

Etude théorique et simulations de petites molécules de sodium excitées, immergées dans des matrices d'argon.

Julie Douady

▶ **To cite this version:**

Julie Douady. Etude théorique et simulations de petites molécules de sodium excitées, immergées dans des matrices d'argon.. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université de Caen, 2007. Français. NNT : . tel-00264921

HAL Id: tel-00264921
https://theses.hal.science/tel-00264921

Submitted on 18 Mar 2008

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.

UNIVERSITE DE CAEN-BASSE NORMANDIE

U.F.R. DES SCIENCES

ECOLE DOCTORALE S.I.M.E.M

Thèse présentée par

Julie DOUADY

et soutenue

le 30 novembre 2007

En vue de l'obtention du

DOCTORAT de l'UNIVERSITE de CAEN

Spécialité : Milieux denses et matériaux

(Arrêté du 25 avril 2002)

Etude théorique et simulations de petites molécules de sodium excitées, immergées dans des matrices de gaz rare.

Membres du jury

Mme Marie-Pierre GAIGEOT, Professeur des Universités, Evry	**Rapporteur**
M. Fernand SPIEGELMAN, Directeur de Recherche CNRS, Toulouse	**Rapporteur**
Mme Claudine CREPIN-GILBERT, Directrice de Recherche CNRS, Orsay	
Mme Marie-Bernadette LEPETIT, Directrice de Recherche CNRS, Caen	**Présidente de jury**
Mr Florent CALVO, Chargé de Recherche CNRS, Lyon	
M. Benoit GERVAIS, Ingénieur CEA, Caen	**Directeur de thèse**

Table des matières

1 Introduction générale **5**
- 1.1 Présentation du sujet et de son contexte . . . 5
- 1.2 Limites des modèles existants . . . 5
- 1.3 Choix de la méthode et du système . . . 6
- 1.4 Organisation du manuscrit . . . 8

2 Modélisation et approximations **10**
- 2.1 Introduction . . . 10
- 2.2 Hamiltonien du système total . . . 11
  - 2.2.1 Hamiltonien de l'agrégat . . . 11
  - 2.2.2 Hamiltonien de la matrice . . . 12
  - 2.2.3 Potentiel de couplage entre l'agrégat et la matrice . . . 12
- 2.3 Approximation de Born-Oppenheimer . . . 12
- 2.4 Elimination des degrés de liberté électroniques de la matrice . . . 13
  - 2.4.1 Réécriture de l'hamiltonien . . . 14
  - 2.4.2 Théorie des perturbations stationnaires . . . 16
  - 2.4.3 Susceptibilité de la matrice . . . 17
  - 2.4.4 Expression finale du terme de couplage . . . 18
- 2.5 Expression de la partie champ moyen $\left\langle \hat{V}_{\mathrm{AR}} \right\rangle_0$ du couplage . . . 19
- 2.6 Formulation finale de l'hamiltonien électronique du système . . . 20
- 2.7 Résumé . . . 21

3 Energie, forces et sauts de surface **24**
- 3.1 Introduction . . . 24
- 3.2 Problèmes du calcul des forces en TDDFT . . . 24
- 3.3 Principe de l'interaction de configurations . . . 27
  - 3.3.1 Introduction . . . 27
  - 3.3.2 Génération des orbitales moléculaires . . . 28
  - 3.3.3 Préparation de l'IC : le CAS . . . 32
  - 3.3.4 Interaction de configurations . . . 34
- 3.4 Calcul des forces . . . 35
  - 3.4.1 Définition . . . 35
  - 3.4.2 Méthode générale . . . 37
  - 3.4.3 Détermination de u_{an}^{X} . . . 39
- 3.5 Forces pour un système à un électron . . . 42
- 3.6 Forces pour un système à deux électrons . . . 43
- 3.7 Vers un traitement non adiabatique . . . 44
  - 3.7.1 Problème d'une dynamique classique sur une PES adiabatique . . . 44

3.7.2 Principe général d'une méthode de sauts de surface . . . 45
3.7.3 Application pour des systèmes à un électron . . . 46
3.8 Résumé des différentes étapes de calcul . . . 49

4 Aspects techniques et numériques **50**
4.1 Introduction . . . 50
4.2 Paramétrisation des potentiels . . . 50
4.2.1 Pseudopotentiels . . . 51
4.2.2 Expression des potentiels de type ion-ion . . . 52
4.3 Tests sur les PES de Na_2^+, Na_2 et NaAr . . . 53
4.3.1 Présentation de la base . . . 53
4.3.2 Optimisation de la base du sodium . . . 54
4.3.3 Optimisation de la base de l'argon . . . 56
4.4 Qualité des pseudopotentiels pour l'atome Na en matrice . . . 60
4.5 Aspects numériques . . . 63
4.5.1 Propagation : algorithme de Beeman . . . 63
4.5.2 Méthode de relaxation . . . 63
4.6 Aspects dynamiques . . . 64
4.6.1 Forces de Pulay . . . 64
4.6.2 Influence du pas de temps sur la conservation de l'énergie . . . 66
4.6.3 Localisation de la charge . . . 67
4.7 Conclusion . . . 68

5 $Na_2^+Ar_P$: influence du nombre P d'Ar **69**
5.1 Introduction . . . 69
5.2 Propriétés statiques . . . 70
5.2.1 Géométries d'équilibre . . . 70
5.2.2 Propriétés spectrales d'absorption . . . 78
5.3 Dynamique associée à la première transition verticale (X⟶A) . . . 83
5.3.1 Scénarios possibles . . . 83
5.3.2 Régime dissociatif : $1 \leq P \leq 16$ . . . 85
5.3.3 Régime évaporatif : $18 \leq P \leq 78$ . . . 89
5.3.4 Régime absorbant : $134 \leq P \leq 958$ . . . 96
5.4 Conclusion . . . 103

6 Na_2Ar_P : influence du site de piégeage **105**
6.1 Introduction . . . 105
6.2 Géométries d'équilibre . . . 106
6.3 Propriétés d'absorption et d'émission de Na_2Ar_P . . . 107
6.3.1 Transition X⟷A . . . 107
6.3.2 Transition X⟷B . . . 109
6.4 Transition (X→A) : une dynamique vibrationnelle non amortie . . . 112
6.5 Dynamique d'ionisation de Na_2 en matrice . . . 114
6.5.1 Introduction . . . 114
6.5.2 Transition X⟶X' : changement site de Na_2^+ . . . 114
6.5.3 Transition X⟶A' : dissociation empêchée . . . 118
6.6 Dynamique d'ionisation de Na_2 à la surface . . . 119
6.6.1 Transition X⟶X' : pénétration de Na_2^+ . . . 119
6.6.2 Transition X⟶A' : dissociation retard de Na_2^+ . . . 120
6.7 Conclusion . . . 122

7 Conclusion et perspectives **123**

A Unités atomiques et ses conversions **126**
A.1 Système d'unités atomiques 126
A.2 Conversions 126

B Eléments de matrice dans la base atomique **127**
B.1 Les opérateurs à 2-corps 128

C Energie et forces **129**
C.1 Expression de l'énergie en fonction des matrices densités à 1 et 2-corps 129
C.2 Détermination de u_{an}^{X} dans le cas dégénéré 133

D Propriétés d'antisymétrie de $\mathbf{F}_{ab}^{X}$ **137**

E Tableau de valeurs sur les PES de Na_2^+ **138**

F Tableau de valeurs sur Na_2 **139**

G Tableau de valeurs sur NaAr **140**

Chapitre 1

Introduction générale

1.1 Présentation du sujet et de son contexte

L'énergie déposée par excitation électronique des matériaux, à l'aide par exemple d'un laser femtoseconde ou d'un faisceau d'ions multichargés, peut engendrer d'importantes modifications de la structure atomique telle que la formation de lacunes, d'interstitiels et de différentes sortes de défauts plus ou moins complexes. Ces défauts sont en partie responsables du vieillissement des matériaux que l'on retrouve dans de nombreux domaines d'applications de la physique et de la biologie. Afin de progresser dans la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de ces modifications structurales induites par excitation électronique, on doit recourir théoriquement à des modèles simples permettant de décrire correctement l'excitation électronique mais aussi la relaxation ionique qui en découle. Malgré de nombreux progrès dans le domaine de l'informatique, on est incapable de traiter numériquement tous les degrés de liberté électroniques et ioniques d'un système comprenant un grand nombre d'atomes. En ce sens, un petit chromophore, molécule ou agrégat, immergé dans une matrice de gaz rare est le candidat idéal des théoriciens. La matrice de gaz rare étant transparente à la lumière visible, elle permet de localiser l'énergie d'excitation sur le chromophore [1, 2]. De plus, comme elle est chimiquement inerte, il n'y a pas de transfert de charge ni de liaisons chimiques entre la molécule et la matrice. Ainsi, la matrice peut être traitée simplement comme une assemblée d'atomes polarisables. Cette approximation reste vraie tant que le potentiel d'ionisation du chromophore est petit devant celui d'un atome de gaz rare et que l'énergie déposée est relativement faible. Dans ce manuscrit, on propose d'étudier un tel système pour lequel on peut éliminer un grand nombre de degrés de libertés sans nuire à la qualité des résultats.

1.2 Limites des modèles existants

Les premiers travaux théoriques, dans ce domaine, ont été réalisés par les groupes de Apkarian et Gerber [3, 4, 5]. Ces auteurs ont commencé par étudier le dimère F_2 immergé dans des matrices d'argon et de krypton à l'aide de la méthode *Diatomics in Molecules* (DIM) [6], qu'ils ont ensuite adapté à d'autres dimères tels que I_2, HI, HCl et ClF [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15]. Le point de départ de la méthode DIM consiste à réécrire l'hamiltonien électronique à l'aide d'hamiltoniens diatomiques ($\hat{H}_{AB}$, $\hat{H}_{AC}$, $\hat{H}_{BC}$,...) et atomiques ($\hat{H}_A$, $\hat{H}_B$, $\hat{H}_C$,...). Le principe de cette méthode consiste à obtenir l'énergie électronique du système ABC... à l'aide des énergies diatomiques (E_{AB}, E_{AC}, E_{BC},...) et atomiques (E_A, E_B, E_C,...), diminuant le coût du calcul numérique en comparaison avec des méthodes traitant explicitement les électrons. Cette méthode est en principe exacte mais dans la pratique elle se ramène à une méthode empirique, de manière à limiter la taille des calculs. Une des limites de cette méthode est qu'on ne peut calculer d'observables électroniques tels que le dipôle ou la densité de charge $\rho(\mathbf{r})$. De ce fait, cette méthode n'est pas évidente à appliquer à n'importe quel système et

il est peut être désirable de posséder une méthode complémentaire.

Dans une autre approche, basée sur des calculs d'interaction de configurations (IC), F. Spiegelmann *et al* ont étudié les propriétés optiques de l'atome et du dimère de sodium piégés dans un petit agrégat d'argon [16]. Dans ce modèle, les ions Na^+ et les atomes de gaz rare sont traités classiquement. Les interactions des électrons avec ces ions et atomes sont prises en compte via des pseudopotentiels de coeur polarisable (CPP). Cette méthode permet de décrire finement le couplage du chromophore (Na,Na_2) avec les atomes d'argon et par conséquent d'établir précisément l'énergie si l'on utilise une base d'orbitales atomiques suffisamment étendue. Le coût numérique d'une telle méthode croît rapidement avec le nombre de fonctions de base nécessaires à la représentation des électrons de valence de la molécule immergée. Ainsi d'un point de vue numérique, cette méthode limite le choix du chromophore si l'on désire étudier ses propriétés dynamiques.

Récemment les groupes de B. Gervais et E. Suraud ont proposé un modèle de dynamique moléculaire *ab initio* tridimensionnel [17] basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité dépendante du temps (TDDFT) [18]. Cette méthode a été utilisée pour décrire des agrégats de sodium (Na_n, n <10) immergés dans des matrices d'argon. En adaptant le terme de couplage de F. Spiegelmann au formalisme de la DFT [19] et à l'aide de pseudopotentiels locaux. Le principe de la TDDFT consiste à propager les fonctions d'ondes de Kohn-Sham afin d'accéder aux variations spatio-temporelles de la densité électronique $\rho(\mathbf{r}, t)$. Ce modèle a permis d'étudier les sites de piégeage et les spectres d'absorption de petits agrégats de sodium neutres (Na, Na_2, Na_4, Na_8) et chargé (Na_3^+) dans des matrices d'argon [20, 21, 22]. Ces études ont observé un effet important de la matrice sur les propriétés d'absorption de l'agrégat Na_n. D'un point de vue numérique, cette méthode est intéressante car elle permet le traitement de systèmes contenant plus d'une centaine de degrés de liberté électroniques. Mais pour la dynamique ionique sur des états excités, son utilisation entraîne un certain nombre de difficultés conceptuelles. Dans ce cas, la dynamique ionique s'effectue sur une surface d'énergie potentielle (PES) résultant de la superposition de toutes les PES qui ont été excitées au moyen d'un pulse laser. Ainsi par exemple, la TDDFT ne peut donner qu'une tendance de la dynamique ionique suite à une excitation laser.

