

Thèse

Présentée par

David Zanuttini

En vue de l'obtention du

Doctorat de l'université de Caen



Simulation des molécules de métaux alcalins M_2^+ immergées dans des agrégats de néon

Structures, propriétés spectroscopiques, dynamiques non-adiabatiques

Thèse dirigée par

Benoit Gervais



Introduction : Sujet et motivations

- Impact des excitations électroniques sur les matériaux
- Étude des matériaux réels trop complexe
→ **Systemes modèles**

Introduction : Sujet et motivations

- Impact des excitations électroniques sur les matériaux
- Étude des matériaux réels trop complexe
 - **Systemes modèles**
- Molécules dans des agrégats de gaz rare
 - Accessibles à l'expérience et à la modélisation
 - Agrégat chimiquement inerte
 - Description simple de la structure électronique
 - Excitation contrôlée par laser : Transparence de l'agrégat

Introduction : Sujet et motivations

- Impact des excitations électroniques sur les matériaux
- Étude des matériaux réels trop complexe
 - **Systèmes modèles**
- Molécules dans des agrégats de gaz rare
 - Accessibles à l'expérience et à la modélisation
 - Agrégat chimiquement inerte
 - Description simple de la structure électronique
 - Excitation contrôlée par laser : Transparence de l'agrégat
- Historique
 - Li en matrice : Spectroscopie, effet Jahn-Teller
 - $Cl_2 Rg_n$: Effet de cage et pression, probabilité de dissociation
 - $Ca_2 Ar_n$: Spectroscopie, croisement de niveaux évités
 - $Na_2^{(+)} Ar_n$: Décalage des transitions, effet de cage
 - $I_2^- Ar_n$ photoexcité : Effet de cage, étude des fragments chargés

Introduction : Objectifs de la thèse

- Molécule alcaline chargée dans du néon : $M_2^+ Ne_n$
 - Li_2^+ , Na_2^+ , K_2^+
 - Forte solvatation de la molécule \neq sur la surface
 - Calcul fiable des états électroniques

Introduction : Objectifs de la thèse

- Molécule alcaline chargée dans du néon : $M_2^+ Ne_n$
 - Li_2^+ , Na_2^+ , K_2^+
 - Forte solvatation de la molécule \neq sur la surface
 - Calcul fiable des états électroniques
- Effet de la solvatation sur les propriétés de la molécule
 - Géométries d'équilibre dans l'état fondamental
 - Perturbation du spectre d'absorption
- Relaxation de l'énergie d'excitation
 - Influence du couplage « molécule-néon » sur la dynamique
 - Description des transitions non-radiatives
 - Présence de croisements de surfaces
 - Dynamique non-adiabatique

Table des matières

- 1 Modélisation
 - Position du problème
 - Structure électronique
 - Dynamique des ions
 - Dynamique non-adiabatique
- 2 Structures des systèmes $M_2^+ Ne_n$
 - Méthode de relaxation
 - Géométries d'équilibre
 - Spectroscopie d'absorption
- 3 Dynamiques des systèmes $M_2^+ Ne_n$
 - Aspects techniques
 - Influence de l'ordre des transitions
 - Probabilité de dissociation
 - Effet de cage
 - Analyse globale

Modélisation

1 Modélisation

- Position du problème
- Structure électronique
- Dynamique des ions
- Dynamique non-adiabatique

2 Structures des systèmes $M_2^+ Ne_n$

- Méthode de relaxation
- Géométries d'équilibre
- Spectroscopie d'absorption

3 Dynamiques des systèmes $M_2^+ Ne_n$

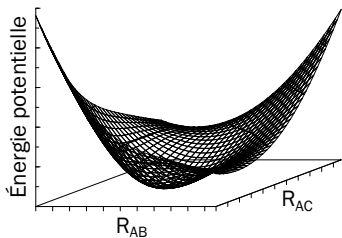
- Aspects techniques
- Influence de l'ordre des transitions
- Probabilité de dissociation
- Effet de cage
- Analyse globale

Position du problème

- Système complexe composé de noyaux et d'électrons
- Évolution régie par l'équation de Schrödinger
 - Résolution directe impossible !

Position du problème

- Système complexe composé de noyaux et d'électrons
- Évolution régie par l'équation de Schrödinger
 - **Résolution directe impossible !**
- Traitement séparé des électrons et des noyaux



- Représentation adiabatique
- Évolution des noyaux sur une surface d'énergie potentielle

Structure électronique : Hamiltonien modèle

- Systèmes $M_2^+ Ne_n$: 1 seul électron de valence
- Hamiltonien modèle à 1 électron

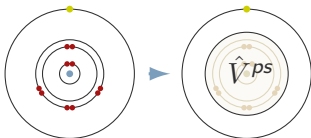
$$\hat{\mathcal{H}}_{elec} = -\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \sum_a \hat{V}_a^{ps} + \sum_a \hat{V}_a^{pol} + \sum_{a,b>a} V_{ab}^{pot}$$

Structure électronique : Hamiltonien modèle

- Systèmes $M_2^+ Ne_n$: 1 seul électron de valence
- Hamiltonien modèle à 1 électron

$$\hat{\mathcal{H}}_{elec} = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 + \sum_a \hat{V}_a^{ps} + \sum_a \hat{V}_a^{pol} + \sum_{a,b>a} V_{ab}^{pot}$$

