0.463I | $ 3d_{xz}\overline{3d_{yz}} $ | +0.463I | $ 3d_{yz}\overline{3d_{xz}} $ | -0.535I | $ 3d_{zz}\overline{3d_{xy}} $ | |
| | +0.267I | $ 3d_{yz}\overline{3d_{zz}} $ | -0.463I | $ 3d_{x^2-y^2}\overline{3d_{yz}} $ | +0.463I | $ 3d_{xy}\overline{3d_{xz}} $ | +0.267I | $ 3d_{zz}\overline{3d_{yz}} $ | $^1\Pi$ |
| | +0.463I | $ 3d_{xz}\overline{3d_{xy}} $ | -0.463I | $ 3d_{yz}\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | | | | | |
| | -0.267 | $ 3d_{xz}\overline{3d_{zz}} $ | -0.463 | $ 3d_{x^2-y^2}\overline{3d_{xz}} $ | -0.463 | $ 3d_{xy}\overline{3d_{yz}} $ | -0.267 | $ 3d_{zz}\overline{3d_{xz}} $ | |
| | -0.463 | $ 3d_{xz}\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | -0.463 | $ 3d_{yz}\overline{3d_{xy}} $ | | | | | $^1\Sigma$ |
| | -0.535 | $ 3d_{zz}\overline{3d_{zz}} $ | -0.267 | $ 3d_{xz}\overline{3d_{xz}} $ | -0.267 | $ 3d_{yz}\overline{3d_{yz}} $ | +0.535 | $ 3d_{x^2-y^2}\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | |
| +0.535 | $ 3d_{xy}\overline{3d_{xy}} $ | | | | | | | | |
| ^3P | -0.775 | $ 3d_{zz}\overline{3d_{xz}} $ | +0.447 | $ 3d_{x^2-y^2}\overline{3d_{xz}} $ | -0.447 | $ 3d_{yz}\overline{3d_{xy}} $ | | | $^3\Pi$ |
| | +0.775I | $ 3d_{zz}\overline{3d_{yz}} $ | -0.447I | $ 3d_{xy}\overline{3d_{xz}} $ | +0.447I | $ 3d_{x^2-y^2}\overline{3d_{yz}} $ | | | |
| | +0.447I | $ 3d_{yz}\overline{3d_{xz}} $ | -0.894I | $ 3d_{x^2-y^2}\overline{3d_{xy}} $ | | | | | $^3\Sigma$ |
| ^1S | +0.447 | $ 3d_{x^2-y^2}\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | +0.447 | $ 3d_{xy}\overline{3d_{xy}} $ | +0.447 | $ 3d_{xz}\overline{3d_{xz}} $ | +0.447 | $ 3d_{yz}\overline{3d_{yz}} $ | $^1\Sigma$ |
| | +0.447 | $ 3d_{zz}\overline{3d_{zz}} $ | | | | | | | |

TAB. A.1: Configuration de départ : ($3d^2$)

A.2 Expression des fonctions modèles de $(\text{ScH})^+$

| | | | | | | | |
|--------------|---------|--------------------------------|---------|--------------------------------|---------|--------------------------------|------------|
| ^4D | -1.000 | $ 3d_{x^2-y^2}4sh $ | | | | $^4\Delta$ | |
| | +1.000I | $ 3d_{xy}4sh $ | | | | $^4\Pi$ | |
| | +1.000I | $ 3d_{yz}4sh $ | | | | | |
| | -1.000 | $ 3d_{xz}4sh $ | | | | $^4\Sigma$ | |
| | -1.000 | $ 3d_{zz}4sh $ | | | | | |
| ^2D | -0.816 | $ 3d_{x^2-y^2}4s\bar{h} $ | +0.408 | $ 4sh\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | -0.408 | $ 3d_{x^2-y^2}h\overline{4s} $ | $^2\Delta$ |
| | +0.816I | $ 3d_{xy}4s\bar{h} $ | -0.408I | $ 4sh\overline{3d_{xy}} $ | +0.408I | $ 3d_{xy}h\overline{4s} $ | $^2\Pi$ |
| | +0.816I | $ 3d_{yz}4s\bar{h} $ | -0.408I | $ 4sh\overline{3d_{yz}} $ | +0.408I | $ 3d_{yz}h\overline{4s} $ | |
| | -0.816 | $ 3d_{xz}4s\bar{h} $ | +0.408 | $ 4sh\overline{3d_{xz}} $ | -0.408 | $ 3d_{xz}h\overline{4s} $ | $^2\Sigma$ |
| | -0.816 | $ 3d_{zz}4s\bar{h} $ | +0.408 | $ 4sh\overline{3d_{zz}} $ | -0.408 | $ 3d_{zz}h\overline{4s} $ | |
| ^2D | -0.707 | $ 4sh\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | -0.707 | $ 3d_{x^2-y^2}h\overline{4s} $ | | | $^2\Delta$ |
| | +0.707I | $ 4sh\overline{3d_{xy}} $ | +0.707I | $ 3d_{xy}h\overline{4s} $ | | | $^2\Pi$ |
| | +0.707I | $ 4sh\overline{3d_{yz}} $ | +0.707I | $ 3d_{yz}h\overline{4s} $ | | | |
| | -0.707 | $ 4sh\overline{3d_{xz}} $ | -0.707 | $ 3d_{xz}h\overline{4s} $ | | | $^2\Sigma$ |
| | -0.707 | $ 4sh\overline{3d_{zz}} $ | -0.707 | $ 3d_{zz}h\overline{4s} $ | | | |