1.3 Choix de la méthode et du système

L'objet de cette thèse est d'étudier la dynamique d'un chromophore excité, immergé dans un environnement de gaz rare. A ce jour, les différents codes de calcul *ab initio* existants ne permettent pas d'inclure facilement l'effet de la matrice sur la dynamique de relaxation du chromophore immergé, comme le changement de site ou la désexcitation non radiative. Il nous a donc fallu penser à une stratégie nous permettant de modéliser finement la structure électronique de l'agrégat immergé, tout en fournissant un effort numérique raisonnable. Nous avons pour cela choisi d'utiliser la méthode de F. Spiegelmann en procédant à un calcul de type interaction de configurations (IC). Cette technique est extrêmement coûteuse, et sa précision dépend de l'étendue de la base de fonctions atomiques. Le calcul de l'énergie croît en M^4 où M est le nombre total de fonctions de base. En adaptant cette méthode à une étude dynamique, nous sommes capables d'étudier finement des petites molécules libres et immergées dans des matrices d'argon en calculant les forces agissant sur l'édifice atomique de manière analytique.

La matrice de gaz rare présente une structure cristalline de type CFC dont le paramètre de maille est de 9.89 ua pour un système infini d'atomes d'argon. Les potentiels d'interactions de ces matrices de gaz rare étant bien connus, il est donc relativement aisé de changer la nature de la matrice en

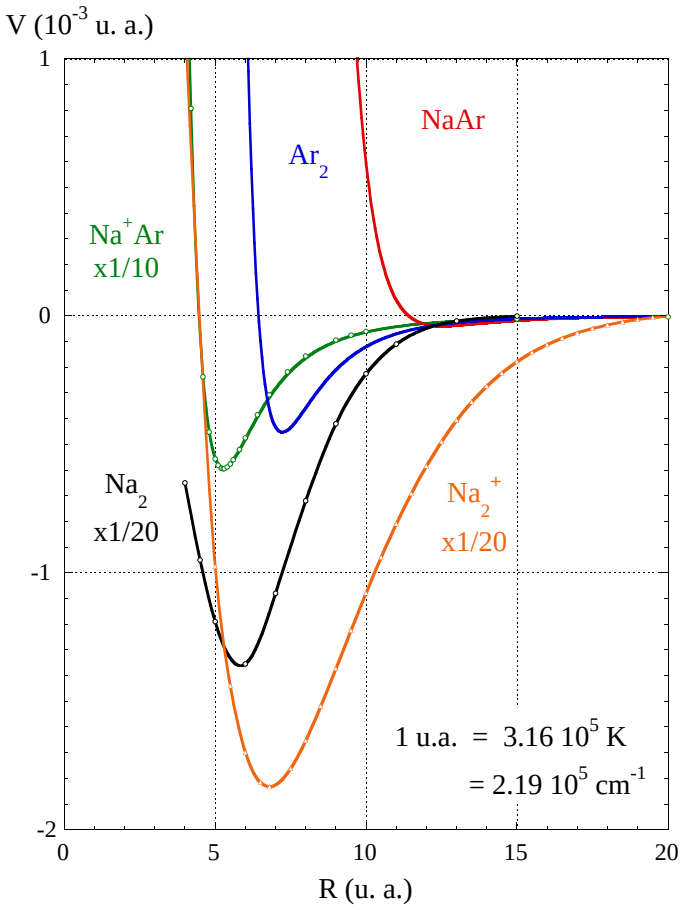


FIG. 1.1 – *Représentation des courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental de quelques dimères présents dans le système constitué d'un agrégat de sodium immergé dans une matrice d'argon.*

changeant la nature du gaz, de manière à apprécier l'effet relatif de l'environnement. Par ailleurs, en étudiant les dimères de sodium neutre (Na_2) et chargé (Na_2^+), nous pouvons faire varier la force du couplage avec la matrice en jouant sur la charge du dimère. Pour ces systèmes modèles, on observe une hiérarchie des interactions de paire Na_2^+, Na_2, Na^+Ar et Ar_2. La figure 1.1 représente la courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental de chacun de ces dimères. D'après cette figure, les interactions dominantes sont celles agissant au sein des dimères de sodium. En effet, les courbes de Na_2^+ et Na_2 sont plus profondes en énergie que celles de Na^+Ar, Ar_2 et NaAr. Ainsi, nous pouvons supposer que ce sont ces interactions qui vont dominer la dynamique. En regardant les minima d'énergie de ces dimères, on a déjà une idée des sites de piégeage de ces molécules. Par exemple, la courbe de l'état fondamental du NaAr présente une distance d'équilibre supérieure à celle du dimère d'argon. Ainsi, le site de piégeage de l'atome le plus favorable n'est probablement pas le site substitutionnel qui engendrait une déformation locale de la matrice importante. En revanche, les dimères de sodium présentent une distance d'équilibre inférieure à celle de Ar_2, par conséquent ils pourront a priori remplacer un dimère voire un atome d'argon. On peut s'attendre à ce que les sites de piégeage de ces dimères changent selon qu'il est chargé ou pas.

Notre méthode de calcul nous permet d'accéder à l'état fondamental du chromophore et d'un certain nombre de ses états excités. Ceci va nous permettre de modéliser correctement la dynamique ionique résultant d'une excitation électronique. Récemment les groupes de V. Koutecky et F. Spiegelmann ont démontré l'importance des couplages non adiabatiques en étudiant des petites molécules de type Na_nF_{n-1} [23, 24, 25]. Pour Na_3F par exemple, ces approches permettent de suivre en temps la déformation moléculaire en mettant en évidence le passage d'un isomère à un autre. Un moyen simple d'introduire les couplages non adiabatiques, est d'utiliser l'algorithme de saut de surfaces ou TSH initialement introduit par Tully [26, 27]. Depuis, cette méthode a également été introduite dans divers modèles de calcul plus ou moins sophistiqués de type DIM [28, 29, 30] permettant d'effectuer un grand nombre de trajectoires, afin d'échantillonner de manière représentative les différentes configurations ioniques dans lesquelles se trouve initialement le système. Nous avons entrepris d'appliquer cet algorithme de sauts de surface au dimère chargé Na_2^+, car contrairement au neutre, la première transition verticale s'effectue sur un état répulsif qui présente la même limite de dissociation que son état fondamental. Ainsi, en effectuant un grand nombre de trajectoires non adiabatiques pour ce dimère immergé, on doit pouvoir estimer si la matrice peut empêcher la dissociation et de quelle manière.

1.4 Organisation du manuscrit

Ce manuscrit s'articule autour de 5 chapitres, qui feront appel à diverses annexes, introduisant le système d'unités utilisé et certaines étapes de calcul assez lourdes et dont je n'ai retenu que le principe pour l'exposé général.

Nous allons introduire au chapitre 2 les différentes approximations nécessaires à la modélisation de l'agrégat libre ou immergé dans une matrice d'argon. En se servant du fait que la structure électronique de la matrice est peu influencée par la présence de la molécule, nous procéderons à l'élimination des degrés électroniques de la matrice. En se plaçant dans l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer, nous allons séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux. Ces derniers seront traités en dynamique moléculaire classique d'atomes polarisables. Le terme de couplage entre la molécule et la matrice va être décrit à l'aide d'un champ moyen électrique statique créé par la molécule, auquel on va ajouter une partie de corrélation qui sera traitée en théorie des perturbations.

Le chapitre 3 sera consacré aux calculs de l'énergie potentielle et des forces agissant sur l'édifice ionique du système. Nous commencerons par exposer le principe général de la méthode d'interaction de configurations, puis nous discuterons comment calculer les forces de manière analytique. Nous appliquons ensuite ce formalisme à des systèmes à 1 et 2 électrons actifs. Je terminerai ce chapitre par le développement de notre algorithme de saut de surface (TSH) pour des systèmes à 1 électron.

Le chapitre 4 abordera les aspects techniques et numériques inhérents à notre méthode de calcul. Dans un premier temps, je présenterai les paramètres des pseudopotentiels et discuterai de l'influence de la taille de la base sur les courbes d'énergie potentielle de différents dimères constituant les systèmes que nous avons étudiés. La seconde partie de ce chapitre est, quant à elle, destinée aux aspects numériques de notre méthode. Dans cette partie, j'exposerai notamment, nos méthodes de relaxation et de propagation en temps.

Nous avons appliqué la méthode développée aux chapitres 2, 3 et 4 à des petites molécules de sodium (Na_2^+, Na_2) libres ou immergées dans des matrices pouvant contenir jusqu'à un millier d'atomes d'argon. Le chapitre 5 est consacré à l'exposé des résultats concernant les propriétés statiques et dynamiques de Na_2^+. Pour ce système, j'ai tout d'abord étudié les propriétés géométriques et la structure

électronique associée en relation avec le nombre d'argons. Pour cette molécule, j'ai mis en évidence l'importance des couplages non adiabatiques pour la dynamique suivant la première transition verticale provoquant sa dissociation lorsqu'elle est libre. Ainsi, en fonction du nombre d'argons mis en jeu dans le système, la dissociation de ce dimère sera soit inévitable, soit retardée, soit empêchée à cause d'une désexcitation non radiative. Le chapitre 6 est consacré à l'étude sur le dimère neutre Na_2 qui m'a permis de mettre en évidence que le couplage avec la matrice est moins important dans ce cas que dans le cas du dimère chargé. En effet, le neutre polarise moins la matrice que le chargé. J'ai enfin étudié la dynamique de réorganisation du système complet après ionisation de cette molécule.

Je terminerai ce manuscrit par une conclusion générale sur la méthode et ses résultats, puis j'aborderai brièvement les différentes perspectives que l'on peut envisager à court et long termes.

Chapitre 2

Modélisation et approximations

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire les interactions et la modélisation d'un agrégat de sodium immergé ou à la surface d'une matrice d'argon. De manière générale, le système étudié est constitué de :

- un agrégat de sodium composé de N noyaux a de masse M_a, de charge Z_a et de coordonnées $\mathbf{R}_a$ et de N_e électrons avec $N_e = N_c + N_v$ où N_c et N_v sont respectivement le nombre d'électrons de coeur et de valence.

- une matrice de gaz rare composée de P noyaux d'argon b, de masse M_b, de charge Z_b et de coordonnées $\mathbf{R}_b$ et de $P_e = p_e * P$ électrons où p_e est le nombre d'électrons par atome ($p_e = 18$ pour l'argon).

Avec ces notations, nous désignons par Na_NAr_P, le système constitué d'un agrégat de sodium immergé dans une matrice d'argon. Une configuration de ce système est schématisée sur la figure 2.1.

Pour un tel système, le nombre de degrés de liberté atomiques est 3(N+P) et peut atteindre plusieurs milliers, pour les systèmes que nous avons étudiés. La complexité de la fonction d'onde totale empêche donc la résolution exacte de l'équation de Schrödinger. Cependant il est possible d'en déterminer une solution approchée si l'on a recourt à des approximations. Notre modèle théorique repose essentiellement sur deux approximations :

- Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer qui considère que *les électrons s'adaptent instantanément aux déplacements des noyaux*. Ceci va nous permettre d'obtenir une équation de Schrödinger uniquement pour les électrons dans laquelle les coordonnées des noyaux ne seront que des paramètres. Le détail de cette simplification est donnée dans la partie 2.3 de ce chapitre.

- Elimination de la plupart des degrés de liberté électroniques (sauf pour les électrons de valence de l'agrégat). Ce qui nous permettra par la suite de remplacer la fonction d'onde électronique du système total par celle de l'agrégat seul évoluant dans un champ statique. La partie 2.4 est l'exposé du raisonnement à suivre pour aboutir à une telle approximation. Ce raisonnement sera fondé essentiellement sur 4 hypothèses :
  1. *la structure électronique de la matrice n'est que faiblement perturbée par la présence de l'agrégat.*
  2. *le terme de couplage entre les deux sous-systèmes (agrégat et matrice) peut être représenté comme un potentiel moyen et une partie résiduelle, suffisamment faible pour être traitée comme une perturbation.*

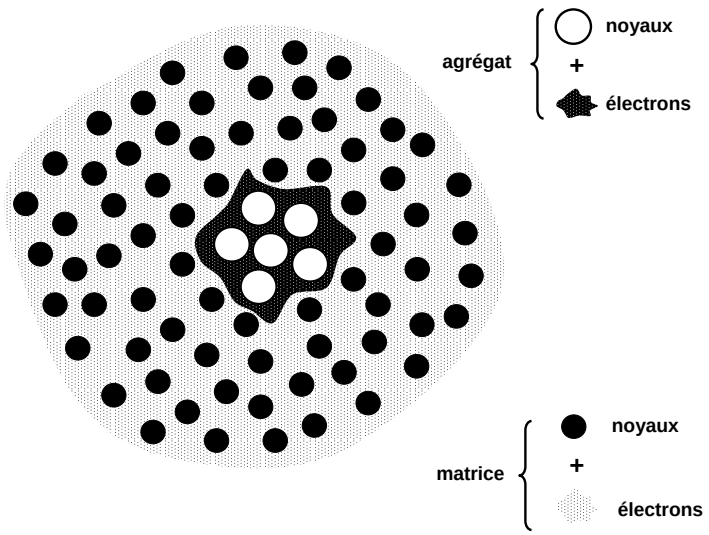


FIG. 2.1 – *Schéma représentatif de la composition du système étudié : agrégat de sodium immergé dans une matrice d'argon.*

3. *la susceptibilité de la matrice dépend peu des énergies de transition dans une gamme d'énergie correspondant à celle de l'agrégat.*
4. *l'excitation électronique étant de nature photonique (lumière visible ; grandes longueurs d'onde) : nous nous placerons dans l'approximation dipolaire.*

Dans la suite de ce chapitre, toutes les grandeurs sont exprimées dans le système d'unités atomiques :

$$\hbar = m_e = e^2 = 1 \qquad c = 137 \tag{2.1}$$

L'annexe A regroupe les conversions de ce système d'unités dans le système d'unités international.