- Pseudo-potentiels : Réduction du nombre d'électrons



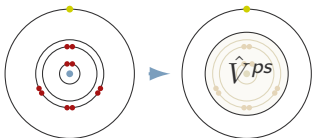
$$\hat{V}_a^{ps} = -\frac{Z_{eff}}{r_a} + \sum_{l,m} V_l^{eff} |Y_{lm}\rangle \langle Y_{lm}|$$

Structure électronique : Hamiltonien modèle

- Systèmes $M_2^+ Ne_n$: 1 seul électron de valence
- Hamiltonien modèle à 1 électron

$$\hat{\mathcal{H}}_{elec} = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 + \sum_a \hat{V}_a^{ps} + \sum_a \hat{V}_a^{pol} + \sum_{a,b>a} V_{ab}^{pot}$$

- Pseudo-potentiels : Réduction du nombre d'électrons



$$\hat{V}_a^{ps} = -\frac{Z_{eff}}{r_a} + \sum_{l,m} V_l^{eff} |Y_{lm}\rangle \langle Y_{lm}|$$

- Polarisation dipolaire des électrons de cœur

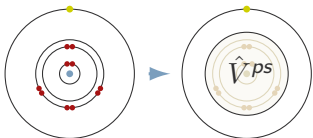
$$\hat{V}_a^{pol} = -\frac{\alpha_a}{2} \left[\mathbf{f}_a^{elec} - \sum_{b \neq a} \mathbf{F}_a^{ion b} \right]^2$$

Structure électronique : Hamiltonien modèle

- Systèmes $M_2^+ Ne_n$: 1 seul électron de valence
- Hamiltonien modèle à 1 électron

$$\hat{\mathcal{H}}_{elec} = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 + \sum_a \hat{V}_a^{ps} + \sum_a \hat{V}_a^{pol} + \sum_{a,b>a} V_{ab}^{pot}$$

- Pseudo-potentiels : Réduction du nombre d'électrons



$$\hat{V}_a^{ps} = -\frac{Z_{eff}}{r_a} + \sum_{l,m} V_l^{eff} |Y_{lm}\rangle \langle Y_{lm}|$$

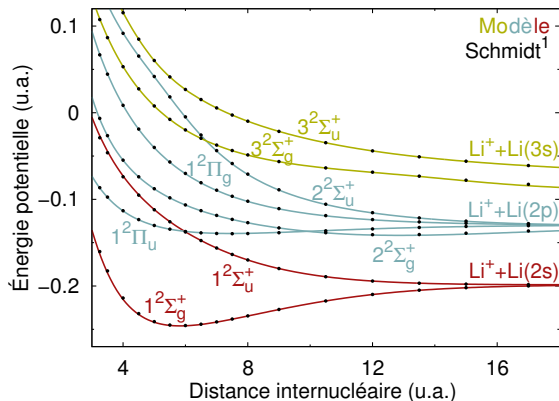
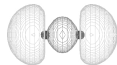
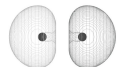
- Polarisation dipolaire des électrons de cœur

$$\hat{V}_a^{pol} = -\frac{\alpha_a}{2} \left[\mathbf{f}_a^{elec} - \sum_{b \neq a} \mathbf{F}_a^{ion b} \right]^2$$

- Diagonalisation sur une base de gaussiennes cartésiennes

Structure électronique : Test de la modélisation

- Spectres atomique et anionique, potentiels M_2^+ , M_2 , MNe

 $1^2\Pi_u$  $2^2\Sigma_g^+$  $1^2\Sigma_g^+$  $1^2\Sigma_u^+$ 

- Présence de croisements entre niveaux excités

¹I. Schmidt-Mink, W. Müller and W. Meyer. *Chem. Phys.*, 92, 263, 1985.

Dynamique des ions

- Surface d'énergie potentielle → Propagation des noyaux
- Dynamique classique : Résolution des équations de Newton

$$\frac{d\mathbf{R}_a}{dt} = \frac{\mathbf{P}_a}{M_a} \quad \text{et} \quad \frac{d\mathbf{P}_a}{dt} = \mathbf{F}_a$$

- Intégration numérique de \mathbf{R} et \mathbf{V} : Algorithme de Beeman¹

¹D. Beeman. *J. Comp. Phys.*, 20 : 130, 1976.

²R. P. Feynman. *Phys. Rev.*, 56 : 340, 1939.

³P. Pulay. *Mol. Phys.*, 17(2) : 197, 1969.

Dynamique des ions

- Surface d'énergie potentielle → Propagation des noyaux
- Dynamique classique : Résolution des équations de Newton

$$\frac{d\mathbf{R}_a}{dt} = \frac{\mathbf{P}_a}{M_a} \quad \text{et} \quad \frac{d\mathbf{P}_a}{dt} = \mathbf{F}_a$$

- Intégration numérique de \mathbf{R} et \mathbf{V} : Algorithme de Beeman¹
- Calcul des forces sur la PES de l'état i

$$F_a = -\frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial \mathbf{R}_a} = -\sum_{\mu\nu} c_{i\mu}^* \left(\frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_a} - \mathcal{E}_i \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_a} \right) c_{i\nu}$$

- Théorème de Feynman² et correction de Pulay³

¹D. Beeman. *J. Comp. Phys.*, 20 : 130, 1976.