Configuration de départ : $(4s^13d^1h^1)$

| | | | | | | | |
|----------------|--|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------|
| ${}^2\text{G}$ | -0.707 | $ 3d_{x^2-y^2}h\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | +0.707 | $ 3d_{xy}h\overline{3d_{xy}} $ | | | ${}^2\Gamma$ |
| | +0.707I | $ 3d_{x^2-y^2}h\overline{3d_{xy}} $ | +0.707I | $ 3d_{xy}h\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | | | |
| | +0.500I | $ 3d_{xz}h\overline{3d_{xy}} $ | +0.500I | $ 3d_{yz}h\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | +0.500I | $ 3d_{x^2-y^2}h\overline{3d_{yz}} $ | ${}^2\Phi$ |
| | +0.500I | $ 3d_{xy}h\overline{3d_{xz}} $ | | | | | |
| | -0.500 | $ 3d_{xz}h\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | +0.500 | $ 3d_{yz}h\overline{3d_{xy}} $ | -0.500 | $ 3d_{x^2-y^2}h\overline{3d_{xz}} $ | |
| | +0.500 | $ 3d_{xy}h\overline{3d_{yz}} $ | | | | | |
| | -0.463 | $ 3d_{zz}h\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | -0.535 | $ 3d_{xz}h\overline{3d_{xz}} $ | +0.535 | $ 3d_{yz}h\overline{3d_{yz}} $ | ${}^2\Delta$ |
| | -0.463 | $ 3d_{x^2-y^2}h\overline{3d_{zz}} $ | | | | | |
| | +0.463I | $ 3d_{zz}h\overline{3d_{xy}} $ | +0.535I | $ 3d_{xz}h\overline{3d_{yz}} $ | +0.535I | $ 3d_{yz}h\overline{3d_{xz}} $ | |
| | +0.463I | $ 3d_{xy}h\overline{3d_{zz}} $ | | | | | |
| -0.189I | $ 3d_{xz}h\overline{3d_{xy}} $ | +0.189I | $ 3d_{yz}h\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | +0.655I | $ 3d_{zz}h\overline{3d_{yz}} $ | ${}^2\Pi$ | |
| +0.655I | $ 3d_{yz}h\overline{3d_{zz}} $ | +0.189I | $ 3d_{x^2-y^2}h\overline{3d_{yz}} $ | -0.189I | $ 3d_{xy}h\overline{3d_{xz}} $ | | |
| +0.189 | $ 3d_{xz}h\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | +0.189 | $ 3d_{yz}h\overline{3d_{xy}} $ | -0.655 | $ 3d_{zz}h\overline{3d_{xz}} $ | | |
| -0.655 | $ 3d_{xz}h\overline{3d_{zz}} $ | +0.189 | $ 3d_{x^2-y^2}h\overline{3d_{xz}} $ | +0.189 | $ 3d_{xy}h\overline{3d_{yz}} $ | | |
| -0.120 | $ 3d_{x^2-y^2}h\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | -0.120 | $ 3d_{xy}h\overline{3d_{xy}} $ | +0.478 | $ 3d_{xz}h\overline{3d_{xz}} $ | ${}^2\Sigma$ | |
| +0.478 | $ 3d_{yz}h\overline{3d_{yz}} $ | -0.717 | $ 3d_{zz}h\overline{3d_{zz}} $ | | | | |
| ${}^4\text{F}$ | -0.707 | $ 3d_{x^2-y^2}2d_{xz}h $ | -0.707 | $ 3d_{yz}3d_{xy}h $ | | | ${}^4\Phi$ |
| | +0.707I | $ 3d_{xy}3d_{xz}h $ | +0.707I | $ 3d_{x^2-y^2}3d_{yz}h $ | | | |
| | -1.000I | $ 3d_{zz}3d_{xy}h $ | | | | | ${}^4\Delta$ |
| | -1.000 | $ 3d_{x^2-y^2}3d_{zz}h $ | | | | | |
| | +0.548 | $ 3d_{x^2-y^2}3d_{xz}h $ | -0.548 | $ 3d_{yz}3d_{xy}h $ | +0.632 | $ 3d_{zz}3d_{xz}h $ | ${}^4\Pi$ |
| | -0.548I | $ 3d_{xy}3d_{xz}h $ | +0.548I | $ 3d_{x^2-y^2}3d_{yz}h $ | -0.632I | $ 3d_{zz}3d_{yz}h $ | |
| | -0.447I | $ 3d_{x^2-y^2}3d_{xy}h $ | -0.894I | $ 3d_{yz}3d_{xz}h $ | | | ${}^4\Sigma$ |