2.2 Hamiltonien du système total

Les interactions mises en jeu dans un tel système (excepté le terme d'excitation tel qu'un champ laser) sont décrites à l'aide de l'hamiltonien $\hat{H}_{\rm tot}$ du système complet. Cet hamiltonien total s'écrit comme la somme de trois termes distincts :

$$\hat{H}_{\rm tot} = \hat{H}_{\rm A} + \hat{H}_{\rm R} + \hat{V}_{\rm AR} \tag{2.2}$$

où $\hat{H}_{\rm A}$ et $\hat{H}_{\rm R}$ désignent les hamiltoniens respectifs de l'agrégat et de la matrice d'argon lorsque ces derniers sont considérés comme isolés. L'interaction de ces deux sous-systèmes sera prise en compte à l'aide du terme de couplage $\hat{V}_{\rm AR}$.

2.2.1 Hamiltonien de l'agrégat

Les corrections relativistes y compris le couplage spin-orbite étant faibles dans notre cas, l'expression de l'hamiltonien $\hat{H}_{\rm A}$ de l'agrégat est :

$$\hat{H}_{\mathrm{A}} = \underbrace{-\sum_{n=1}^{N_e} \frac{\nabla^2_{\mathbf{r}_n}}{2} - \sum_{a=1}^{N} \frac{\nabla^2_{\mathbf{R}_a}}{2M_a}}_{\hat{T}_{\mathrm{A}}} + \underbrace{\sum_{n'<n}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}|} + \sum_{a'<a}^{N} \frac{Z_a Z_{a'}}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_{a'}|} - \sum_{n=1}^{N_e}\sum_{a=1}^{N} \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_n|}}_{\hat{V}_{\mathrm{A}}} \tag{2.3}$$

où les positions des électrons et des noyaux de l'agrégat sont respectivement représentées par les vecteurs positions $\mathbf{r}_n$ et $\mathbf{R}_a$. $\hat{T}_{\mathrm{A}}$ regroupe les énergies cinétiques des électrons et des noyaux de l'agrégat. $\hat{V}_{\mathrm{A}}$ est la somme de trois potentiels : le premier étant le potentiel coulombien des électrons entre eux, le second le potentiel répulsif des noyaux entre eux et le dernier le potentiel attractif électron-noyau.

A ce stade, les électrons de coeur interviennent de manière explicite dans l'hamiltonien, bien qu'ils ne participent pas aux liaisons chimiques de l'agrégat. Nous verrons par la suite que leur effet peut être pris en compte par des pseudopotentiels, améliorant considérablement le coût numérique sans entraver la qualité des résultats (voir chapitre 4).

2.2.2 Hamiltonien de la matrice

Tout comme pour l'agrégat, l'hamiltonien $\hat{H}_{\mathrm{R}}$ de la matrice peut se décomposer en un terme cinétique et un terme potentiel :

$$\hat{H}_{\mathrm{R}} = \underbrace{-\sum_{r=1}^{P_e} \frac{\nabla^2_{\mathbf{r}_r}}{2} - \sum_{b=1}^{P} \frac{\nabla^2_{\mathbf{R}_b}}{2M_b}}_{\hat{T}_{\mathrm{R}}} + \underbrace{\sum_{r'<r}^{P_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_r - \mathbf{r}_{r'}|} + \sum_{b'<b}^{P} \frac{Z_b Z_{b'}}{|\mathbf{R}_b - \mathbf{R}_{b'}|} - \sum_{r=1}^{P_e}\sum_{b=1}^{P} \frac{Z_b}{|\mathbf{R}_b - \mathbf{r}_r|}}_{\hat{V}_{\mathrm{R}}} \tag{2.4}$$

où les positions des électrons et des noyaux de la matrice sont respectivement représentées par les vecteurs positions $\mathbf{r}_r$ et $\mathbf{R}_b$. $\hat{T}_{\mathrm{R}}$ désigne les énergies cinétiques des électrons et des noyaux d'argon de la matrice. $\hat{V}_{\mathrm{R}}$ est la somme de trois potentiels analogues à ceux décrits précédemment.

2.2.3 Potentiel de couplage entre l'agrégat et la matrice

Le terme le plus important de l'hamiltonien et qui différenciera la dynamique en matrice de celle de l'agrégat libre, est bien évidemment le terme de couplage $\hat{V}_{\mathrm{AR}}$ entre ces deux sous-systèmes. Ce potentiel d'interaction traduisant ce couplage s'écrit :

$$\hat{V}_{\mathrm{AR}} = \underbrace{\sum_{r=1}^{P_e}\sum_{n=1}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_r - \mathbf{r}_n|}}_{\hat{V}_{\mathrm{coul}}} \underbrace{- \sum_{a=1}^{N}\sum_{r=1}^{P_e} \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_r|} - \sum_{b=1}^{P}\sum_{n=1}^{N_e} \frac{Z_b}{|\mathbf{R}_b - \mathbf{r}_n|}}_{\hat{V}_{\mathrm{e/N}}} + \underbrace{\sum_{b=1}^{P}\sum_{a=1}^{N} \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|}}_{V_{\mathrm{N/N}}} \tag{2.5}$$

où $\hat{V}_{\mathrm{coul}}$ décrit l'interaction coulombienne entre les électrons de chacun des deux sous-systèmes. $\hat{V}_{\mathrm{e/N}}$ décrit les interactions attractives de type électron-noyau appartenant aux deux sous-systèmes et $V_{\mathrm{N/N}}$ le couplage entre les noyaux des deux sous-systèmes.

2.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Il est impossible de résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger pour toutes les particules (électrons + noyaux) de ce système. Pour trouver une solution approchée de la véritable fonction d'onde du système, nous allons nous placer dans l'approximation de Born-Oppenheimer [31]. Cette approximation se fonde sur un critère de différence de masse entre les électrons et les noyaux. Elle considère que *les électrons s'adaptent instantanément au mouvement des noyaux* étant donné que ces

derniers sont dix mille fois plus lourds.
Plutôt que de chercher à résoudre l'équation de Schrödinger pour toutes les particules du système, nous chercherons dans un premier temps à la résoudre, uniquement pour les électrons qui évolueront dans un potentiel électrique statique créé par les noyaux. Ces noyaux seront considérés comme fixes au moment de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Nous discuterons la validité de cette approximation dans la section 2.7 à la fin de ce chapitre.
L'hamiltonien 2.2 du système total peut se récrire comme :

$$\hat{H}_{\text{tot}} = -\sum_{n=1}^{n_{tot}} \frac{\nabla^2_{\mathbf{r}_n}}{2} - \sum_{c=1}^{N_{tot}} \frac{\nabla^2_{\mathbf{R}_c}}{2M_c} + \hat{V}(\mathbf{r},\mathbf{R}) \tag{2.6}$$

où $\{\mathbf{r_n}\}$ représente les coordonnées de tous les $n_{tot} = N_e + P_e$ électrons et $\{\mathbf{R_c}\}$ celles des $N_{tot} = N + P$ noyaux du système. Les deux premiers termes de cet hamiltonien désignent l'énergie cinétique et le dernier l'énergie potentielle du système total. L'équation de Schrödinger est :

$$\hat{H}_{\text{tot}}\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E_{\text{tot}}\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{r},\mathbf{R}) \tag{2.7}$$

dont nous cherchons une solution approchée, sous la forme d'un produit :

$$\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \Psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R})\chi_N(\mathbf{R}) \tag{2.8}$$

où $\Psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R})$ est la fonction d'onde des électrons qui dépend paramétriquement des coordonnées $\{\mathbf{R}\}$ des noyaux. Ainsi, cette fonction d'onde électronique sera différente à chaque configuration nucléaire $\{\mathbf{R}\}$. En remplaçant $\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{r},\mathbf{R})$ par cette forme découplée, l'équation de Schrödinger (2.7) devient :

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{tot}}\Psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R})\chi_N(\mathbf{R}) \quad = \quad & -\sum_{n=1}^{n_{tot}} \frac{\nabla^2_{\mathbf{r}_n}}{2}\Psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R})\chi_N(\mathbf{R}) - \sum_{c=1}^{N_{tot}} \frac{\nabla^2_{\mathbf{R}_c}}{2M_c}\chi_N(\mathbf{R})\Psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R}) + \hat{V}(\mathbf{r},\mathbf{R})\Psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R})\chi_N(\mathbf{R}) \\ & - \sum_{c=1}^{N_{tot}} \frac{1}{2M_c}\left[2\nabla_{\mathbf{R}_c}\Psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R})\cdot\nabla_{\mathbf{R}_c}\chi_N(\mathbf{R}_c) + \nabla^2_{\mathbf{R}_c}\Psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R})\chi_N(\mathbf{R})\right]\end{aligned} \tag{2.9}$$

dont le dernier terme, faisant intervenir le facteur M_c^{-1}, représente donc qu'une petite partie de l'énergie totale E_{tot}. L'essence même de l'approximation de Born-Oppenheimer réside dans la suppression de ce terme. Si on le néglige, l'équation de Schrödinger devient :

$$\hat{H}_{\text{tot}}\Psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R})\chi_N(\mathbf{R}) = \chi_N(\mathbf{R})\hat{H}_{\text{el}}\Psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R}) + \Psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R})\hat{T}_N\chi_N(\mathbf{R}) \quad \text{où} \quad \hat{T}_N = -\sum_{c=1}^{N_{tot}} \frac{\nabla^2_{\mathbf{R}_c}}{2M_c} \tag{2.10}$$

En projetant cette équation sur $\chi_N(\mathbf{R})\Psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R})$, on obtient un système de 2 équations couplées (électronique et nucléaire) :

$$-\sum_{n=1}^{n_{tot}} \frac{\nabla^2_{\mathbf{r}_n}}{2}\Psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R}) + \hat{V}(\mathbf{r},\mathbf{R})\Psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R}) = E_{\text{el}}(\mathbf{R})\Psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R}) \tag{2.11}$$

$$\hat{T}_N\chi_N(\mathbf{R}) + E_{\text{el}}(\mathbf{R})\chi_N(\mathbf{R}) = E^{'}\chi_N(\mathbf{R}) \tag{2.12}$$

Les couplages entres ces 2 équations se font par le biais de l'énergie électronique $E_{\text{el}}(\mathbf{R})$. Ainsi l'équation de Schrödinger que l'on se propose de résoudre pour les électrons du système est l'équation (2.11) où l'hamiltonien électronique peut se réécrire comme :

$$\hat{H}_{\text{el}} = \hat{T}_{\text{e}} + \hat{V}_{\text{N/e}} + \hat{V}_{\text{e/e}} + \hat{V}_{\text{N/N}} \tag{2.13}$$

dont la solution est l'énergie électronique $E_{\text{el}}(\mathbf{R})$ du système. Cette énergie dépend paramétriquement des coordonnées $\{\mathbf{R}\}$ des noyaux et constitue ce que l'on appelle une surface d'énergie potentielle adiabatique (PES). Ces surfaces d'énergies potentielles serviront de point de départ pour le calcul de dynamique moléculaire du mouvements des noyaux (voir chapitre 3).

L'énergie totale du système est donc la somme de cette énergie potentielle électronique $E_{\mathrm{el}}(\mathbf{R})$ et de l'énergie cinétique $E_{\mathrm{K}}(\mathbf{R})$ de chacun des noyaux :

$$E_{\mathrm{tot}} = E_{\mathrm{el}}(\mathbf{R}) + E_{\mathrm{K}}(\mathbf{R}) \quad \text{avec} \quad E_{\mathrm{K}}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2}\sum_{c=1}^{N_{tot}} M_c(\dot{\mathbf{R}}_c - \dot{\mathbf{R}}_{CM})^2 \tag{2.14}$$

pour lesquelles nous nous plaçons dans le repère du centre de masse du système dont la vitesse est $\dot{\mathbf{R}}_{CM}$. A ce stade, nous traitons de manière explicite tous les électrons du système dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

2.4 Elimination des degrés de liberté électroniques de la matrice

Nous voulons modéliser l'interaction d'un agrégat excité avec une matrice comprenant un très grand nombre de degrés de liberté nucléaires mais surtout électroniques. En effet chaque atome d'argon possède au total 18 électrons. Ainsi, pour des matrices contenant un millier d'atomes, il faudrait traiter explicitement plus de 18 000 électrons ! Afin d'être en mesure de traiter numériquement ce problème, nous allons procéder à l'élimination des degrés de liberté électroniques de la matrice de gaz rare. Ceci nous permettra par la suite de modéliser l'environnement d'argon par une assemblée d'atomes polarisables. Pour cela, il convient de réécrire l'hamiltonien du système complet de manière astucieuse, afin de faire apparaître explicitement un nouveau terme de couplage effectif. Le terme de couplage réel, peut être décomposé en un champ moyen auquel on ajoute une partie de corrélations qui est supposée faible, ce qui nous permettra de la traiter par une théorie des perturbations stationnaires. Cette seconde approximation va nécessiter l'introduction de 4 hypothèses.