²R. P. Feynman. *Phys. Rev.*, 56 : 340, 1939.

³P. Pulay. *Mol. Phys.*, 17(2) : 197, 1969.

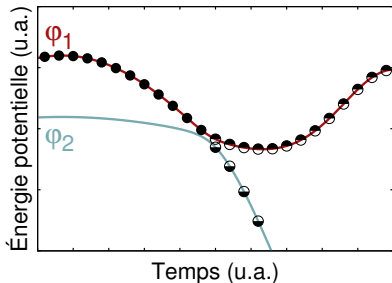
Dynamique non-adiabatique

- Approximation de Born-Oppenheimer
 - Hamiltonien diagonal : Couplages interdits entre états

¹J. C. Tully. *J. Chem. Phys.*, 93(2) : 1061, 1990.

Dynamique non-adiabatique

- Approximation de Born-Oppenheimer
 - Hamiltonien diagonal : Couplages interdits entre états
- Approximation invalide pour les croisements évités

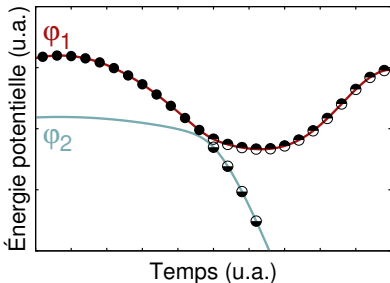


$$\begin{aligned} \Phi^{init} &= \varphi_1 \\ &\Downarrow \\ \text{Dépeuplement} \\ &\Downarrow \\ \Phi^{final} &= a_1 \varphi_1 + a_2 \varphi_2 \end{aligned}$$

¹J. C. Tully. *J. Chem. Phys.*, 93(2) : 1061, 1990.

Dynamique non-adiabatique

- Approximation de Born-Oppenheimer
 - Hamiltonien diagonal : Couplages interdits entre états
- Approximation invalide pour les croisements évités



$$\begin{aligned} \Phi^{init} &= \varphi_1 \\ &\Downarrow \\ \text{Dépeuplement} \\ &\Downarrow \\ \Phi^{final} &= a_1 \varphi_1 + a_2 \varphi_2 \end{aligned}$$

- Solution algorithmique : **Méthode de saut de surface de Tully**¹

¹J. C. Tully. *J. Chem. Phys.*, 93(2) : 1061, 1990.

Dynamique non-adiabatique : Algorithme de saut de surface

- Calcul de la variation de population

$$\frac{\partial |a_i|^2}{\partial t} = \sum_j b_{ij} = -2 \sum_j \Re(a_{ij}^* \mathbf{V} \underbrace{\langle \varphi_i | \partial \varphi_j / \partial \mathbf{R} \rangle}_{\mathbf{d}_{ij}})$$

Dynamique non-adiabatique : Algorithme de saut de surface

- Calcul de la variation de population

$$\frac{\partial |a_i|^2}{\partial t} = \sum_j b_{ij} = -2 \sum_j \Re(a_{ij}^* \mathbf{V} \underbrace{\langle \varphi_i | \partial \varphi_j / \partial \mathbf{R} \rangle}_{\mathbf{d}_{ij}})$$

- Algorithme basé sur la probabilité g_{ij} du saut $i \rightarrow j$

$$g_{ij} = b_{ij} \delta t / |a_i^2|$$

- Si $g_{ij} < 0$: Saut interdit
- Si $g_{ij} > 0$: Saut permis si $g_{ij} > \rho_{rand}$

Dynamique non-adiabatique : Algorithme de saut de surface

- Calcul de la variation de population

$$\frac{\partial |a_i|^2}{\partial t} = \sum_j b_{ij} = -2 \sum_j \Re(a_{ij}^* \mathbf{V} \underbrace{\langle \varphi_i | \partial \varphi_j / \partial \mathbf{R} \rangle}_{\mathbf{d}_{ij}})$$

- Algorithme basé sur la probabilité g_{ij} du saut $i \rightarrow j$

$$g_{ij} = b_{ij} \delta t / |a_i^2|$$

- Si $g_{ij} < 0$: Saut interdit
- Si $g_{ij} > 0$: Saut permis si $g_{ij} > \rho_{rand}$

- Conservation de l'énergie

$$\mathbf{p}'_a = \mathbf{p}_a + \beta \mathbf{q}_a$$

- Correction des impulsions ioniques

Résumé des étapes de la simulation

- Initialisation
 - Paramètres d'entrée : $\{\mathbf{R}_0, \mathbf{V}_0, \text{état } i\}$
 - Résolution de l'hamiltonien électronique : $\{\mathcal{E}_k, |\varphi_k\rangle\}$

Résumé des étapes de la simulation

- Initialisation
 - Paramètres d'entrée : $\{\mathbf{R}_0, \mathbf{V}_0, \text{état } i\}$
 - Résolution de l'hamiltonien électronique : $\{\mathcal{E}_k, |\varphi_k\rangle\}$
- Propagation des ions
 - Calcul des forces dans l'état i
 - Algorithme de Beeman : $\{\mathbf{R}, \mathbf{V}\}$