| | | | | | | | |
|---------|-------------------------------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------|
| 4P | -0.775 | $ 3d_{zz}3d_{xz}h $ | +0.447 | $ 3d_{x^2-y^2}3d_{xz}h $ | -0.447 | $ 3d_{yz}3d_{xy}h $ | $^4\Pi$ |
| | +0.775I | $ 3d_{zz}3d_{yz}h $ | -0.447I | $ 3d_{xy}3d_{xz}h $ | +0.447I | $ 3d_{x^2-y^2}3d_{yz}h $ | |
| | +0.447I | $ 3d_{yz}3d_{xz}h $ | -0.894I | $ 3d_{x^2-y^2}3d_{xy}h $ | | | $^4\Sigma$ |
| 2S | -0.447 | $ 3d_{x^2-y^2}h\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | -0.447 | $ 3d_{xy}h\overline{3d_{xy}} $ | -0.447 | $ 3d_{xz}h\overline{3d_{xz}} $ | $^2\Sigma$ |
| | -0.447 | $ 3d_{yz}h\overline{3d_{yz}} $ | -0.447 | $ 3d_{zz}h\overline{3d_{zz}} $ | | | |
| 2F | +0.577 | $ 3d_{x^2-y^2}3d_{xz}\overline{h} $ | +0.577 | $ 3d_{yz}3d_{xy}\overline{h} $ | +0.289 | $ 3d_{x^2-y^2}h\overline{3d_{xz}} $ | $^2\Phi$ |
| | -0.289 | $ 3d_{xy}h\overline{3d_{yz}} $ | -0.289 | $ 3d_{xz}h\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | +0.289 | $ 3d_{yz}h\overline{3d_{xy}} $ | |
| | -0.577I | $ 3d_{xy}3d_{xz}\overline{h} $ | -0.577I | $ 3d_{x^2-y^2}3d_{yz}\overline{h} $ | -0.289I | $ 3d_{x^2-y^2}h\overline{3d_{yz}} $ | |
| | -0.289I | $ 3d_{xy}h\overline{3d_{xz}} $ | +0.289I | $ 3d_{xz}h\overline{3d_{xy}} $ | +0.289I | $ 3d_{yz}h\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | |
| | +0.816I | $ 3d_{zz}3d_{xy}\overline{h} $ | -0.408I | $ 3d_{xy}h\overline{3d_{zz}} $ | +0.408I | $ 3d_{zz}h\overline{3d_{xy}} $ | $^2\Delta$ |
| | +0.816 | $ 3d_{x^2-y^2}3d_{zz}\overline{h} $ | +0.408 | $ 3d_{x^2-y^2}h\overline{3d_{zz}} $ | -0.408 | $ 3d_{zz}h\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | |
| | -0.447 | $ 3d_{x^2-y^2}3d_{xz}\overline{h} $ | +0.447 | $ 3d_{yz}3d_{xy}\overline{h} $ | -0.516 | $ 3d_{zz}3d_{xz}\overline{h} $ | $^2\Pi$ |
| | +0.258 | $ 3d_{xz}h\overline{3d_{zz}} $ | -0.224 | $ 3d_{x^2-y^2}h\overline{3d_{xz}} $ | -0.224 | $ 3d_{xy}h\overline{3d_{yz}} $ | |
| | +0.224 | $ 3d_{xz}h\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | +0.224 | $ 3d_{yz}h\overline{3d_{xy}} $ | -0.258 | $ 3d_{zz}h\overline{3d_{xz}} $ | |
| | +0.447I | $ 3d_{xy}3d_{xz}\overline{h} $ | -0.447I | $ 3d_{x^2-y^2}3d_{yz}\overline{h} $ | +0.516I | $ 3d_{zz}3d_{yz}\overline{h} $ | |
| | -0.258I | $ 3d_{yz}h\overline{3d_{zz}} $ | -0.224I | $ 3d_{x^2-y^2}h\overline{3d_{yz}} $ | +0.224I | $ 3d_{xy}h\overline{3d_{xz}} $ | |
| | -0.224I | $ 3d_{xz}h\overline{3d_{xy}} $ | +0.224I | $ 3d_{yz}h\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | +0.258I | $ 3d_{zz}h\overline{3d_{yz}} $ | |
| +0.365I | $ 3d_{x^2-y^2}3d_{xy}\overline{h} $ | +0.730I | $ 3d_{yz}3d_{xz}\overline{h} $ | -0.365I | $ 3d_{xz}h\overline{3d_{yz}} $ | $^2\Sigma$ | |
| +0.365I | $ 3d_{yz}h\overline{3d_{xz}} $ | +0.183I | $ 3d_{x^2-y^2}h\overline{3d_{xy}} $ | -0.183I | $ 3d_{xy}h\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | | |

| | | | | | | | |
|----------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------|
| ${}^2\text{D}$ | -0.535 | $ 3d_{x^2-y^2}h\overline{3d_{zz}} $ | +0.463 | $ 3d_{xz}h\overline{3d_{xz}} $ | -0.463 | $ 3d_{yz}h\overline{3d_{yz}} $ | ${}^2\Delta$ |
| | -0.535 | $ 3d_{zz}h\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | | | | | |
| | +0.535I | $ 3d_{xy}h\overline{3d_{zz}} $ | -0.463I | $ 3d_{xz}h\overline{3d_{yz}} $ | -0.463I | $ 3d_{yz}h\overline{3d_{xz}} $ | ${}^2\Pi$ |
| | +0.535I | $ 3d_{zz}h\overline{3d_{xy}} $ | | | | | |
| | -0.267I | $ 3d_{yz}h\overline{3d_{zz}} $ | +0.463I | $ 3d_{x^2-y^2}h\overline{3d_{yz}} $ | -0.463I | $ 3d_{xy}h\overline{3d_{xz}} $ | |
| | -0.267I | $ 3d_{zz}h\overline{3d_{yz}} $ | -0.463I | $ 3d_{xz}h\overline{3d_{xy}} $ | +0.463I | $ 3d_{yz}h\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | |
| +0.267 | $ 3d_{xz}h\overline{3d_{zz}} $ | +0.463 | $ 3d_{x^2-y^2}h\overline{3d_{xz}} $ | +0.463 | $ 3d_{xy}h\overline{3d_{yz}} $ | ${}^2\Sigma$ | |
| +0.267 | $ 3d_{zz}h\overline{3d_{xz}} $ | +0.463 | $ 3d_{xz}h\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | +0.463 | $ 3d_{yz}h\overline{3d_{xy}} $ | | |
| +0.535 | $ 3d_{zz}h\overline{3d_{zz}} $ | +0.267 | $ 3d_{xz}h\overline{3d_{xz}} $ | +0.267 | $ 3d_{yz}h\overline{3d_{yz}} $ | | |
| -0.535 | $ 3d_{x^2-y^2}h\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | -0.535 | $ 3d_{xy}h\overline{3d_{xy}} $ | | | | |
| ${}^2\text{P}$ | -0.632 | $ 3d_{zz}3d_{xz}\overline{h} $ | +0.365 | $ 3d_{x^2-y^2}3d_{xz}\overline{h} $ | -0.365 | $ 3d_{yz}3d_{xy}\overline{h} $ | ${}^2\Pi$ |
| | +0.183 | $ 3d_{x^2-y^2}h\overline{3d_{xz}} $ | +0.183 | $ 3d_{xy}h\overline{3d_{yz}} $ | +0.316 | $ 3d_{xz}h\overline{3d_{zz}} $ | |
| | -0.316 | $ 3d_{zz}h\overline{3d_{xz}} $ | -0.183 | $ 3d_{xz}h\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | -0.183 | $ 3d_{yz}h\overline{3d_{xy}} $ | |
| | +0.632I | $ 3d_{zz}3d_{yz}\overline{h} $ | -0.365I | $ 3d_{xy}3d_{xz}\overline{h} $ | +0.365I | $ 3d_{x^2-y^2}3d_{yz}\overline{h} $ | ${}^2\Sigma$ |
| | +0.183I | $ 3d_{x^2-y^2}h\overline{3d_{yz}} $ | -0.183I | $ 3d_{xy}h\overline{3d_{xz}} $ | -0.316I | $ 3d_{yz}h\overline{3d_{zz}} $ | |
| | +0.316I | $ 3d_{zz}h\overline{3d_{yz}} $ | +0.183I | $ 3d_{xz}h\overline{3d_{xy}} $ | -0.183I | $ 3d_{yz}h\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | |
| +0.365I | $ 3d_{yz}3d_{xz}\overline{h} $ | -0.730I | $ 3d_{x^2-y^2}3d_{xy}\overline{h} $ | -0.183I | $ 3d_{xz}h\overline{3d_{yz}} $ | | |
| +0.183I | $ 3d_{yz}h\overline{3d_{xz}} $ | -0.365I | $ 3d_{x^2-y^2}h\overline{3d_{xy}} $ | +0.365I | $ 3d_{xy}h\overline{3d_{x^2-y^2}} $ | | |