2.4.1 Réécriture de l'hamiltonien

La première hypothèse est de considérer que *la structure électronique de la matrice n'est que faiblement perturbée par la présence de l'agrégat.* Nous allons donc considérer la matrice comme un réservoir, supposé dans son état fondamental noté $\left|\Psi_R^0\right\rangle$, tout au long de la dynamique [32].
La valeur moyenne du potentiel de couplage lorsque l'on considère le réservoir dans son état fondamental est :

$$\left\langle \hat{V}_{\mathrm{AR}} \right\rangle_0 = \left\langle \Psi_{\mathrm{R}}^0 \right| \hat{V}_{\mathrm{AR}} \left| \Psi_{\mathrm{R}}^0 \right\rangle \tag{2.15}$$

Elle représente le champ moyen engendré par la matrice et par conséquent ce terme ne dépend que des degrés de liberté de l'agrégat. Il est nécessaire de retrancher cette quantité au potentiel de couplage $\hat{V}_{\mathrm{AR}}$ afin de réduire le couplage effectif $\hat{V}_0$, que nous écrivons comme :

$$\hat{V}_0 = \hat{V}_{\mathrm{AR}} - \left\langle \hat{V}_{\mathrm{AR}} \right\rangle_0 \tag{2.16}$$

Ainsi l'hamiltonien du système complet va s'écrire en fonction de l'hamiltonien non perturbé $\hat{H}_0$ et du potentiel de couplage $\hat{V}_0$ perturbatif :

$$\hat{H}_{\mathrm{el}} = \hat{H}_0 + \hat{V}_0 \quad \text{où} \quad \hat{H}_0 = \hat{H}_{\mathrm{B}} + \hat{H}_{\mathrm{R}} \quad \text{avec} \quad \hat{H}_{\mathrm{B}} = \hat{H}_{\mathrm{A}} + \left\langle \hat{V}_{\mathrm{AR}} \right\rangle_0 \tag{2.17}$$

L'intérêt de cette nouvelle écriture et que l'on sait déterminer la fonction d'onde Ψ_{el} de l'hamiltonien non perturbé $\hat{H}_0$. Pour un tel système sans interaction, la fonction d'onde peut s'écrire comme un produit de deux fonctions indépendantes n'agissant pas dans le même sous-espace vectoriel :

$$|\Psi_{\mathrm{el}}\rangle = \left|\Psi_{\mathrm{B}}^i\right\rangle \otimes |\Psi_{\mathrm{R}}^\mu\rangle \tag{2.18}$$

où $\left|\Psi_{\mathrm{B}}^{i}\right\rangle$ désigne la fonction d'onde décrivant l'état i de l'agrégat dans le champ moyen du réservoir, tandis que $\left|\Psi_{\mathrm{R}}^{\mu}\right\rangle$ désigne celle du réservoir dans l'état μ. Avec cette dernière écriture, nous avons négligé les corrélations entre les deux sous-systèmes B et R.
L'équation de Schrödinger indépendante du temps pour le système non perturbé s'écrit tout simplement :

$$\hat{H}_0 \left|\Psi_{\mathrm{el}}\right\rangle = (\hat{H}_{\mathrm{B}} + \hat{H}_{\mathrm{R}}) \left|\Psi_{\mathrm{el}}\right\rangle = (E_{\mathrm{B}}^{i} + E_{\mathrm{R}}^{\mu}) \left|\Psi_{\mathrm{el}}\right\rangle \tag{2.19}$$

$$\text{avec} \quad \hat{H}_{\mathrm{B}} \left|\Psi_{\mathrm{B}}^{i}\right\rangle = E_{\mathrm{B}}^{i} \left|\Psi_{\mathrm{B}}^{i}\right\rangle \quad \text{et} \quad \hat{H}_{\mathrm{R}} \left|\Psi_{\mathrm{R}}^{\mu}\right\rangle = E_{\mathrm{R}}^{\mu} \left|\Psi_{\mathrm{R}}^{\mu}\right\rangle \tag{2.20}$$

où E_{B}^{i} désigne l'énergie pour l'état i de l'agrégat immergé et E_{R}^{μ} l'énergie du réservoir dans l'état μ. L'intérêt de cette écriture est que la valeur moyenne du nouveau potentiel de couplage est nulle :

$$\left\langle \Psi_{\mathrm{R}}^{0} \right| \hat{V}_0 \left|\Psi_{\mathrm{R}}^{0}\right\rangle = 0 \tag{2.21}$$

si l'on suppose que le réservoir ne change pas d'état.

Nous allons utiliser une propriété mathématique qui repose sur *la séparabilité du terme de couplage* $\hat{V}_{\mathrm{AR}}$ et donc par conséquent de *la séparabilité de* $\hat{V}_0$. Comme pour tous les potentiels à 2-corps, et en particulier le potentiel coulombien, il est possible d'écrire $\hat{V}_{\mathrm{AR}}$ sous la forme d'un produit d'une fonction de $\mathbf{R}_i$ et d'une fonction $\mathbf{R}_j$ à l'aide de sa transformée de Fourier :

$$\frac{1}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} = \int d\mathbf{q} V_q e^{\imath \mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \quad \text{avec} \quad V_q = \frac{4\pi}{q^2} \tag{2.22}$$

ce qui donne pour $\hat{V}_{\mathrm{AR}}$:

$$\begin{aligned}
\hat{V}_{\mathrm{AR}} &= \int d\mathbf{q} V_q \left[\sum_{r=1}^{P_e} \sum_{n=1}^{N_e} e^{\imath \mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_r)} + \sum_{r=1}^{P_e} \sum_{a=1}^{N} Z_a e^{\imath \mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_r)} + \sum_{n=1}^{N_e} \sum_{b=1}^{P} Z_b e^{\imath \mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_n - \mathbf{R}_b)} + \sum_{b=1}^{P} \sum_{a=1}^{N} Z_a Z_b e^{\imath \mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b)} \right] \\
&= \int d\mathbf{q} V_q \left[\sum_{r=1}^{P_e} e^{-\imath \mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_r} - \sum_{b=1}^{P} Z_b e^{-\imath \mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_b} \right] \left[\sum_{n=1}^{N_e} e^{\imath \mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n} - \sum_{a=1}^{N} Z_a e^{\imath \mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_a} \right] \\
&= \int d\mathbf{q} V_q f_{\mathrm{R}}(-\mathbf{q}, \mathbf{r}_r; \mathbf{R}_b) f_{\mathrm{A}}(\mathbf{q}, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_a) \qquad (2.23) \\
& \qquad (2.24)
\end{aligned}$$

Nous pouvons reformuler le facteur $f_{\mathrm{R}}(-\mathbf{q}, \mathbf{r}_r; \mathbf{R}_b)$ sous la forme d'une somme sur chaque atome b de la matrice :

$$f_{\mathrm{R}}(-\mathbf{q}, \mathbf{r}_r; \mathbf{R}_b) = \sum_{b=1}^{P} e^{-\imath \mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_b} F_b(-\mathbf{q}, \mathbf{r}_{rb}) \quad \text{avec} \quad \mathbf{r}_{rb} = \mathbf{r}_r - \mathbf{R}_b \tag{2.25}$$

Dans cette dernière écriture, nous avons introduit le facteur de forme atomique F_b, introduit dans l'approche usuelle de la diffraction des rayons X par un cristal [33]. Pour chacun des P atomes d'argon à p_e électrons, il se définit comme :

$$F_b(-\mathbf{q}, \mathbf{r}_{rb}) = \sum_{r=1}^{p_e} e^{-\imath \mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{rb}} - Z_b \tag{2.26}$$

Nous pouvons ainsi exprimer le potentiel de couplage $\hat{V}_{\mathrm{AR}}$, sous la forme d'une somme de potentiels de paire $\hat{V}_{\mathrm{Ab}}$ atomiques et indépendants les uns des autres :

$$\hat{V}_{\mathrm{AR}} = \sum_{b=1}^{P} \hat{V}_{\mathrm{Ab}} \tag{2.27}$$

dans laquelle $\hat{V}_{\mathrm{Ab}}$ représente le potentiel d'interaction d'un atome b du réservoir avec le sous-système A :

$$\hat{V}_{\mathrm{Ab}} = \int d\mathbf{q} V_q f_b(-\mathbf{q}, \mathbf{r}_{rb}; \mathbf{R}_b) f_{\mathrm{A}}(\mathbf{q}, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_a) \quad \text{avec} \quad f_{\mathrm{b}}(-\mathbf{q}, \mathbf{r}_{rb}; \mathbf{R}_b) = e^{-\imath \mathbf{q}.\mathbf{R}_b} F_b(-\mathbf{q}, \mathbf{r}_{rb}) \tag{2.28}$$

En suivant le même raisonnement, nous pouvons décomposer le nouveau potentiel de couplage $\hat{V}_0 = \hat{V}_{\mathrm{AR}} - \left\langle \hat{V}_{\mathrm{AR}} \right\rangle_0$ de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
\hat{V}_0 &= \sum_{b=1}^{P} \int d\mathbf{q} V_q f_b(-\mathbf{q}, \mathbf{r}_{rb}; \mathbf{R}_b) f_{\mathrm{A}}(\mathbf{q}, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_a) - \sum_{b=1}^{P} \int d\mathbf{q} V_q \left\langle f_b(-\mathbf{q}, \mathbf{r}_{rb}; \mathbf{R}_b) \right\rangle_0 f_{\mathrm{A}}(\mathbf{q}, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_a) \\
&= \sum_{b=1}^{P} \int d\mathbf{q} V_q \left[f_b(-\mathbf{q}, \mathbf{r}_{rb}; \mathbf{R}_b) - \left\langle f_b(-\mathbf{q}, \mathbf{r}_{rb}; \mathbf{R}_b) \right\rangle_0 \right] f_{\mathrm{A}}(\mathbf{q}, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_a) \\
&= \sum_{b=1}^{P} \int d\mathbf{q} V_q \left[f_b(-\mathbf{q}, \mathbf{r}_{rb}; \mathbf{R}_b) - f_b^{00}(-\mathbf{q}; \mathbf{R}_b) \right] f_{\mathrm{A}}(\mathbf{q}, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_a)
\end{aligned} \tag{2.29}$$

pour laquelle nous avons utilisé l'écriture condensée suivante :

$$f_b^{00}(-\mathbf{q}; \mathbf{R}_b) = \left\langle f_b(-\mathbf{q}, \mathbf{r}_{rb}; \mathbf{R}_b) \right\rangle_0 = \left\langle \Psi_{\mathrm{R}}^0 \right| f_b \left| \Psi_{\mathrm{R}}^0 \right\rangle \tag{2.30}$$

Cette dernière décomposition (2.29) n'est pas absolument indispensable, mais elle va nous permettre de simplifier notablement le calcul de la polarisabilité de la matrice pour se ramener à une somme de polarisabilités atomiques.

2.4.2 Théorie des perturbations stationnaires

Nous pouvons maintenant traiter le potentiel de couplage $\hat{V}_0$ comme une perturbation du système dont on veut déterminer l'énergie. A cet instant, nous supposons que l'agrégat se trouve dans l'état i et la matrice dans l'état 0 correspondant aux fonctions d'onde respectives $\left|\Psi_{\mathrm{B}}^i\right\rangle$ et $\left|\Psi_{\mathrm{R}}^0\right\rangle$. L'énergie totale du système va donc s'écrire comme :

$$E_{\mathrm{el}}^{i0} = E_0^{i0} + E_{\mathrm{pert}}^{i0} \quad \text{où} \quad E_0^{i0} = E_{\mathrm{B}}^i + E_{\mathrm{R}}^0 \tag{2.31}$$

et $\mathrm{E}_{\mathrm{pert}}^{i0}$ désigne l'énergie de la perturbation que l'on cherche à déterminer. Nous allons ainsi appliquer la théorie des perturbations stationnaires [34] en ne conservant que le premier terme non nul (au deuxième ordre), ce qui donne pour l'énergie de couplage l'expression suivante :

$$E_{\mathrm{pert}}^{i0} \cong E^{(2)} = \sum_{(k,\nu)\neq(i,0)} \frac{\left| \left\langle \Psi_{\mathrm{B}}^k \Psi_{\mathrm{R}}^\nu \right| \hat{V}_0 \left| \Psi_{\mathrm{B}}^i \Psi_{\mathrm{R}}^0 \right\rangle \right|^2}{\omega_{ik} + \Omega_{0\nu}} \tag{2.32}$$

où $\omega_{ik} = E_{\mathrm{B}}^k - E_{\mathrm{B}}^i$ désigne l'énergie de transition de l'agrégat et $\Omega_{0\nu} = E_{\mathrm{R}}^\nu - E_{\mathrm{R}}^0$ celle de la matrice, définies à partir des énergies 2.20 de chaque sous-système. La somme sur les indices (k, ν) représente tous les couples tel que l'état du système est différent de l'état de départ $(i, 0)$. Du fait de la définition de $\hat{V}_0$, les couples pour lesquels $\nu = 0$ et en particulier le couple $(i, 0)$ a donc une contribution nulle. On peut donc récrire l'énergie de couplage, de la manière suivante :