Résumé des étapes de la simulation

- Initialisation
 - Paramètres d'entrée : $\{\mathbf{R}_0, \mathbf{V}_0, \text{état } i\}$
 - Résolution de l'hamiltonien électronique : $\{\mathcal{E}_k, |\varphi_k\rangle\}$
- Propagation des ions
 - Calcul des forces dans l'état i
 - Algorithme de Beeman : $\{\mathbf{R}, \mathbf{V}\}$
- Calcul de la structure électronique
 - Résolution de l'hamiltonien électronique : $\{\mathcal{E}_k, |\varphi_k\rangle\}$
 - Suivi des orbitales par continuité de la fonction d'onde

Résumé des étapes de la simulation

- Initialisation
 - Paramètres d'entrée : $\{\mathbf{R}_0, \mathbf{V}_0, \text{état } i\}$
 - Résolution de l'hamiltonien électronique : $\{\mathcal{E}_k, |\varphi_k\rangle\}$
- Propagation des ions
 - Calcul des forces dans l'état i
 - Algorithme de Beeman : $\{\mathbf{R}, \mathbf{V}\}$
- Calcul de la structure électronique
 - Résolution de l'hamiltonien électronique : $\{\mathcal{E}_k, |\varphi_k\rangle\}$
 - Suivi des orbitales par continuité de la fonction d'onde
- Traitement non-adiabatique
 - Calcul des couplages non-adiabatiques et des populations
 - Algorithme de saut de surface de Tully
 - $i' = i$: Conservation de l'état : $\{\mathcal{E}_i, |\varphi_i\rangle\}$
 - $i' = j$: Changement d'état et d'impulsions : $\{\mathcal{E}_j, |\varphi_j\rangle, \mathbf{p}'\}$
 - Retour à l'étape de propagation avec $i = i'$

Structures des systèmes $M_2^+ Ne_n$

1 Modélisation

- Position du problème
- Structure électronique
- Dynamique des ions
- Dynamique non-adiabatique

2 Structures des systèmes $M_2^+ Ne_n$

- Méthode de relaxation
- Géométries d'équilibre
- Spectroscopie d'absorption

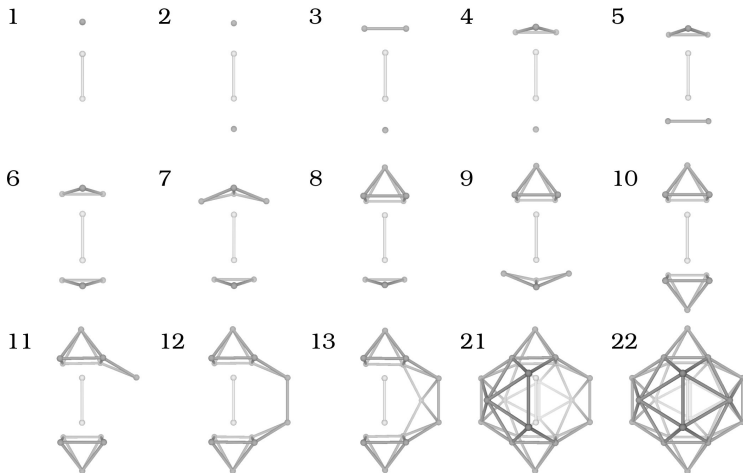
3 Dynamiques des systèmes $M_2^+ Ne_n$

- Aspects techniques
- Influence de l'ordre des transitions
- Probabilité de dissociation
- Effet de cage
- Analyse globale

Méthode de relaxation

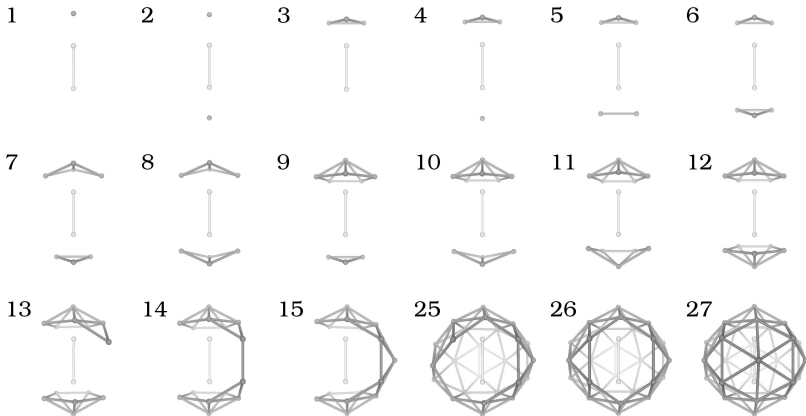
- Géométries d'équilibre : Minima de l'énergie totale
- Choix d'une géométrie initiale
- Dynamique amortie jusqu'à un minimum local : **Isomère**
 - Vitesse remise à zéro si $\mathbf{F}_X^a \cdot \mathbf{V}_X^a < 0$
 - Dynamique terminée quand l'énergie cinétique est nulle
- Test de plusieurs géométries initiales pour explorer la PES
- **Obtention de l'isomère le plus stable**