TAB. A.2: Configuration de départ : $(3d^2h^1)$

A.3 Détails de l'obtention des fonctions modèles dans le cas où le Sc^+ est dans une configuration $4s^1 3d^1$

On applique l'algorithme 1.1 (page 25) dans le cas où le Sc^+ est dans une configuration électronique $4s^1 3d^1$. On a un électron $4s$ ($\ell=0$) et un électron $3d$ ($\ell=2$). Pour avoir un L_z maximum, on place l'électron d dans l'OA telle que $m_\ell = 2$, c'est-à-dire l'OA complexe d_{2+} . Les deux électrons étant indépendants, on leur donne un spin α à tous les deux afin de maximiser S_z . On aboutit à un déterminant que l'on note en abrégé $|\text{sd}_{2+}|$. Ce déterminant est la composante $L_z = 2, S_z = 1$ de l'état 3D ($4s^1 3d^1$) du Sc^+ . Si l'on fait la liste de toutes les autres composantes ($S_z = 1, 0$) de cet état, on obtient : $\{|\text{sd}_{2+}|; |\text{sd}_+|; |\text{sd}_0|; |\text{sd}_-|; |\text{sd}_{2-}|; |\overline{\text{sd}}_{2+}| + |\overline{\text{sd}}_{2+}|; |\overline{\text{sd}}_+| + |\overline{\text{sd}}_+|; |\overline{\text{sd}}_0| + |\overline{\text{sd}}_0|; |\overline{\text{sd}}_-| + |\overline{\text{sd}}_-|; |\overline{\text{sd}}_{2-}| + |\overline{\text{sd}}_{2-}|\}$

Cherchons le ou les autres états de $L=2$. Si $S_z = 1$, on a une seule composante qui corresponde : $|\text{sd}_{2+}|$, on a un déterminant et une composante, aucune autre composante n'étant possible dans cette base. On recommence pour $S_z = 1$. On a une composante : $|\overline{\text{sd}}_{2+}| + |\overline{\text{sd}}_{2+}|$ qui s'écrit sur deux déterminants. Il y a donc une composante orthogonale $|\overline{\text{sd}}_{2+}| - |\overline{\text{sd}}_{2+}|$ qui correspond à l'état 1D ($4s^1 3d^1$). On rajoute à la liste globale de composantes, toutes celles découlant de cet état : $\{|\overline{\text{sd}}_{2+}| - |\overline{\text{sd}}_{2+}|; |\overline{\text{sd}}_+| - |\overline{\text{sd}}_+|; |\overline{\text{sd}}_0| - |\overline{\text{sd}}_0|; |\overline{\text{sd}}_-| - |\overline{\text{sd}}_-|; |\overline{\text{sd}}_{2-}| - |\overline{\text{sd}}_{2-}|\}$

On cherche maintenant d'éventuels états tels que $L=1$. Si $S_z = 1$, on a une composante $|\text{sd}_+|$ qui s'exprime sur un seul déterminant. Il n'y a pas d'autres composantes. De même pour $S_z = 0$, il y a deux composantes : $|\overline{\text{sd}}_+| + |\overline{\text{sd}}_+|$ et $|\overline{\text{sd}}_+| - |\overline{\text{sd}}_+|$ qui s'expriment sur deux déterminants. Dans un cas comme dans l'autre, on ne peut pas trouver de composantes orthogonales. De la même manière, on montre qu'il n'y a pas d'états tels que $L=0$.

En définitive, on a des états 1D et 3D du Sc^+ exprimés dans une base de déterminants bâtis sur des OA complexes. Pour repasser sur des OA réelles, on fait la somme et la différence des composantes de même $|L_z|$. Dans le cas des composantes du 3D , on obtient :

$$\begin{aligned}
|L = 2, L_z = 2 \rangle + |L = 2, L_z = -2 \rangle &\rightarrow |\text{sd}_{2+}| + |\text{sd}_{2-}| = 2|\text{sd}_{x^2-y^2}|/\sqrt{2} & {}^3\Delta \\
|L = 2, L_z = 2 \rangle - |L = 2, L_z = -2 \rangle &\rightarrow |\text{sd}_{2+}| - |\text{sd}_{2-}| = 2i|\text{sd}_{xy}|/\sqrt{2} & {}^3\Delta \\
|L = 2, L_z = 1 \rangle + |L = 2, L_z = -1 \rangle &\rightarrow |\text{sd}_+| + |\text{sd}_-| = -2i|\text{sd}_{yz}|/\sqrt{2} & {}^3\Pi \\
|L = 2, L_z = 1 \rangle - |L = 2, L_z = -1 \rangle &\rightarrow |\text{sd}_+| - |\text{sd}_-| = -2|\text{sd}_{xz}|/\sqrt{2} & {}^3\Pi \\
|L = 2, L_z = 0 \rangle &\rightarrow |\text{sd}_0| = |\text{sd}_{z^2}| & {}^3\Sigma
\end{aligned}$$

On procède de même pour le 1D .

$$\begin{aligned}
|\overline{\text{sd}}_{x^2-y^2}| - |\overline{\text{sd}}_{x^2-y^2}| & \quad |\overline{\text{sd}}_{xy}| - |\overline{\text{sd}}_{xy}| & {}^1\Delta \\
|\overline{\text{sd}}_{xz}| - |\overline{\text{sd}}_{xz}| & \quad |\overline{\text{sd}}_{yz}| - |\overline{\text{sd}}_{yz}| & {}^1\Pi \\
|\overline{\text{sd}}_{z^2}| - |\overline{\text{sd}}_{z^2}| & & {}^1\Sigma
\end{aligned}$$