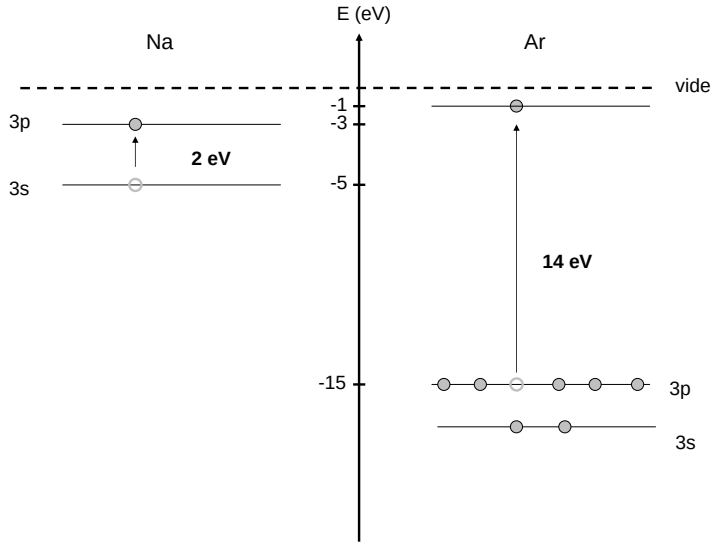


FIG. 2.2 – *Schéma représentatif des écarts en énergie entre l'état fondamental et l'état excité pour les atomes de sodium et d'argon.*

$$
\begin{aligned}
E^{(2)} &= \sum_k \sum_{\nu\neq 0} \sum_{b,b'} \int d\mathbf{q} V_q \int d\mathbf{q}' V_{q'} \left\langle \Psi_{\mathrm{B}}^i \right| f_A(\mathbf{q}) \left| \Psi_{\mathrm{B}}^k \right\rangle \left\langle \Psi_{\mathrm{B}}^k \right| f_A(\mathbf{q}') \left| \Psi_{\mathrm{B}}^i \right\rangle \\
&\quad \frac{\left[f_b^{0\nu}(-\mathbf{q}) - f_b^{00}(-\mathbf{q})\right]\left[f_{b'}^{0\nu}(-\mathbf{q}') - f_{b'}^{00}(-\mathbf{q}')\right]}{\omega_{ik} + \Omega_{0\nu}} \\
&= \sum_k \sum_{\nu\neq 0} \sum_{b,b'} \int d\mathbf{q} V_q \int d\mathbf{q}' V_{q'} \left\langle \Psi_{\mathrm{B}}^i \right| f_A(\mathbf{q}) \left| \Psi_{\mathrm{B}}^k \right\rangle \left\langle \Psi_{\mathrm{B}}^k \right| f_A(\mathbf{q}') \left| \Psi_{\mathrm{B}}^i \right\rangle \frac{\Delta f_b^{0\nu}(-\mathbf{q}) \Delta f_{b'}^{\nu 0}(-\mathbf{q}')}{\omega_{ik} + \Omega_{0\nu}} \\
&= \sum_k \int d\mathbf{q} V_q \int d\mathbf{q}' V_{q'} A_k(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{R}_a) R(-\mathbf{q}, -\mathbf{q}', \omega_{ik}) \qquad (2.33)
\end{aligned}
$$

où $A_k(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{R}_a)$ correspond à la partie du couplage agissant uniquement sur l'agrégat. La susceptibilité $R(-\mathbf{q}, -\mathbf{q}', \omega_{ik})$ de la matrice, dépendant de l'énergie de transition ω_{ik} de l'agrégat, traduit le couplage entre le réservoir et l'agrégat. Les expressions respectives de ces deux facteurs sont :

$$A_k(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{R}_a) = \left\langle \Psi_{\mathrm{B}}^i \right| f_{\mathrm{A}}(\mathbf{q}, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_a) \left| \Psi_{\mathrm{B}}^k \right\rangle \left\langle \Psi_{\mathrm{B}}^k \right| f_{\mathrm{A}}(\mathbf{q}', \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_a) \left| \Psi_{\mathrm{B}}^i \right\rangle \qquad (2.34)$$

$$R(-\mathbf{q}, -\mathbf{q}', \omega_{ik}) = \sum_{b,b'} \sum_{\nu\neq 0} \frac{\Delta f_b^{0\nu}(-\mathbf{q}) \Delta f_{b'}^{\nu 0}(-\mathbf{q}')}{\omega_{ik} + \Omega_{0\nu}} \qquad (2.35)$$

Pour aboutir à une expression complètement analytique de cette énergie de couplage, nous allons réécrire la susceptibilité $R(\mathbf{q}, -\mathbf{q}', \omega_{ik})$ du réservoir. Nous allons supposer que *la susceptibilité de la matrice dépend très peu des énergies de transition ω_{ik} dans la zone de transition* qui nous intéresse. La figure 2.2 montre que les énergies de transition $\Omega_{0\nu}$ de la matrice sont bien plus grandes (≈ 14 eV) comparées à celles de l'agrégat (≈ 2 eV). Cette dernière approximation est donc tout à fait justifiée dans notre cas, et l'expression de la susceptibilité de la matrice se réduit à :

$$R(-\mathbf{q}, -\mathbf{q}', \omega_{ik}) \cong R(-\mathbf{q}, -\mathbf{q}', 0) \qquad (2.36)$$

La susceptibilité $R(-\mathbf{q}, -\mathbf{q}', 0)$ de la matrice ne dépendant plus des états k de l'agrégat, l'énergie de couplage $E^{(2)}$ peut alors se récrire comme :

$$E^{(2)} = \int d\mathbf{q} V_q \int d\mathbf{q}' V_{q'} A(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{R}_a) R(-\mathbf{q}, -\mathbf{q}', 0) \tag{2.37}$$

avec $A(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{R}_a) = \sum_k A_k(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{R}_a)$. En utilisant la relation de fermeture sur les états $\left|\Psi_{\mathrm{B}}^k\right\rangle$, cette dernière expression va se simplifier :

$$A(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{R}_a) = \left\langle \Psi_{\mathrm{B}}^i \right| f_{\mathrm{A}}(\mathbf{q}, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_a) f_{\mathrm{A}}(\mathbf{q}', \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_a) \left| \Psi_{\mathrm{B}}^i \right\rangle \tag{2.38}$$

2.4.3 Susceptibilité de la matrice

Jusqu'à présent, nous n'avons fait aucune hypothèse particulière sur la matrice si ce n'est qu'il est pertinent de traiter le potentiel de couplage $\hat{V}_0$ comme une perturbation. Il nous faut maintenant obtenir une expression explicite du terme $R(\mathbf{q}, -\mathbf{q}', 0)$. La matrice va être considérée comme une assemblée d'atomes polarisables. Il est raisonnable d'exprimer sa fonction d'onde électronique $|\psi_{\mathrm{R}}^{\nu}\rangle$ comme un produit des fonctions d'onde atomiques $|\nu_b\rangle$ centrées sur chacun des atomes b de la matrice. Ainsi nous allons simplifier considérablement le facteur $\Delta f_b^{0\nu}(-\mathbf{q})$:

$$\begin{aligned} \sum_{b=1}^{P} \Delta f_b^{0\nu}(-\mathbf{q}) &= \sum_{b=1}^{P} \left\langle \Psi_{\mathrm{R}}^0 \right| f_b(-\mathbf{q}) - f_b^{00}(-\mathbf{q}) \left| \Psi_{\mathrm{R}}^{\nu} \right\rangle \\ &= \sum_{b=1}^{P} \langle 0_b | \, f_b(-\mathbf{q}) - f_b^{00}(-\mathbf{q}) \, | \nu_b \rangle \, \bar{\delta}_b \end{aligned} \tag{2.39}$$

où $\bar{\delta}_b$ signifie que l'atome b est le seul atome de la matrice à ne pas rester dans son état fondamental $|0_b\rangle$. Ainsi, l'expression de $R(-\mathbf{q}, -\mathbf{q}', 0)$ va pouvoir se réduire à une expression simplifiée :

$$\begin{aligned} R(-\mathbf{q}, -\mathbf{q}', 0) &= \sum_{\nu} \frac{1}{\Omega_{0\nu}} \sum_{b',b} \langle 0_b | \, f_b(-\mathbf{q}) - f_b^{00}(-\mathbf{q}) \, | \nu_b \rangle \, \bar{\delta}_b \, \langle 0_{b'} | \, f_{b'}(-\mathbf{q}') - f_{b'}^{00}(-\mathbf{q}') \, | \nu_b \rangle \, \bar{\delta}_b^{'} \\ &= \sum_{\nu} \frac{1}{\Omega_{0\nu}} \sum_{b',b} e^{-\imath \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_b} \, \langle 0_b | \, F_b(-\mathbf{q}) - F_b^{00}(-\mathbf{q}) \, | \nu_b \rangle \, \bar{\delta}_b e^{-\imath \mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}_{b'}} \, \langle 0_{b'} | \, F_{b'}(-\mathbf{q}') - F_{b'}^{00}(-\mathbf{q}') \, | \nu_b \rangle \, \bar{\delta}_b^{'} \\ &= \sum_{\nu} \frac{1}{\Omega_{0\nu}} \sum_{b} e^{-\imath (\mathbf{q}+\mathbf{q}') \cdot \mathbf{R}_b} \left[F_b^{0\nu}(-\mathbf{q}) - F_b^{00}(-\mathbf{q}) \right] \left[F_b^{0\nu}(-\mathbf{q}') - F_b^{00}(-\mathbf{q}') \right] \end{aligned} \tag{2.40}$$

dans laquelle la double somme sur b et b' se réduit à une seule car seuls les états électroniques d'un même atome peuvent se coupler entre eux. De plus dans cette dernière expression de $R(-\mathbf{q}, -\mathbf{q}', 0)$, seuls les états $|\nu_b\rangle \neq |0_b\rangle$ ont une contribution non nulle que nous noterons par la suite $|\nu\rangle$ afin d'alléger les notations.
Pour simplifier le calcul, nous faisons *l'approximation dipolaire*, ce qui suppose que les champs électriques varient spatialement de manière lente, ce qui implique que :

$$F_b(-\mathbf{q}) = e^{-\imath \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{rb}} \cong 1 - \imath \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{rb} \tag{2.41}$$

Nous pouvons faire apparaître de manière explicite les termes de transitions dipolaires pour chaque atome b de la matrice :

$$R(-\mathbf{q}, -\mathbf{q}', 0) = -\sum_{b=1}^{P} e^{-\imath (\mathbf{q}+\mathbf{q}') \cdot \mathbf{R}_b} \sum_{\nu \neq 0} \frac{(\mathbf{q} \cdot \mathbf{d}_{0\nu})(\mathbf{q}' \cdot \mathbf{d}_{\nu 0})}{\Omega_{0\nu}} \tag{2.42}$$

qui se définissent comme

$$\mathbf{d}_{0\nu} = \sum_{r=1}^{p_e} \langle 0 | \, \mathbf{r}_{rb} \, | \nu \rangle \tag{2.43}$$

On aboutit ainsi à une expression simplifiée de la susceptibilité de la matrice :

$$R(-\mathbf{q}, -\mathbf{q}', 0) = -\sum_{b=1}^{P} \sum_{\nu \neq 0} \frac{e^{-\imath (\mathbf{q}+\mathbf{q}') \cdot \mathbf{R}_b}}{\Omega_{0\nu}} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{d}_{0\nu})(\mathbf{q}' \cdot \mathbf{d}_{\nu 0}) \tag{2.44}$$

Il nous reste maintenant à évaluer les deux intégrales figurant dans l'expression de l'énergie de couplage 2.37.