Géométries d'équilibre : $Li_2^+ Ne_n$



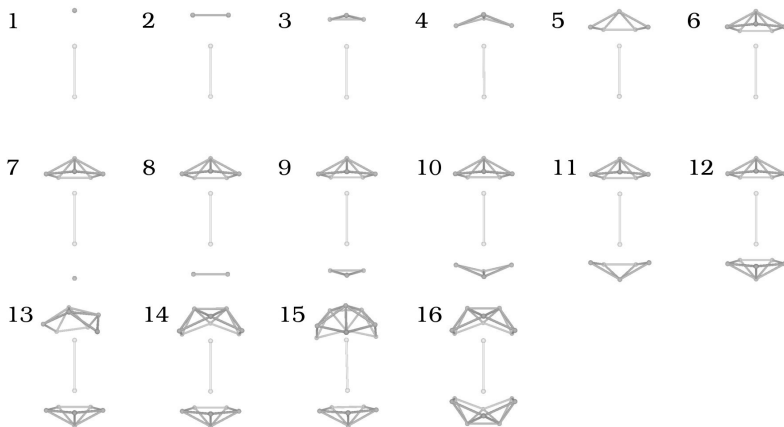
Première couche de solvatation pour $n = 22$ de symétrie D_{4h}

Géométries d'équilibre : $Na_2^+ Ne_n$

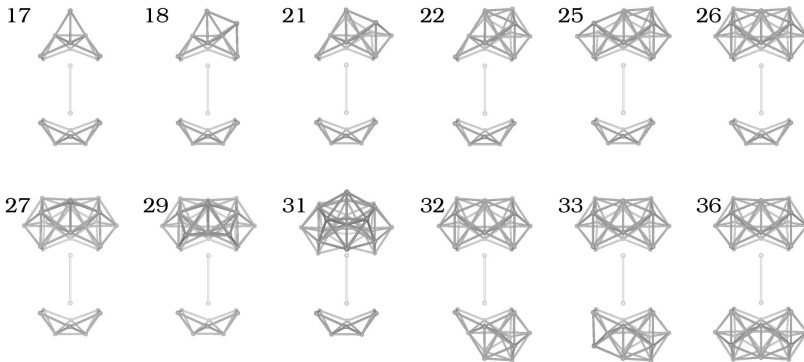


Première couche de solvation pour $n = 27$ de symétrie D_{5h}

Géométries d'équilibre : $K_2^+ Ne_n$



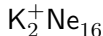
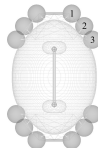
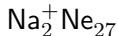
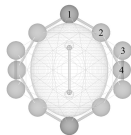
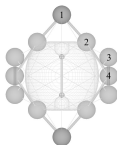
Géométries d'équilibre : $K_2^+ Ne_n$



Première couche de solvatation autour de $n=100$?

Géométries d'équilibre : Analyse globale

- Dépendance de la forme de l'orbitale $1^2\Sigma_g^+$

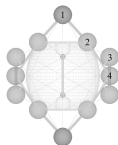
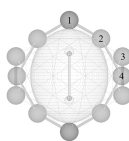
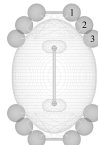


¹J. Douady. *J. Chem. Phys.*, 129(18) : 4303, 2008.

¹V. S. Batista. *J. Chem. Phys.*, 106(17) : 7102, 1997.

Géométries d'équilibre : Analyse globale

- Dépendance de la forme de l'orbitale $1^2\Sigma_g^+$


 $Li_2^+ Ne_{22}$

 $Na_2^+ Ne_{27}$

 $K_2^+ Ne_{16}$

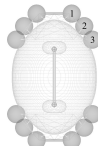
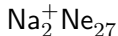
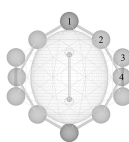
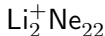
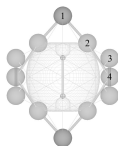
- Dépendance du rapport des énergies $E_{M^+ Ne}$ et E_{NeNe}
 - $Li_2^+ Ne_n$: La liaison $M^+ Ne$ impose la symétrie D_{4h}
 - $Na_2^+ Ne_n$: Équilibre entre les liaisons favorisant la symétrie D_{5h}
 - $K_2^+ Ne_n$: La liaison $NeNe$ impose l'arrangement icosaédrique

¹J. Douady. *J. Chem. Phys.*, 129(18) : 4303, 2008.

¹V. S. Batista. *J. Chem. Phys.*, 106(17) : 7102, 1997.

Géométries d'équilibre : Analyse globale

- Dépendance de la forme de l'orbitale $1^2\Sigma_g^+$



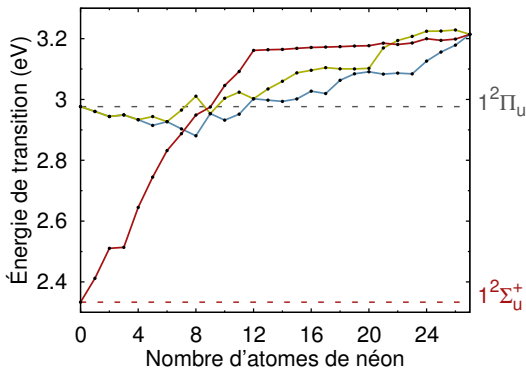
- Dépendance du rapport des énergies E_{M+Ne} et E_{NeNe}
 - $Li_2^+ Ne_n$: La liaison $M^+ Ne$ impose la symétrie D_{4h}
 - $Na_2^+ Ne_n$: Équilibre entre les liaisons favorisant la symétrie D_{5h}
 - $K_2^+ Ne_n$: La liaison $NeNe$ impose l'arrangement icosaédrique
- Similitudes avec les systèmes $Na_2^+ Ar_n$ ¹ et $I_2^- Ar_n$ ²

¹J. Douady. *J. Chem. Phys.*, 129(18) : 4303, 2008.