Il ne reste plus qu'à effectuer le couplage avec l'hydrogène. Si l'on s'intéresse aux seules composantes Σ , on obtient deux fonctions modèles doublets. La première provenant du couplage du 1D se calcule comme $|0, 0 \rangle \otimes |1/2, 1/2 \rangle$, d'où :

$$|\overline{\text{sd}}_{z^2} \text{h}| - |\overline{\text{sd}}_{z^2} \text{h}| :^2 \Sigma$$

La deuxième provient du couplage avec le $^3D : |1, 0\rangle \otimes |1/2, 1/2\rangle - 2|1, 1\rangle \otimes |1/2, -1/2\rangle$.

$$|\bar{s}d_z^2h\rangle + |\bar{s}\bar{d}_z^2h\rangle - 2|sd_z^2\bar{h}\rangle :^2 \Sigma$$

Annexe B

Rotation d'un hamiltonien effectif

B.1 Rotation des orbitales atomiques d

On passe du repère local (x_a, y_a, z_a) au repère du laboratoire (x, y, z) , grâce à une transformation linéaire :

$$x_a = a_{11}x + a_{12}y + a_{13}z \quad y_a = a_{21}x + a_{22}y + a_{23}z \quad z_a = a_{31}x + a_{32}y + a_{33}z$$

On applique cette transformation aux cinq orbitales d, l'orbitale s restant inchangée par rotation. Ainsi, par exemple, l'orbitale $d_{x_a y_a}$ se transforme en :

$$\begin{aligned} d_{x_a y_a} &= (a_{11}x + a_{12}y + a_{13}z)(a_{21}x + a_{22}y + a_{23}z) \\ &= a_{11}a_{21}x^2 + a_{11}a_{22}xy + a_{11}a_{23}xz + \\ &\quad a_{12}a_{21}yx + a_{12}a_{22}y^2 + a_{12}a_{23}yz \\ &\quad a_{13}a_{21}zx + a_{13}a_{22}zy + a_{13}a_{23}z^2 \end{aligned}$$

On constate que l'on fait apparaître des orbitales d_y^2 et d_x^2 . De plus, l'orbitale couramment notée d_{z^2} s'écrit en fait $d_{2z^2-x^2-y^2}$. En définitive, on obtient l'image des cinq orbitales d sur la base $\{d_{x^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{y^2}, d_{yz}, d_{z^2}\}$. Cette image peut être représentée sous la forme d'une matrice 6×5 : Im_d .

Comme on cherche l'image des cinq orbitales d locales dans la base des cinq orbitales d du laboratoire, on procède comme suit :

On cherche la matrice de recouvrement, notée S_{d6} , de la base $\{|d_{x^2}\rangle, |d_{xy}\rangle, |d_{xz}\rangle, |d_{y^2}\rangle, |d_{yz}\rangle, |d_{z^2}\rangle\}$. Les orbitales d étant orthogonales entre elles, les seuls recouvrements qu'il reste à calculer sont :

$$\begin{aligned} \langle d_{x^2} | d_{x^2} \rangle &= \langle d_{y^2} | d_{y^2} \rangle = \langle d_{z^2} | d_{z^2} \rangle = d^2 \\ \langle d_{x^2} | d_{y^2} \rangle &= \langle d_{x^2} | d_{z^2} \rangle = \langle d_{y^2} | d_{z^2} \rangle = h^2 \end{aligned}$$

Si on fait les calculs, on aboutit à $h^2 = 4/(240N^2)$ et $d^2 = 3h^2$, avec $N = 1/\sqrt{6}$.

$$S_{d6} = \begin{array}{l} |d_{x^2} \rangle \\ |d_{xy} \rangle \\ |d_{xz} \rangle \\ |d_{yy} \rangle \\ |d_{yz} \rangle \\ |d_{z^2} \rangle \end{array} \begin{array}{c} |d_{x^2} \rangle \quad |d_{xy} \rangle \quad |d_{xz} \rangle \quad |d_{y^2} \rangle \quad |d_{yz} \rangle \quad |d_{z^2} \rangle \\ \left[\begin{array}{cccccc} d^2 & 0 & 0 & h^2 & 0 & h^2 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ h^2 & 0 & 0 & d^2 & 0 & h^2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & h^2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right] \end{array}$$

On appelle M_d l'image des orbitales d du laboratoire $\{|d_{x^2-y^2} \rangle, |d_{xy} \rangle, |d_{xz} \rangle, |d_{yz} \rangle, |d_{z^2} \rangle\}$ dans la base $\{|d_{x^2} \rangle, |d_{xy} \rangle, |d_{xz} \rangle, |d_{y^2} \rangle, |d_{yz} \rangle, |d_{z^2} \rangle\}$.

L'image des orbitales d locales dans la base des orbitales d du laboratoire s'écrit