2.4.4 Expression finale du terme de couplage

Energie de couplage

Nous allons récrire l'énergie de couplage sous une forme condensée :

$$E^{(2)} = -\sum_b \sum_{\nu\neq 0} \frac{(\mathbf{d}_{0\nu}\cdot\mathbf{E}^b_{\mathrm{Cl}})(\mathbf{d}_{\nu 0}\cdot\mathbf{E}^b_{\mathrm{Cl}})}{\Omega_{0\nu}} \quad \text{avec} \quad \mathbf{d}_{0\nu}\cdot\mathbf{E}^b_{\mathrm{Cl}} = E^b_X x^b_{0\nu} + E^b_Y y^b_{0\nu} + E^b_Z z^b_{0\nu} \tag{2.45}$$

où $\mathbf{E}^b_{\mathrm{Cl}}$ représente le champ électrique crée par l'agrégat sur un atome b de la matrice polarisable :

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}^b_{\mathrm{Cl}} &= \left\langle \Psi^i_{\mathrm{B}} \right| \int d\mathbf{q} V_q f_A(\mathbf{q},\mathbf{r}_n;\mathbf{R}_a) e^{-\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_b}\mathbf{q} \left| \Psi^i_{\mathrm{B}} \right\rangle \\
&= \left\langle \Psi^i_{\mathrm{B}} \right| \imath\nabla_{\mathbf{R}_b} \left[\int d\mathbf{q} V_q f_A(\mathbf{q},\mathbf{R}_a\mathbf{r}_n) e^{-\imath\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_b} \right] \left| \Psi^i_{\mathrm{B}} \right\rangle \\
&= \left\langle \Psi^i_{\mathrm{B}} \right| \imath\nabla_{\mathbf{R}_b} \int d\mathbf{q} V_q \left[\sum_{n=1}^{N_e} e^{\imath\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_n-\mathbf{R}_b)} - \sum_{a=1}^{N} e^{\imath\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_a-\mathbf{R}_b)} \right] \left| \Psi^i_{\mathrm{B}} \right\rangle \\
&= \left\langle \Psi^i_{\mathrm{B}} \right| \imath\nabla_{\mathbf{R}_b} \left[\sum_{n=1}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_n-\mathbf{R}_b|} - \sum_{a=1}^{N} \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a-\mathbf{R}_b|} \right] \left| \Psi^i_{\mathrm{B}} \right\rangle \\
&= \left\langle \Psi^i_{\mathrm{B}} \right| \mathbf{f}^b_e - \mathbf{F}^b_{ion} \left| \Psi^i_{\mathrm{B}} \right\rangle
\end{aligned} \tag{2.46}$$

Ce champ électrique résulte de deux contributions de nature différente :

- le premier est le champ électrique créé par les électrons de l'agrégat sur l'atome b de la matrice

$$\mathbf{f}^b_e = \sum_n \frac{\mathbf{r}_n - \mathbf{R}_b}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{R}_b|^3} \tag{2.47}$$

- le second est le champ électrique créé par l'ensemble des ions de l'agrégat sur l'atome b de la matrice

$$\mathbf{F}^b_{ion} = \sum_a \frac{\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|^3} \tag{2.48}$$

Or les atomes de la matrice sont isotropes, ce qui implique par exemple que pour un état ν donné, une seule composante du dipôle peut être non nulle :

$$z^b_{0\nu} \neq 0 \quad \text{et} \quad x^b_{0\nu} = y^b_{0\nu} = 0 \tag{2.49}$$

Ce qui nous permet de récrire l'énergie de couplage comme :

$$E^{(2)} = -\sum_b \sum_{\nu\neq 0} \frac{|\mathbf{d}_{0\nu}|^2 \left|\mathbf{E}^b_{\mathrm{Cl}}\right|^2}{\Omega_{0\nu}} \tag{2.50}$$

Si l'on fait apparaître la définition de la susceptibilité dipolaire électrique ou polarisabilité α_b ([34] à la p.1271) d'un atome b de la matrice :

$$\alpha_b = -2\sum_{\nu\neq 0} \frac{|\mathbf{d}_{0\nu}|^2}{\Omega_{0\nu}} \tag{2.51}$$

on aboutit à l'expression finale de l'énergie de couplage :

$$E^{(2)} = -\frac{1}{2}\sum_b \alpha_b \left|\mathbf{E}^b_{Cl}\right|^2 \tag{2.52}$$

Potentiel de couplage

En utilisant cette expression finale de l'énergie de couplage $E^{(2)}$, nous pouvons redéfinir le potentiel de couplage $\hat{V}_0$ entre les deux sous-systèmes de la façon suivante :

$$\hat{V}_0 = \sum_b \hat{V}^b_{\text{pol}} \quad \text{où} \quad \hat{V}^b_{\text{pol}} = -\frac{1}{2}\alpha_b(\hat{\mathbf{f}}^b_e - \hat{\mathbf{F}}^b_{ion})^2 \tag{2.53}$$

où $\hat{V}^b_{\text{pol}}$ représente le potentiel d'interaction entre le champ électrique créé par l'agrégat et un atome polarisable b de la matrice. L'introduction de ce potentiel dans l'hamiltonien effectif garantit que l'énergie contiendra au moins au premier ordre l'énergie $\mathrm{E}^{(2)}$. Cette méthode permet de prendre en compte de manière approchée les ordres supérieurs.
L'approximation dipolaire, tout comme la méthode des perturbations, n'est valide qu'à grandes distances, là où le champ de l'agrégat $\mathbf{E}^b_{Cl}$ est faible et varie lentement. A petites distances, les expressions 2.47 et 2.48 des champs électronique et ionique divergent. Pour corriger ce défaut, il est usuel d'introduire une fonction de coupure que nous expliciterons au chapitre 4.

2.5 Expression de la partie champ moyen $\left\langle \hat{V}_{\text{AR}} \right\rangle_0$ du couplage

Nous devons maintenant exprimer la partie manquante du couplage que nous avons introduit dans l'hamiltonien $\hat{H}_{\text{B}}$ de l'agrégat immergé. Pour être complet, il nous faut expliciter la forme du champ moyen de couplage $\left\langle \hat{V}_{\text{AR}} \right\rangle_0$ ainsi que la dépendance de l'énergie $\mathrm{E_R}$ de la matrice par rapport aux coordonnées de ses atomes. Ce calcul peut être extrêmement compliqué, dans le cas général. Dans le cas d'une matrice de gaz rare, les électrons sont bien localisés et on peut donc représenter Ψ^0_{R} comme un produit de fonctions de base localisées sur chaque atome b de la matrice. On obtient ainsi une représentation atomique de la matrice dans laquelle le potentiel $\left\langle \hat{V}_{\text{AR}} \right\rangle_0$ peut être exprimé comme la somme des interactions avec chacun des atomes de la matrice dans leur état fondamental :

$$\left\langle \hat{V}_{\text{AR}} \right\rangle_0 = \sum_b \left\langle \hat{V}_{\text{Ab}} \right\rangle_{0_b} \tag{2.54}$$

En utilisant l'expression générale 2.5, on fait apparaître un terme électronique et un terme ionique :

$$\left\langle \hat{V}^{e-}_{\text{Ab}} \right\rangle_{0_b} = \sum_n \langle 0_b | \sum_p \frac{1}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_p|} - \frac{Z_b}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{R}_b|} |0_b\rangle \tag{2.55}$$

$$\left\langle \hat{V}^{ion}_{\text{Ab}} \right\rangle_{0_b} = \sum_a \langle 0_b | - \sum_p \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_p - \mathbf{R}_a|} + \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|} |0_b\rangle \tag{2.56}$$

Ces deux termes représentent la partie purement électrostatique de l'interaction. En pratique il convient de prendre en compte explicitement le principe d'antisymétrie qui va limiter le recouvrement entre les orbitales de l'agrégat et celles de la matrice contenues dans les fonctions $|0_b\rangle$. Cet effet sera pris compte à l'aide de pseudopotentiels qui décrivent l'interaction effective d'un électron avec un atome de gaz rare. La paramétrisation de ces pseudopotentiels sera discutée au chapitre 4. Nous utiliserons par la suite l'expression suivante :

$$\left\langle \hat{V}_{\text{Ab}} \right\rangle_{0_b} = \sum_n \hat{V}_{\text{ps}}(\mathbf{r}_{nb}) + \sum_a U_{ab}(\mathbf{R}_{ab}) \tag{2.57}$$

Enfin la dépendance de l'énergie potentielle $\mathrm{E_R}$ par rapport aux coordonnées de la matrice nécessite d'être prise en compte. Pour des atomes à couche fermée comme les atomes de gaz rare, on peut se contenter d'un potentiel de paire. La partie de l'énergie interne des atomes de la matrice étant considérée comme constante, nous l'omettrons par la suite. Le potentiel d'interaction entre atomes de

la matrice sera présenté au chapitre 4.

2.6 Formulation finale de l'hamiltonien électronique du système

Nous venons d'éliminer les degrés de liberté électroniques de la matrice en remplaçant son couplage avec l'agrégat par un terme de polarisation que l'on notera $\hat{V}^b_{\rm pol}$ pour chaque atome b de la matrice. Ainsi l'hamiltonien électronique du système est :

$$\hat{H}_{\rm el} = \hat{H}_{\rm B} + E_{\rm R} + \sum_{b=1}^{P} \hat{V}^b_{\rm pol} \quad \text{où} \quad \hat{V}^b_{\rm pol} = -\frac{1}{2}\alpha_b \left|\mathbf{E}^b_{\rm Cl}\right|^2 \tag{2.58}$$

dans lequel l'énergie de la matrice $\mathrm{E_R}$ est décrite à l'aide de potentiels de paire traduisant l'interaction entre deux atomes neutres b et b' dans leur état fondamental :

$$E_{\rm R} = \sum_{b'<b} U_{bb'} \tag{2.59}$$

L'hamiltonien $\hat{H}_{\rm B}$ va inclure la partie manquante du couplage, par l'ajout d'un pseudopotentiel et de l'énergie potentielle de type ion-ion entre les atomes b de la matrice et l'agrégat :

$$\hat{H}_{\rm B} = \hat{H}_{\rm A} + \sum_{b=1}^{P} \hat{V}^b_{\rm ps} + \sum_{a,b} U_{ab} \tag{2.60}$$

Les expressions de ces potentiels seront détaillées au chapitre 4.

Nous allons traiter les électrons de coeur de l'agrégat, de la même manière que nous venons de le faire pour ceux de la matrice. Nous allons pouvoir simplifier l'hamiltonien $\hat{H}_{\rm A}$ de la façon suivante :

$$\hat{H}_{\rm A} = \hat{H}^0_{\rm A} + \sum_{a=1}^{N} \hat{V}^a_{\rm ps} + \sum_{a=1}^{N} \hat{V}^a_{\rm pol} \tag{2.61}$$

Les deux derniers termes traduisent l'effet des électrons de coeur sur les électrons de valence et sur la polarisabilité de chacun des ions de l'agrégat. La paramétrisation de ces potentiels sera également donnée au chapitre 4. Le premier terme de l'hamiltonien $\hat{H}_{\rm A}$ se décompose simplement en :

$$\hat{H}^0_{\rm A} = \hat{T}_{\rm e} + \sum_{n'<n}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}|} + \sum_{a'<a} U_{aa'} \tag{2.62}$$

où $U_{aa'}$ désigne l'énergie potentielle de type ion-ion.
Le système que l'on se propose d'étudier sera modélisé par l'hamiltonien électronique final :

$$\hat{H}_{\rm el} = \hat{T}_{\rm e} + \sum_{n'<n}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}|} + \sum_{a'<a} U_{aa'} + \sum_{n}\sum_{a=1}^{N} \hat{V}^a_{\rm ps}(\mathbf{r}_{na}) + \sum_{n}\sum_{b=1}^{P} \hat{V}^b_{\rm ps}(\mathbf{r}_{nb}) + \sum_{a,b} U_{ab} + \sum_{b'<b} U_{bb'} \tag{2.63}$$

2.7 Résumé

Dans cette dernière section, nous allons résumer les approximations et définir quelles vont être les équations finales à résoudre, pour l'étude numérique que l'on a décidé d'entreprendre. Nous allons procéder à un traitement mixte du système $\mathrm{Na}_N\mathrm{Ar}_P$ dans lequel nous représentons les effets des électrons de la matrice tout comme les électrons de coeur de l'agrégat par des pseudopotentiels. On obtient un système d'équations couplées à résoudre pour les électrons de valence de l'agrégat et les noyaux du système. Nous nous limiterons ainsi à l'équation de Schrödinger stationnaire pour les électrons de valence de l'agrégat, couplée aux N+P équations de Newton pour les noyaux qui

seront traités de manière classique. Nous sommes donc bien dans l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer, dans laquelle les transferts d'énergie cinétique des noyaux vers les électrons sont négligés. La modélisation va donc nécessiter deux traitements de nature différente :

– *un traitement quantique uniquement pour les N_v électrons de valence de l'agrégat.*
L'expression 2.63 de l'hamiltonien électronique peut se résumer de la façon suivante :

$$\hat{H}_{\text{el}} = \hat{T}_{\text{e}} + \hat{V}_{\text{Cl}} + \hat{V}_{\text{Mtx}} + \hat{V}_{\text{Cl-Mtx}} \tag{2.64}$$

Les deux premiers termes $\hat{T}_{\text{e}}$ et $\hat{V}_{\text{Cl}}$ représentent les interactions mises en jeu uniquement au sein de l'agrégat. Le troisième $\hat{V}_{\text{Mtx}}$ décrit le potentiel d'interaction de paire entre les atomes de la matrice. Et le dernier, regroupe toutes les interactions de couplage entre les deux sous-systèmes (potentiels de polarisation et d'interaction ioniques). Dans le chapitre suivant, nous détaillerons la stratégie adoptée pour calculer l'énergie électronique du système correspondant à cet hamiltonien.

– *un traitement classique pour les ions de l'agrégat et les atomes de la matrice.*
A cause de leur masse relativement élevée, les ions Na^+ ainsi que les atomes d'argon peuvent être considérés comme des objets classiques. En effet, la longueur de de Broglie λ qui leur est associée pour une énergie cinétique de l'ordre de l'agitation thermique à une température T, est généralement très petite devant la distance d qui les sépare.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi M k_B T}} << d \tag{2.65}$$

Il est légitime de considérer que λ est une mesure de la dimension linéaire moyenne d'un paquet d'onde représentant un atome en mouvement au sein d'un gaz à la température T. Remarquons que la longueur d'onde de de Broglie décroît avec la température et la masse M des particules. Plus l'atome est lourd et la température élevée, plus il est légitime de le considérer comme ponctuel. Par exemple, dans le cas d'un atome de sodium et pour une température T de l'ordre de 15 K, on trouve une longueur $\lambda = 1.8a_0 \approx \frac{d}{3.6}$. On est à la limite de la validité de cette approximation classique pour les ions mais ce facteur de 3.6 semble raisonnable pour ce que l'on désire étudier. Avec cette approximation, nous sommes incapables de traiter l'énergie de point zéro ainsi que l'effet tunnel.