¹V. S. Batista. *J. Chem. Phys.*, 106(17) : 7102, 1997.

Spectroscopie d'absorption : $Na_2^+ Ne_n$

- Forte influence de l'agrégat sur les transitions



- Inversion de l'ordre naturel des états $1^2\Sigma_u^+$ et $1^2\Pi_u$

Dynamiques des systèmes $M_2^+Ne_n$

① Modélisation

- Position du problème
- Structure électronique
- Dynamique des ions
- Dynamique non-adiabatique

② Structures des systèmes $M_2^+Ne_n$

- Méthode de relaxation
- Géométries d'équilibre
- Spectroscopie d'absorption

③ Dynamiques des systèmes $M_2^+Ne_n$

- Aspects techniques
- Influence de l'ordre des transitions
- Probabilité de dissociation
- Effet de cage
- Analyse globale

Aspects techniques

- Temps des dynamiques
 - Pas de temps 25-30 u.a. : Conservation de l'énergie
 - Temps total 5 ps : Systèmes « stable »
 - Temps de calcul : Proportionnel à N^3
- Conditions initiales
 - Distribution de Maxwell-Boltzman à 15 K
 - Thermalisation pendant 1 ps
- Photo-excitation de la molécule « à la main »
- Analyse des fragments
 - Énergies, distances, charges
 - Algorithme de nucléation

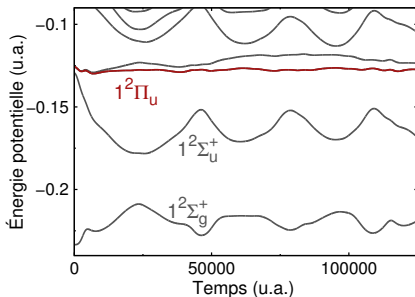
Influence de l'ordre des transitions

- $Na_2^+ Ne_6$: Ordre naturel $\mathcal{E}_{1^2\Sigma_u^+} < \mathcal{E}_{1^2\Pi_u}$

Influence de l'ordre des transitions

- $Na_2^+ Ne_6$: Ordre naturel $\mathcal{E}_{1^2\Sigma_u^+} < \mathcal{E}_{1^2\Pi_u}$

Dynamique sur l'état $1^2\Pi_u$

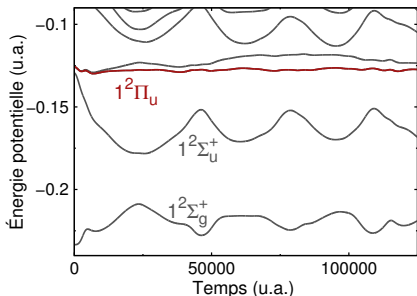


- Absence de croisement
- Stabilisation
- Faible éjection du néon

Influence de l'ordre des transitions

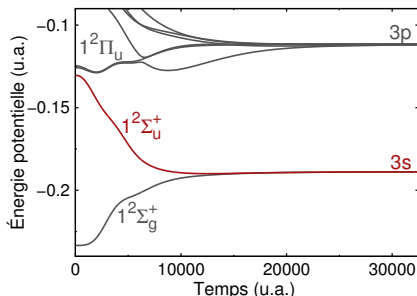
- $Na_2^+ Ne_6$: Ordre naturel $\mathcal{E}_{1^2\Sigma_u^+} < \mathcal{E}_{1^2\Pi_u}$

Dynamique sur l'état $1^2\Pi_u$



- Absence de croisement
- Stabilisation
- Faible éjection du néon

Transition sur l'état $1^2\Sigma_u^+$

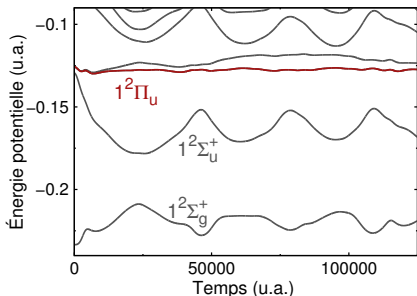


- Absence de croisement
- Dissociation rapide (0.5ps)
- Atomisation complète

Influence de l'ordre des transitions

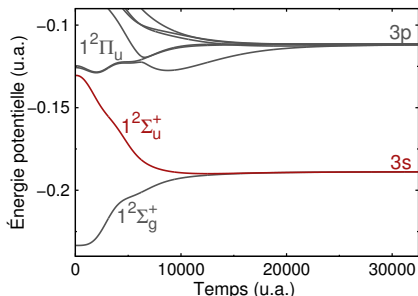
- $Na_2^+ Ne_6$: Ordre naturel $\mathcal{E}_{1^2\Sigma_u^+} < \mathcal{E}_{1^2\Pi_u}$

Dynamique sur l'état $1^2\Pi_u$



- Absence de croisement
- Stabilisation
- Faible éjection du néon

Transition sur l'état $1^2\Sigma_u^+$



- Absence de croisement
- Dissociation rapide (0.5ps)
- Atomisation complète

Similaire au cas libre : Faible influence de l'agrégat

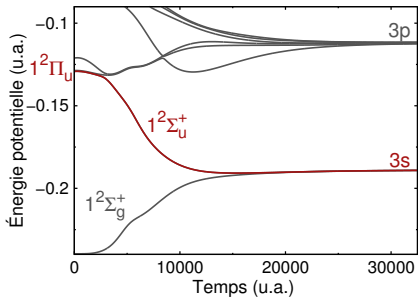
Influence de l'ordre des transitions

- $Na_2^+ Ne_{12}$: Ordre inversé $\mathcal{E}_{1^2\Pi_u} < \mathcal{E}_{1^2\Sigma_u^+}$