$$\text{Rot}_d = {}^t M_d \cdot S_{d6} \cdot \text{Im}_d$$

Bibliographie

- [1] J. P. COLMAN, L. S. HEGEDUS, J. R. NORTON et R. G. FINKE, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*. University Science Books, 1987.
- [2] N. KOGA, J. H. C. DANIEL, X. Y. FU et K. MOROKUMA, « Potential energy profile of a full catalytic cycle of olefin hydrogenation by the Wilkinson catalyst », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 109, n° 11, 1987, p. 3455–3456.
- [3] F. MASERAS, A. LLEDOS, E. CLOT et O. EISENSTEIN, « Transition metal polyhydrides : From qualitative ideas to reliable computational studies », *Chemical Reviews*, vol. 100, n° 2, 2000, p. 601–636.
- [4] Y. JEAN, O. EISENSTEIN, F. VOLATRON *et al.*, « Interaction between d^6 ML_5 metal fragments and hydrogen : η_2 - H_2 vs dihydride structure », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 108, n° 21, 1986, p. 6587–6592.
- [5] J. ELKIND et P. ARMENTROUT, « State-specific reactions of atomic transition-metal ions with H_2 , HD, and D_2 : Effects of d orbitals on chemistry », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, n° 8, 1987, p. 2037–2045.
- [6] J. E. BUSHNELL, P. R. KEMPER, P. MAITRE et M. T. BOWERS, « Insertion of Sc^+ into H_2 : The first example of cluster-mediated σ -bond activation by a transition metal center », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 116, n° 21, 1994, p. 9710–9718.
- [7] A. J. H. WATCHERS, « Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third-row atoms », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 52, n° 3, 1970, p. 1033–1036.
- [8] G. OHANESSIAN et W. A. GODDARD-III, « Valence-bond concepts in transition metals : Metal hydride diatomic cations », *Accounts of Chemical Research*, vol. 23, n° 11, 1990, p. 386–392.
- [9] J. ELKIND, L. SUNDERLIN et P. ARMENTROUT, « Periodic trends in chemical reactivity : Reactions of Sc^+ , Y^+ , La^+ , and Lu^+ with H_2 , D_2 and hd. », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 93, n° 8, 1989, p. 3151–3158.
- [10] F. X. GADÉA et M. PÉLISSIER, « Approximately diabatic states : A relation between effective hamiltonian techniques and explicit cancellation of the derivative coupling », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 93, n° 1, 1990, p. 545–551.
- [11] P. DURAND et J.-P. MALRIEU, « Effective hamiltonians and pseudo-operators as tools for rigorous modelling », *Advances in chemical Physics*, vol. 67, n° I, 1987, p. 321–412.

- [12] B. WENDEL, éditeur, *Spectral Line Shapes*, p. 615–629. Walter de Gruyter, 1981. article de Bernard Lévy.
- [13] J. K. PERRY, *Alkane Activation by First, Second, and Third Row Transition Metal Ions : Organometallic Chemistry in the Gas Phase*. Thèse de doctorat, California Institute of Technology, 1994.
- [14] C. C. TANNOUJJI, D. DIU et F. LALOË, *Mécanique quantique*, p. 689. Hermann, 1977.
- [15] F. ILLAS, M. MERCHAN, M. PELISSIER et J.-P. MALRIEU, « Inexpensive determinations of valence virtual MOs for CI calculations », *Chemical Physics*, vol. 107, n° 2-3, 1986, p. 361–380.
- [16] G. CHAMBAUD, M. GÉRARD-AÏN, B. LÉVY et P. PERNOT, « Valence-bond calculations with polarized atomic orbitals », *Chemical Physics*, vol. 90, n° 3-4, 1984, p. 271–289.
- [17] H. HEITLER et F. LONDON, *Z. Phys.*, vol. 44, 1927, p. 455.
- [18] W. KOLOS et L. WOLNIEWICZ, « Potential-energy curves for the $X^1\Sigma_g^+$, $b^3\sigma_u^+$, and $C^1\Pi_u$ states of the hydrogen molecule », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, n° 7, 1965, p. 2429–2441.
- [19] M. SCHMIDT, K. BALDRIDGE, J. BOATZ *et al.*, « General atomic and molecular electronic structure system », *Journal of Computational Chemistry*, vol. 14, n° 11, 1993, p. 1347–1363.
- [20] C. W. BAUSCHLICHER JR, « The construction of modified virtual orbitals (MVO's) which are suited for configuration interaction calculations », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 72, n° 2, 1980, p. 880–885.
- [21] J. L. WHITTEN, « Remarks on the description of excited electronic states by configuration interaction theory and a study of the $1(\pi \rightarrow \pi^*)$ state of H_2CO », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 56, n° 11, 1972, p. 5458–5466.
- [22] G. CHAMBAUD et B. LEVY, « CaH^* potential curves : a simple theoretical treatment of intershell effects », *Journal of Physics B*, vol. 22, n° 20, 1989, p. 3155–3165.
- [23] P. LÖWDIN, *Advance in Physics*, vol. 5, 1956, p. 1.
- [24] B. C. CARLSON et J. M. KELLER, « Orthogonalization procedures and the localization of wannier functions », *Physical Review*, vol. 105, n° 1, 1957, p. 102–103.
- [25] H. B. CHIRGWIN et C. COULSON, *Proceedings of the Royal Society of London A*, vol. 2, 1950, p. 196.
- [26] S. SHAIK, P. MAÎTRE, G. SINI et P. C. HIBERTY, « The charge-shift bonding concept. Electron-pair bonds with very large ionic-covalent resonance energies », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, n° 20, 1992, p. 7861–7866.
- [27] C. E. MOORE, *Atomic energy levels*, vol. I, p. 22, 262. United States department of commerce, 1949.
- [28] A. E. ALVARADO-SWAISGOOD et J. F. HARRISON, « Electronic and geometric structures of ScH^+ and ScH_2^+ », *Journal of Physical Chemistry*, vol. 89, 1985, p. 5198.