Les noyaux de l'agrégat et les atomes de la matrice seront traités en dynamique moléculaire classique par la résolution des équations de Newton qui pour un atome a s'écrivent :

$$\frac{\partial \mathbf{P}_a}{\partial t} = \mathbf{F}_a \quad \text{et} \quad \frac{\partial \mathbf{R}_a}{\partial t} = \frac{\mathbf{P}_a}{M_a} \tag{2.66}$$

Ce traitement classique nécessite l'évaluation des forces agissant sur chacun des noyaux. Leur calcul sera détaillé au chapitre suivant.

On peut résumer le principe de ce second chapitre par le schéma 2.3.

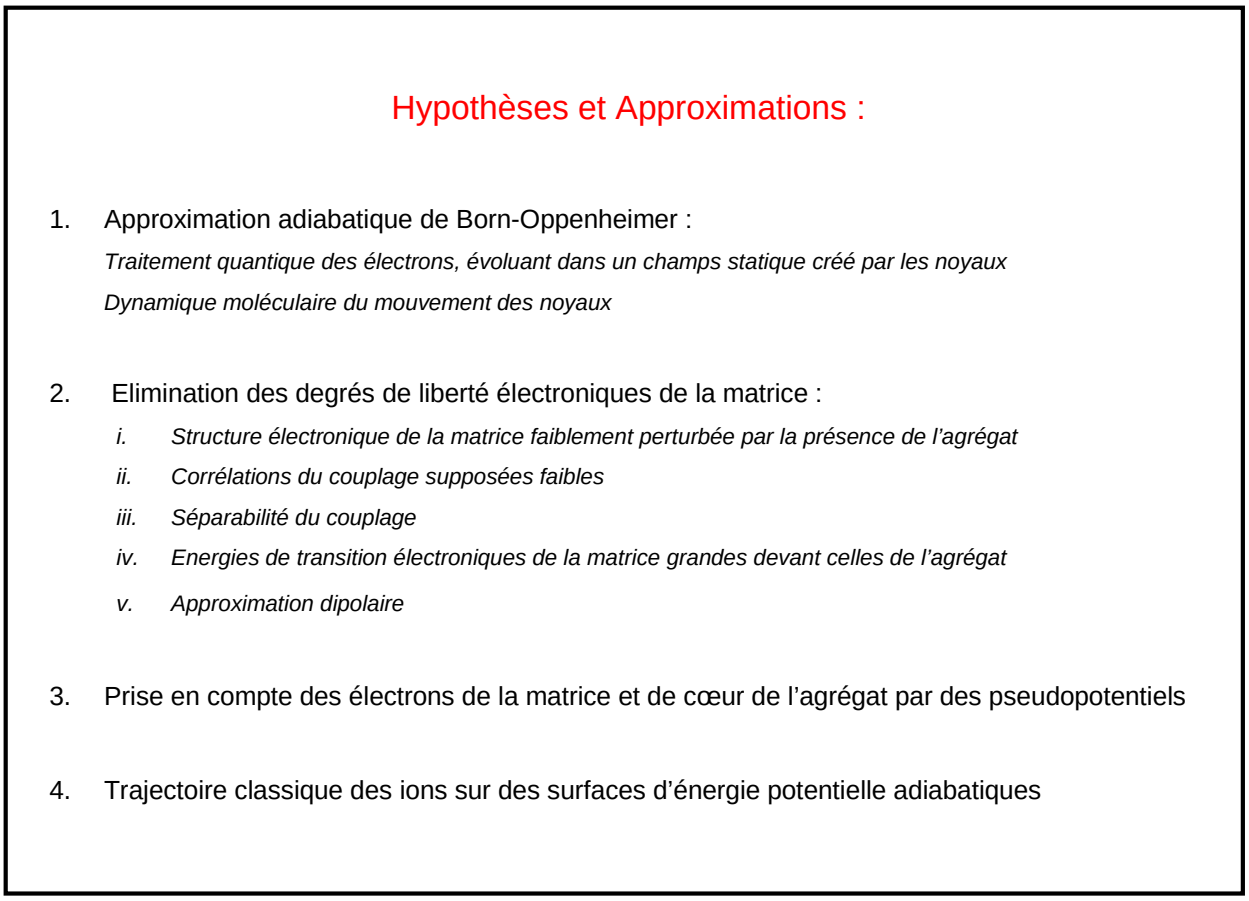


FIG. 2.3 – *Résumé des différentes hypothèses et approximations nécessaires à la modélisation d'un agrégat de sodium immergé dans une matrice d'argon.*

Chapitre 3

Energie, forces et sauts de surface

3.1 Introduction

Ce troisième chapitre est consacré à la résolution des équations obtenues au chapitre précédent, nécessaires à une bonne description de la dynamique du système. Pour cela, nous traitons le système Na_NAr_P à deux niveaux différents :

- les N_v électrons de valence de l'agrégat seront traités par une méthode d'interaction de configurations (IC), nous permettant de calculer avec une bonne précision la fonction d'onde et l'énergie électronique $E_{el}(\mathbf{R})$ du système pour un jeu donné de coordonnées nucléaires $\{\mathbf{R}\}$. La section 3.3 est consacrée à cette étape de calcul.

- les N ions Na^+ ainsi que les P atomes polarisables de la matrice seront traités par une dynamique moléculaire (DM) classique, nécessitant l'évaluation des forces agissant sur les atomes. Notre méthode de calcul des forces dites de Pulay [35], pour des systèmes à un et deux électrons, est détaillée dans les sections 3.5 et 3.6.

Avant de détailler ces deux méthodes de calcul, il convient d'expliquer pourquoi nous les avons choisies. En choisissant de faire une IC, nous allons être limités dans le choix de l'agrégat ou du système en général. En effet, contrairement aux méthodes de type théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), permettant l'étude de systèmes comportant plusieurs centaines d'électrons, les méthodes de type IC sont bien plus coûteuses d'un point de vue numérique. Mais, contrairement aux calculs de type DFT dépendante du temps (TDDFT), les résultats de la dynamique après une excitation électronique spécifique seront bien plus physiques. La section 3.2 fait le point sur les problèmes que nous avons rencontrés en utilisant la méthode TDDFT.
Dans notre modèle, les noyaux évoluent de manière adiabatique sur des surfaces d'énergie potentielle (PES) calculées en IC. Afin de rétablir le couplage non adiabatique entre les sous-systèmes électronique et nucléaire, nous allons calculer à chaque instant, *un vecteur de couplage non adiabatique* entre ces PES. Il va nous servir à déterminer la probabilité de changer ou non de PES électronique. Pour un système à un électron, je détaillerai dans la section 3.7, cette méthode dite de *saut de surfaces* ou (TSH), introduite initialement par Tully [26] en 1990.

3.2 Problèmes du calcul des forces en TDDFT

Au début de ma thèse j'ai simulé la dynamique d'agrégats neutres de sodium (Na_2 et Na_8), libres puis piégés dans des matrices comportant une centaine d'atomes d'argon, après excitation de l'agrégat

par de brèves et intenses impulsions laser. Pour cela, j'ai utilisé un code de calcul développé au CIRIL qui combine la dynamique électronique traitée dans le cadre de l'approximation locale de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDLDA) [19], et la dynamique ionique traitée dans le cadre de la dynamique moléculaire classique d'atomes polarisables. Cette méthode a fourni d'excellents résultats pour le calcul des structures d'équilibre et des propriétés spectrales d'absorption des agrégats neutres $Na_{N=1,2,4,8}$ [20], [21] et chargé Na_3^+ [36] à la surface ou en matrice d'argon.
Par contre lorsque l'on s'intéresse à la réponse ionique après l'excitation laser, on se retrouve face à des incohérences. La TDLDA, tout comme la DFT, ne donne accès qu'à une petite partie de l'information contenue dans la fonction d'onde à N-corps $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N)$: la densité $\rho(\mathbf{r}_1) = \int |\Psi|^2 \, \mathrm{d}\mathbf{r}_2 ... \mathrm{d}\mathbf{r}_\mathrm{N}$. Le contenu de cette densité en terme de vecteurs propres de l'hamiltonien $\hat{H}_{\mathrm{el}}$ n'est pas accessible lorsque l'on propage $\rho(t)$. Par conséquent, les atomes évoluent selon une trajectoire $\mathbf{R}(t)$ qui s'effectue sur une surface d'énergie potentielle "moyennée". Ce type de difficultés est commun à toutes les méthodes pour lesquelles l'énergie potentielle s'exprime comme une superposition de plusieurs états électroniques. Nous allons montrer à l'aide d'un exemple simple à deux états électroniques 0 et 1, les problèmes rencontrés lorsque l'on désire calculer les forces après une excitation électronique du système.
Lorsqu'on excite ce système, au moyen d'un laser femtoseconde par exemple, on induit un dipôle électronique oscillant à une fréquence qui va dépendre de la fréquence laser et du système. Du point de vue de la mécanique quantique les électrons vont donc être associés à une fonction d'onde $\Psi(t)$ qui sera un mélange cohérent des états 0 et 1 :

$$\Psi(t) = c_0(t)\Psi_0 + c_1(t)\Psi_1 \quad \text{avec} \quad \Psi(t=0) = \Psi_0 \tag{3.1}$$

où Ψ_0 et Ψ_1 désignent les fonctions d'onde respectives des états 0 et 1, dont les poids ou les taux d'occupation sont respectivement $c_0(t)^2$ et $c_1(t)^2$. L'état 0 représente l'état fondamental du système et 1 l'état excité que l'on désire peupler avec le laser. Ainsi la densité électronique du système reflète ce mélange d'états :

$$\rho(t) = |\Psi(t)|^2 = |c_0(t)|^2 \rho_0 + |c_1(t)|^2 \rho_1 + 2\Re[c_0(t)c_1^*(t)\Psi_0\Psi_1^*] \tag{3.2}$$

D'après le théorème d'Hellmann-Feynman [37, 38], la force $\mathbf{F}$ agissant sur un atome situé en $\mathbf{R}$, s'exprime à l'aide du gradient de l'énergie potentielle totale du système :

$$\mathbf{F} = -\nabla_{\mathbf{R}} E_{\mathrm{tot}}[\rho] = -\int \mathrm{d}\mathbf{r}\rho(\mathrm{t})\nabla_{\mathbf{R}}\hat{H}_{\mathrm{el}} \tag{3.3}$$

Exprimons maintenant cette force à l'aide de la densité pour notre exemple :

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= -|c_0(t)|^2 \int \mathrm{d}\mathbf{r}\rho_0\nabla_{\mathbf{R}}\hat{H}_{\mathrm{el}} - |\mathrm{c_1(t)}|^2 \int \mathrm{d}\mathbf{r}\rho_1\nabla_{\mathbf{R}}\hat{H}_{\mathrm{el}} - 2\Re[\mathrm{c_0(t)c_1^*(t)}] \int \mathrm{d}\mathbf{r}\psi_0\psi_1\nabla_{\mathbf{R}}\hat{H}_{\mathrm{el}} \\ &= |c_0(t)|^2 \mathbf{F}_0 + |c_1(t)|^2 \mathbf{F}_1 + 2\Re[c_0(t)c_1^*(t)]\mathbf{F}_{\mathrm{couplage}} \end{aligned} \tag{3.4}$$

Comme la fonction d'onde est normée, les taux d'occupations $c_0(t)$ et $c_1(t)$ sont reliés entre eux par la relation suivante :

$$|c_0(t)|^2 + |c_1(t)|^2 = 1 \quad \text{ou encore} \quad p_0(t) + p_1(t) = 1 \tag{3.5}$$

$p_0(t)$ et $p_1(t)$ sont les probabilités de peupler les états 0 et 1 à l'instant t. Une fois le laser éteint, les coefficients $c_0(t)$ et $c_1(t)$ deviennent respectivement :

$$c_0(t) = c_0 e^{\imath\omega_0 t} \quad \text{et} \quad c_1(t) = c_1 e^{\imath\omega_1 t} \tag{3.6}$$

où ω_0 et ω_1 représentent les phases des états. Ainsi l'expression de la force se réduit à une simple somme reflétant une force moyennée sur les PES associées aux états 0 et 1 du système :

$$\mathbf{F} = p_0(t)\mathbf{F}_0 + p_1(t)\mathbf{F}_1 + 2c_0c_1e^{i(\omega_0-\omega_1)t}\mathbf{F}_{\text{couplage}} \tag{3.7}$$

Dans cette expression, $\mathbf{F}_0$ et $\mathbf{F}_1$ désignent les forces calculées sur les PES des états 0 et 1. Pour illustrer mes propos, nous allons considérer que l'état 1 est l'état dissociatif A de Na_2^+ et l'état 0, son état fondamental. Dans ce cas, nous pouvons définir 4 situations distinctes, dont les PES sont représentées dans la figure 3.1 :

- le cas a ($p_0 = 100\%$ et $p_1 = 0\%$) : le système ne se dissocie pas car, le Na_2^+ évolue sur son état fondamental 0, qui est liant (courbe rouge en trait plein).