Influence de l'ordre des transitions

- $Na_2^+ Ne_{12}$: Ordre inversé $\mathcal{E}_{1^2\Pi_u} < \mathcal{E}_{1^2\Sigma_u^+}$

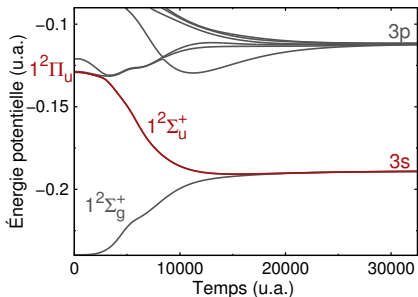
Dynamique sur l'état $1^2\Pi_u$



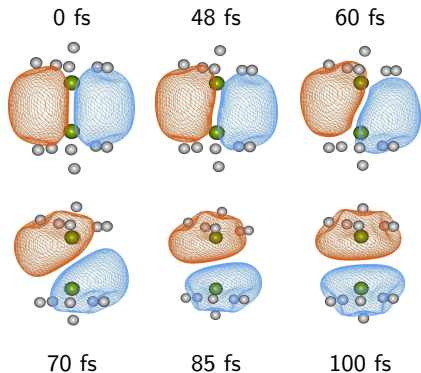
Influence de l'ordre des transitions

- $Na_2^+ Ne_{12}$: Ordre inversé $\mathcal{E}_{1^2\Pi_u} < \mathcal{E}_{1^2\Sigma_u^+}$

Dynamique sur l'état $1^2\Pi_u$



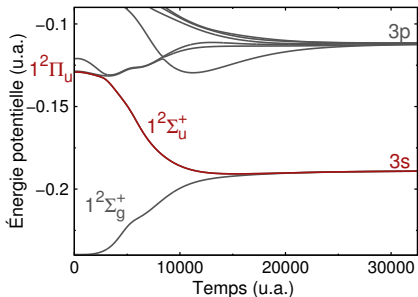
- Croisement évité
- Transformation $1^2\Pi_u \rightarrow 1^2\Sigma_u^+$
- Pas de saut car $\mathcal{E}_{cin} \lesssim \Delta\mathcal{E}$
- Dissociation dans l'état $1^2\Sigma_u^+$



Influence de l'ordre des transitions

- $Na_2^+ Ne_{12}$: Ordre inversé $\mathcal{E}_{1^2\Pi_u} < \mathcal{E}_{1^2\Sigma_u^+}$

Dynamique sur l'état $1^2\Pi_u$

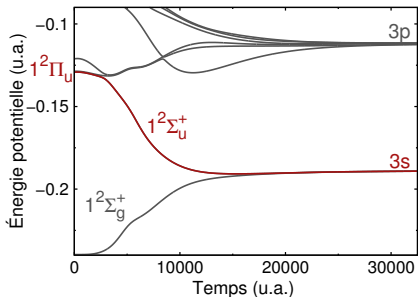


- Croisement évité
- Transformation $1^2\Pi_u \rightarrow 1^2\Sigma_u^+$
- Pas de saut car $\mathcal{E}_{cin} \lesssim \Delta\mathcal{E}$
- Dissociation dans l'état $1^2\Sigma_u^+$

Influence de l'ordre des transitions

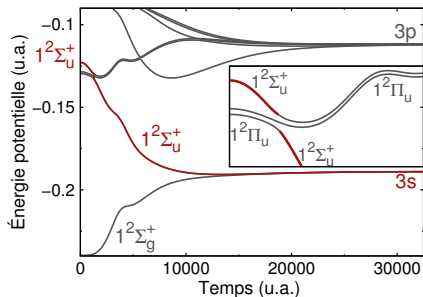
- $Na_2^+ Ne_{12}$: Ordre inversé $\mathcal{E}_{1^2\Pi_u} < \mathcal{E}_{1^2\Sigma_u^+}$

Dynamique sur l'état $1^2\Pi_u$



- Croisement évité
- Transformation $1^2\Pi_u \rightarrow 1^2\Sigma_u^+$
- Pas de saut car $\mathcal{E}_{cin} \lesssim \Delta\mathcal{E}$
- Dissociation dans l'état $1^2\Sigma_u^+$

Transition sur l'état $1^2\Sigma_u^+$

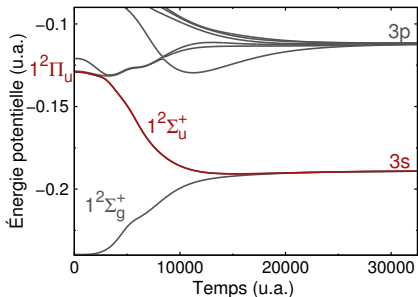


- Croisement évité
- Transformation $1^2\Sigma_u^+ \rightarrow 1^2\Pi_u$
- Saut de surface $4 \rightarrow 2$
- Dissociation dans l'état $1^2\Sigma_u^+$