- [29] P. MAÎTRE, J.-M. LEFOUR, G. OHANESSIAN et P. C. HIBERTY, « Correlation-consistent valence bond method with purely local orbitals. application to H_2 , Li_2 , FH , F_2 and collinear H_3 and Li_3 », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, n° 10, 1990, p. 4082–4093.
- [30] W. H. GERBER et E. SCHUMACHER, « The dynamic Jahn-Teller effect in the electronic ground state of Li_3 . An *ab initio* calculation of the bo hypersurface and the lowest vibronic states of Li_3 », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 69, n° 4, 1978, p. 1692–1703.
- [31] T. H. DUNNING-JR, « Gaussian basis functions for use in molecular calculations. iii. Contractions of (10s6p) atomic basis sets for the first-row atoms », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 55, n° 2, 1971, p. 716–723.
- [32] D. R. LIDE, éditeur, *Handbook of Chemistry and Physics*, chap. 9, p. 19. CRC PRESS, 73^e édition, 1992.
- [33] B. LIU, « *Ab initio* potential energy surface for linear H_3 », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 58, n° 5, 1973, p. 1925–1937.
- [34] A. I. BOOTHROYD, W. J. KEOGH, P. G. MARTIN et M. R. PETERSON, « A refined H_3 potential energy surface », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, n° 18, 1996, p. 7139–7152.
- [35] P. MAÎTRE, P. C. HIBERTY, G. OHANESSIAN et S. SHAIK, « Quantitative valence bond computations of curve-crossing diagrams for model atom exchange reactions », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, 1990, p. 4089–4093.
- [36] L. PAULING, « Atomic radii and interatomic distances in metals », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 69, n° 3, 1947, p. 542–553.
- [37] C. NGÔ et H. NGÔ, *Physique quantique Introduction*, chap. 6.5, p. 254–258. Masson, 2^e édition, 1995.
- [38] A. RAPPÉ et T. UPTON, « Activation of dihydrogen by scandium ions », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 85, n° 8, 1986, p. 4400–4410.
- [39] M. ROSI et C. W. BAUSCHLICHER-JR, « The binding energies of one and two water molecules to the first transition-row metal positive ions », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 90, n° 12, 1989, p. 7264–7272.
- [40] P. R. KEMPER, P. WEIS, M. T. BOWERS et P. MAITRE, « Origin of bonding interactions in $Cu^+(H_2)_n$ clusters : An experimental and theoretical investigation », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, n° 51, 1998, p. 13494–13502.
- [41] M. J. MANARD, J. E. BUSHNELL, S. L. BERNSTEIN et M. T. BOWERS, « Origin of bonding interactions in $Cu^{2+}(H_2)_n$ clusters : An experimental and theoretical investigation », *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 106, n° 42, 2002, p. 10027–10032.
- [42] P. R. KEMPER, J. E. BUSHNELL, P. MAITRE et M. T. BOWERS, « Comment on "the origin of anomalous bond dissociation energies of $V^+(H_2)_n$ clusters" », *Chemical Physics Letters*, vol. 242, n° 1-2, 1995, p. 244–248.

- [43] R. L. WOODIN, D. S. BOMSE et J. L. BEAUCHAMP, « Multiphoton dissociation of molecules with low power continuous wave infrared laser radiation », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 100, n° 10, 1978, p. 3248–3250.
- [44] J.-M. ORTEGA, « Extension to far-infrared of the clio fel facility », dans *Proceedings of the International Symposium on IR FELs and Applications, Noda, Chiba, Japan, 2002*. Avail : <http://www.lure.u-psud.fr/CLIO/tokyo.pdf>.
- [45] P. MAÎTRE, S. L. CAËR, A. SIMON *et al.*, « Ultrasensitive spectroscopy of ionic reactive intermediate in the gas phase performed with the first coupling of an IR FEL with an FTICR-MS », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, vol. 507, 2003, p. 541–546.
- [46] A. G. MARSHALL, C. L. HENDRICKSON et G. S. JACKSON, « Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry : A primer », *Mass Spectrometry Review*, vol. 17, 1998, p. 1–35.
- [47] D. DAHL. « simion ». <http://www.simion.com/>.
- [48] L. SCHWEIKHARD, J. ZIEGLER, H. BOPP et K. LÜTZENKIRCHEN, « The trapping condition and a new instability of the ion motion in the ion cyclotron resonance trap », *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, vol. 141, n° 1, 1995, p. 77–90.
- [49] T. D. JAEGER, D. VAN HEIJNSBERGEN, S. J. KLIPPENSTEIN *et al.*, « Vibrational spectroscopy and density functional theory of transition-metal ion-benzene and di-benzene complexes in the gas phase », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, n° 35, 2004, p. 10981–10991.
- [50] A. J. STACE, « Infrared photophysics in an ion trap », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 109, n° 17, 1998, p. 7214–7223.
- [51] M. SENA et J. M. RIVEROS, « Thermal dissociation of acetophenone molecular ions activated by infrared radiation », *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 101, n° 24, 1997, p. 4384–4391.
- [52] M. D. HALLS et H. B. SCHLEGEL, « Comparison of the performance of local, gradient-corrected, and hybrid density functional models in predicting infrared intensities », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 109, n° 24, 1998, p. 10587–10593.
- [53] M. D. HALLS, J. VELKOVSKI et H. B. SCHLEGEL, « Harmonic frequency scaling factors for Hartree-Fock, S-VWN, B-LYP, B3-LYP, B3-PW91 and MP2 with the Sadlej pVTZ electric property basis set », *Theoretical Chemistry Accounts : Theory, Computation, and Modeling*, vol. 105, n° 6, 2001, p. 413–421.
- [54] P. BOISSEL et P. DE PARSEVAL, « Fragmentation of isolated ions by multiple photon absorption : A quantitative study », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 106, n° 12, 1997, p. 4973–4984.
- [55] G. WHITTEN et B. S. RABINOVITCH, « Accurate and facile approximation for vibrational energy-level sums », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 38, n° 10, 1963, p. 2466–2473.

- [56] A. SIMON, W. JONES, J.-M. ORTEGA *et al.*, « Infrared multiphoton dissociation spectroscopy of gas-phase mass-selected hydrocarbon-Fe⁺ complexes », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, n° 37, 2004, p. 11666–11674.
- [57] H. OH, C. LIN, H. Y. HWANG *et al.*, « Infrared photodissociation spectroscopy of electro sprayed ions in a fourier-transform mass spectrometer », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, n° 11, 2005, p. 4076–4083.
- [58] P. BOISSEL, P. DE PARSEVAL, P. MARTY et G. LEFÈVRE, « Fragmentation of isolated ions by multiple photon absorption : A quantitative study », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 106, n° 12, 1997, p. 4973–4984.
- [59] M. SENA et J. M. RIVEROS, « Dissociation of p-cymene molecular ions induced by thermal radiation », *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 227, n° 1, 2003, p. 134–135.
- [60] R. DUNBAR et T. MCMAHON, « Activation of unimolecular reactions by ambient blackbody radiation », *Science*, vol. 279, n° 5348, 1998, p. 194–197.
- [61] G. HERZBERG, *Molecular spectra and Molecular structure. I Spectra of Diatomic Molecules*, chap. I, p. 19–21. D. Van Nostrand Company, Inc., 1950.
- [62] J. LEMAIRE, P. BOISSEL, M. HENINGER *et al.*, « Gas phase infrared spectroscopy of selectively prepared ions », *Physical Review Letters*, vol. 89, n° 27, 2002, p. 273002–1–273002–4.
- [63] M. HENINGER, *Étude par spectrométrie de résonance cyclotronique ionique de réactions et relaxations d'ions à énergie de collision thermique*. Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 1988.
- [64] S. LE CAËR, M. HENINGER, J. LEMAIRE *et al.*, « Structural characterization of selectively prepared cationic iron complexes bearing monodentate and bidentate ether ligands using infrared photodissociation spectroscopy », *Chemical Physics Letter*, vol. 385, n° 3-4, 2004, p. 273–279.
- [65] « Felix ». site web. <http://www.rijnh.nl/n4/n3/f1234.htm>.
- [66] T. OKA, « Observation of the infrared spectrum of H₃⁺ », *Physical Review Letter*, vol. 45, n° 7, 1980, p. 531–534.
- [67] R. SAYKALLY, « Infrared-laser spectroscopy of molecular-ions », *Science*, vol. 239, 1988, p. 157–161.
- [68] « NIST chemistry webbook, standard reference database number 69 ». site web, 2003. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [69] K. M. ERVIN, « Experimental techniques in gas-phase ion thermochemistry », *Chemical Reviews*, vol. 101, n° 2, 2001, p. 391–444.
- [70] C. W. BAUSCHLICHER JR et H. PARTRIDGE, « The sensitivity of B3LYP atomization energies to the basis set and a comparison of basis set requirements for CCSD(T) and B3LYP », *Chemical Physics Letters*, vol. 240, n° 1995, 1995, p. 533–540.