Influence de l'ordre des transitions

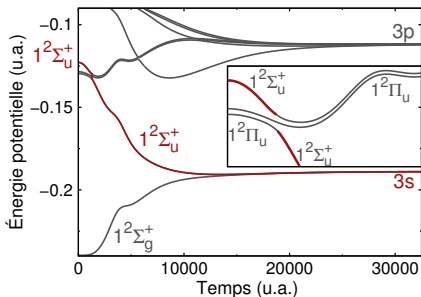
- $Na_2^+ Ne_{12}$: Ordre inversé $\mathcal{E}_{1^2\Pi_u} < \mathcal{E}_{1^2\Sigma_u^+}$

Dynamique sur l'état $1^2\Pi_u$



- Croisement évité
- Transformation $1^2\Pi_u \rightarrow 1^2\Sigma_u^+$
- Pas de saut car $\mathcal{E}_{cin} \lesssim \Delta\mathcal{E}$
- Dissociation dans l'état $1^2\Sigma_u^+$

Transition sur l'état $1^2\Sigma_u^+$

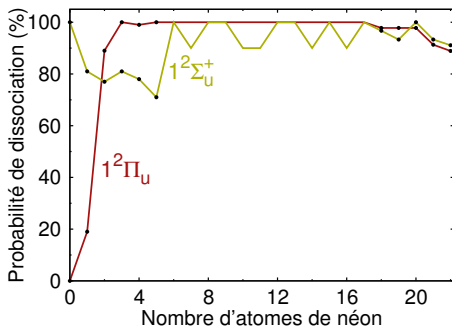


- Croisement évité
- Transformation $1^2\Sigma_u^+ \rightarrow 1^2\Pi_u$
- Saut de surface $4 \rightarrow 2$
- Dissociation dans l'état $1^2\Sigma_u^+$

Forte influence de l'agrégat sur la dynamique

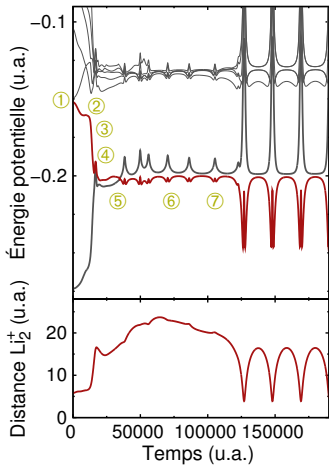
Probabilité de dissociation : $Li_2^+ Ne_n$

- Nombre de trajectoires dissociatives
- Ordre des transitions inversé $\forall n$ (Cas $Na_2^+ Ne_{12}$)

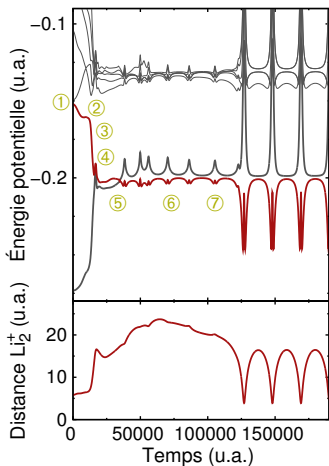


- $0 \leq n \leq 1$: Pas de couplage : Similaire au cas libre
- $2 \leq n \leq 17$: Couplages forts : Déséquilibre entre sauts \uparrow et \downarrow
- $18 \leq n \leq 22$: Apparition de l'effet de cage

Effet de cage : $Li_2^+ Ne_{21}$



Effet de cage : $Li_2^+ Ne_{21}$



- ① Excitation $1^2\Sigma_g^+ \rightarrow 1^2\Pi_u$
- ② Transformation $1^2\Pi_u \rightarrow 1^2\Sigma_u^+$
- ③ Élongation de Li_2^+
- ④ Transfert d'énergie au néon
- ⑤ Saut sur le fondamental
- ⑥ Localisation de l'électron
- ⑦ Recombinaison de la molécule

Analyse globale

- Ordre naturel des états $1^2\Sigma_u^+$ et $1^2\Pi_u$
 - Pas de croisement
 - Trajectoires similaires au cas libre
- Ordre inversé des états $1^2\Sigma_u^+$ et $1^2\Pi_u$
 - Présence de croisements
 - $1^2\Pi_u$ dissociatif car saut interdit
 - $1^2\Sigma_u^+$ dissociatif selon force du couplage
- Couplages et évaporation plus importants pour Li que Na et K
- Effet de cage pour $Li_2^+ Ne_n$ avec $n \gtrsim 18$

Conclusion

- Méthode adaptée pour l'analyse de la relaxation
 - Calcul précis et rapide des états électroniques
 - Insertion des couplages non-adiabatiques
- Propriétés statiques
 - Obtention des géométries d'équilibre
 - Spectre d'absorption fortement perturbé par l'environnement
- Dynamiques
 - Importance de l'ordre des transitions
 - Influence forte de l'environnement sur la dissociation
 - Effet de cage pour $Li_2^+ Ne_n$

Perspectives

- Traitement quantique des noyaux pour n petit
 - Confrontation modèle de saut de surface
 - Effet des interférences
- Systèmes plus complexes en méthode DIM
 - Référence pour la mise en place
- Confrontation expérimentale
 - Expérience de type pompe-sonde
 - Spectre de photo-électrons

Merci de votre attention...