- [71] B. J. LYNCH et D. G. TRUHLAR, « How well can hybrid density functional methods predict transition state geometries and barrier heights? », *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, n° 13, 2001, p. 2936–2941.
- [72] A. RICCA et C. W. BAUSHLICHER JR, « A comparison of density functional theory with *ab initio* approaches for system involving first transition row metals », *Theoretica Chimica Acta*, vol. 92, n° 2, 1995, p. 123–131.
- [73] T. JAEGER, D. VAN HEIJNSBERGEN, S. KLIPPENSTEIN *et al.*, « Vibrational spectroscopy and density functional theory of transition-metal ion-benzene and dibenzene complexes in the gas phase », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, n° 35, 2004, p. 10981–10991.
- [74] B. S. FREISER, éditeur, *Organometallic Ion Chemistry*, p. 303. Kluwer academic publishers, 1996.
- [75] S. LE CAËR, *Étude expérimentale et théorique de la structure et de la réactivité de complexes cationiques du fer en phase gazeuse*. Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, centre d'Orsay, 2003.
- [76] B. CHIAVARINO, M. E. CRESTONI, S. FORNARINI *et al.*, « Protonated phénylsilane in the gas phase : the *Ips*-isomer is characterized by infrared multiphoton dissociation spectroscopy », *ChemPhysChem*, vol. 6, n° 3, 2005, p. 437–440.

Résumé

Deux modèles sont développés afin d'interpréter la physico-chimie des ions organométalliques en phase gazeuse.

Les surfaces de potentiel associées à la réactivité sont modélisées dans le cadre de la théorie des hamiltoniens effectifs, et l'on s'intéresse plus particulièrement à l'addition oxydante d'un ion L_nM^+ sur une liaison H-H. L'idée est de bâtir un hamiltonien effectif associé aux électrons actifs, c'est-à-dire à l'insertion de M^+ dans la liaison H-H, puis d'utiliser une approche de type champ de ligands pour traiter l'effet des ligands spectateurs (L_n). L'originalité de l'approche réside surtout dans la construction du hamiltonien effectif associé à $M^+ + H-H$. Il est bâti à partir de potentiels à deux corps associés à $M^+ - H$ et H-H, dérivés de calculs *ab initio* sur les états électroniques de valence de ces fragments. En utilisant une correction appropriée pour les termes à trois corps, notre modèle localise correctement les points stationnaires de $M^+ + H_2$, et la précision sur leurs énergies relatives est de l'ordre de 20 kJ/mol.

La seconde partie porte sur le développement d'un modèle cinétique pour interpréter l'efficacité de fragmentation d'ion induite par une absorption multiphotonique infrarouge en phase gazeuse, phénomène exploité pour obtenir le spectre IR d'ions formés en spectrométrie de masse. Les paramètres de notre modèle sont associés à la focalisation et à la structure temporelle du laser, ainsi qu'à la trajectoire et aux paramètres physico-chimiques des ions. La très bonne simulation de plusieurs expériences permet de mieux comprendre les phénomènes observés et constituera un guide précieux pour les prochaines campagnes d'expériences.

Abstract

Two models are designed in order to contribute to the interpretation of the physicochemistry of organometallics ions in gas phase.

Potential energy surfaces associated with reactivity are designed using effective hamiltonian theory with a special emphasis on the oxydative addition of an L_nM^+ ion into a H-H bond. The principle is to build an effective hamiltonian associated with the active electrons, i.e. with the insertion of M^+ into H-H link, then to use an approach similar to the ligand field theory to treat the effect of the spectator ligands (L_n). The construction of the effective Hamiltonian associated with $M^+ + H-H$ constitutes the novelty of our approach. It is constructed from two-body potentials ($M^+ - H$ or H-H), derived from *ab initio* calculations on the valence electronic states of these fragments. Using a correction to account for three-body terms, geometry of the stationary points of $M^+ + H_2$ are located with a good precision, and the error associated to their relative energies is about 20 kJ/mol.

The second part is devoted to the development of a kinetic model to interpret the fragmentation yield of mass-selected ions induced by an Infra-Red MultiPhotonic Dissociation (IRMPD) process in gas phase, which are used to derive IR spectrum of ions prepared in a mass spectrometer. A first set of parameters is associated to the focusing and the temporal structure of the laser, the second one to the trajectory and the physicochemical parameters of the ions. The very accurate simulation of several experiments allows for a better understanding of the relative IRMPD intensities observed and will constitute a usefull guide for future experiments.

Mots clefs

- | | |
|------------------------------|-----------------------------|
| 1 Hamiltoniens effectifs | 5 Photodissociation |
| 2 Chimie Quantique | 6 Chimie en phase gazeuse |
| 3 Réactions ion-molécule | 7 Spectroscopie infra-rouge |
| 4 Absorption Multiphotonique | 8 Laser à électrons libres |