- le cas b ($p_0 = 80\%$ et $p_1 = 20\%$) : le système ne va pas se dissocier, car il évolue sur une courbe d'énergie potentielle liante, reflétant le mélange entre les 2 états X et A de Na_2^+ (courbe rouge en trait discontinu).

- le cas c ($p_0 = 20\%$ et $p_1 = 80\%$) : le système va se dissocier, car il évolue sur une PES moyennée dissociative (courbe bleu en trait discontinu).

- le cas d ($p_0 = 0\%$ et $p_1 = 100\%$) : le système se dissocie, car il évolue sur la PES associé à l'état A (courbe bleue en trait plein).

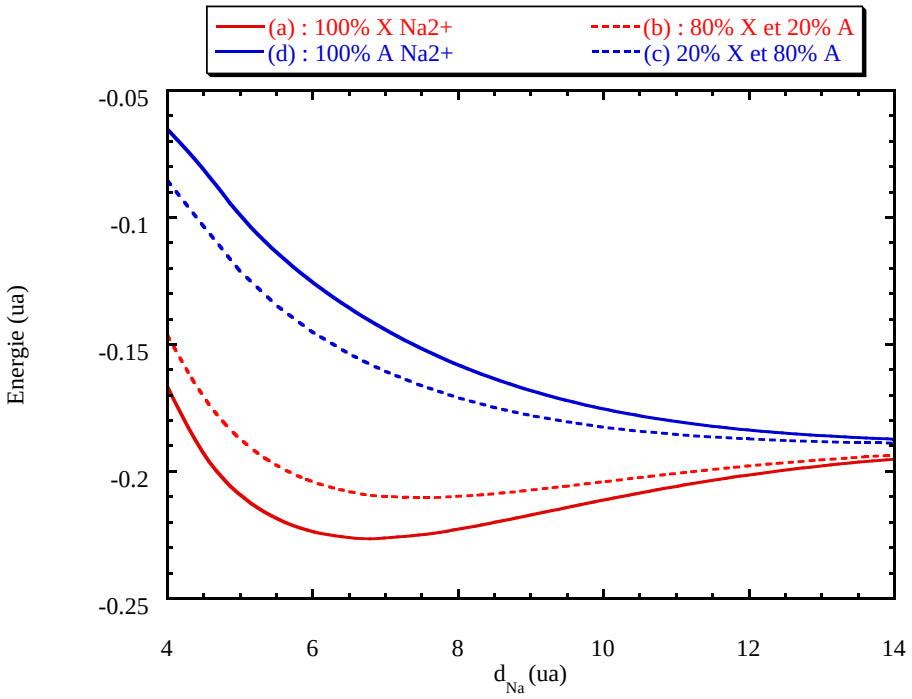


FIG. 3.1 – *Courbes d'énergies potentielles pour les états X (en rouge) et A (en bleu), de Na_2^+. Ces différentes courbes servent à illustrer le fait que la TDLDA mélange ces surfaces au delà de l'excitation électronique.*

Le problème de la TDDFT est qu'elle ne permet pas de remonter aux populations p_0 et p_1 du système. Par conséquent, la dynamique ionique classique va s'effectuer sur une superposition de PES,

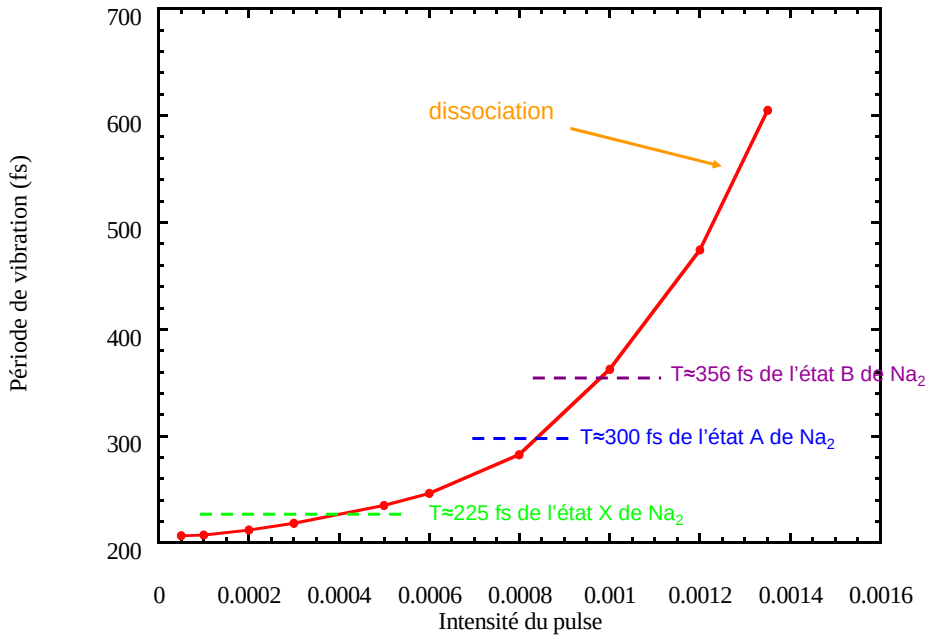


FIG. 3.2 – *Périodes de vibration du Na_2 excité en fonction de l'intensité laser. La courbe rouge est le résultat d'une dynamique effectuée en TDLDA. Les traits discontinus représentent les périodes de vibration du Na_2 dans les états X, A et B.*

associés entre autres, aux états X et A de Na_2^+, comme l'indique la figure 3.2. Normalement une fois le laser éteint, le système est censé évoluer sur une PES relative à un seul état électronique et non une superposition d'états. Or mon étude sur le Na_2 en fonction de l'intensité laser indique le contraire. Pour chaque dynamique, je suis partie de la même configuration pour le Na_2 (à l'équilibre 5.8 ua). J'ai également fixé pour toutes ces trajectoires la durée du pulse (60 fs) et la fréquence laser à 2.06 eV. Cette fréquence correspond à l'énergie d'excitation de la première transition verticale (X→A) de Na_2. Le fait de faire varier l'intensité laser va permettre d'augmenter le taux d'occupation de l'état A de Na_2, au détriment du taux d'occupation de l'état initial X. Le problème est qu'avec la TDLDA, nous obtenons un mouvement de vibration pour le dimère différent à chaque intensité laser. En effet, d'après la figure 3.2, la période de vibration du Na_2 va croître en fonction de l'intensité laser, jusqu'à ce qu'il se fragmente. Pour de faibles intensités laser ($I < 8.10^{-4}$ ua), nous avons calculé que Na_2 absorbe en moyenne un photon. Autrement dit, la période de vibration du dimère correspond, soit à celle de l'état fondamental X (225 fs), soit à celle de l'état A (300 fs) de Na_2. Or la figure 3.2, nous indique un tout autre comportement. En effet, d'après notre calcul, la période de vibration du Na_2 va croître en fonction de l'intensité laser. Lorsque l'on augmente d'avantage l'intensité laser, le dimère va finir par se dissocier, à cause de la perte d'un électron, dû au champ laser trop intense. Dans ce régime qualifié de non linéaire ($I > 10^{-3}$ ua), le dimère peut absorber plus d'un photon. Ainsi l'énergie absorbée par le dimère, va être multiple de l'énergie d'excitation laser. Or avec notre calcul en TDLDA, nous reproduisons encore une fois, un tout autre comportement. Pour ces grandes intensités laser, notre calcul indique que le Na_2 est ionisé et qu'il effectue un mouvement de vibration, de plus en plus mou, en fonction de l'intensité laser. D'après notre calcul, il se dissocie lorsque l'intensité laser est supérieure à $1,35.10^{-3}$ ua.

Ces résultats donnent l'impression que le système évolue sur une PES, dont l'allure est différente à chaque intensité laser. Il faut donc se demander quelle signification physique, nous pouvons attribuer à une dynamique sur état excité avec une théorie de type champ moyen telle que la TDLDA, qui implicitement fait référence à un état cohérent. Cette question a déjà été évoquée par Tully dans les années 90 [26] et [27], et nous y reviendrons à la fin de ce chapitre, avec la section 3.7. Récemment Engel [39] a démontré que l'ionisation de Na_2 en Na_2^+, suite à une excitation sur l'état X ou l'état A de Na_2^+, ne peut conduire qu'à une seule période de vibration. Ainsi, le mouvement du Na_2 libre excité prédit par un calcul DFT n'a rien de physique.
Un calcul TDLDA ne peut représenter correctement la dynamique ionique, relative à une excitation électronique de l'agrégat. Il nous a donc fallu envisager une autre stratégie, nous permettant de reproduire de manière satisfaisante les PES des états excités, et à moindre coût numérique. Nous avons choisi d'effectuer ce calcul en interactions de configurations (IC).

3.3 Principe de l'interaction de configurations

3.3.1 Introduction

Cette section est consacrée au calcul de la fonction d'onde électronique et de l'énergie $E_{el}(\mathbf{R})$ par une interaction de configurations (IC). Nous souhaitons résoudre l'équation de Schrödinger pour les N_v électrons de valence de l'agrégat :

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R}) = E_{el}(\mathbf{R})\Psi_{el}(\mathbf{r};\mathbf{R}) \tag{3.8}$$

Comme la plupart des méthodes *ab-initio* : elle débutera par un calcul de type Hartree-Fock (HF) nous permettant d'approcher la fonction d'onde par la meilleure fonction d'onde mono-déterminantale que l'on puisse construire à partir des N_v orbitales moléculaires occupées. Ensuite, pour obtenir une représentation multi-déterminantale de la fonction d'onde, nous construirons les autres configurations à partir des orbitales moléculaires inoccupées. Puis, nous allons passer en représentation de configurations adaptées en spin, étant donné que nous allons nous s'intéresser uniquement à des états de type singulet (S=0). Les corrélations électroniques absentes dans un calcul HF seront ainsi rétablies. Cette méthode d'IC se déroule en plusieurs étapes :

1. la génération des orbitales moléculaires (OM) : calcul HF, méthode LCAO.
2. la génération de tous les déterminants possibles à partir d'un nombre restreint de ces OM : l'espace actif complet (CAS).
3. l'ajout des configurations simplement et doublement excitées construites à partir du CAS et des OM virtuelles non incluses dans le CAS.

Pour plus de détails sur certaines étapes de la méthode, je renvoie le lecteur à deux ouvrages [40] et [41].

3.3.2 Génération des orbitales moléculaires

La première étape de notre calcul, consiste à exprimer chacune des orbitales moléculaires comme une combinaison linéaire des fonctions de base connues, centrées sur les atomes du système : les orbitales atomiques (OA).

Introduction d'une base de départ : les GTO

Nous choisissons de travailler avec des fonctions gaussiennes (GTO) exprimées en coordonnées cartésiennes, car les calculs des intégrales et les dérivées nécessaires au calcul de l'énergie et des forces ont des expressions analytiques. Cette base est de dimension finie et comprend au maximum M orbitales de type GTO centrées sur chacun des atomes de l'agrégat ainsi que sur les plus proches voisins de ce dernier (i.e. les atomes d'argon). La fonction atomique χ_μ centrée sur l'atome μ de coordonnées $\mathbf{R}_\mu$ s'écrit :

$$\chi_\mu(x,y,z) = N_\mu (x-X_\mu)^i (y-Y_\mu)^j (z-Z_\mu)^k e^{-\alpha_\mu (\mathbf{r}-\mathbf{R}_\mu)^2} \quad \text{où} \quad \mathbf{R}_\mu = X_\mu \mathbf{e}_x + Y_\mu \mathbf{e}_y + Z_\mu \mathbf{e}_z \tag{3.9}$$

dont la norme N_μ est :

$$N_\mu = \left(\frac{2\alpha_\mu}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \frac{(2\alpha_\mu)^{i+j+k}}{(2i-1)!!(2j-1)!!(2k-1)!!} \quad \text{avec} \quad i,j,k \in \mathbb{N}^+ \tag{3.10}$$

Le type de l'orbitale atomique est déterminé par la somme des trois indices i, j, k. Par exemple si $i+j+k=1$, l'OA est de type p (0 pour une s et 2 pour une d, ...). Les OA ayant un exposant α_μ très grand représentent des orbitales internes et celles ayant un exposant petit, des orbitales externes. Il est évident que la dimension M de cette base atomique de départ sera fondamentale pour la précision du calcul de l'énergie et des forces. En effet plus cette base sera complète, meilleure sera la précision de l'énergie mais également plus coûteux sera le temps de calcul pour une dynamique. Toutes ces considérations sont discutées au chapitre 4.

Cette base atomique de GTO va nous servir à exprimer les orbitales moléculaires (OM).

Génération des éléments de matrice dans la base atomique

Mais avant, nous devons exprimer de manière analytique tous les éléments de matrice $H_{\mu\nu}$ de l'hamiltonien électronique dans cette base de départ. Pour cela, on peut toujours récrire l'hamiltonien 2.63 établi précédemment en une somme d'opérateurs à 1-corps $\hat{h}$ et 2-corps $\hat{V}$:

$$\hat{H}_{\text{el}} = \sum_{i=1}^{N_v} \hat{h}(\mathbf{r}_i) + \sum_{j<i} \hat{V}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \tag{3.11}$$

dont les expressions respectives sont :

$$\hat{h}(\mathbf{r}_i) = \hat{T}_e(\mathbf{r}_i) + U(\mathbf{R}) + \hat{V}_{\text{pol}}^{1 \text{ corps}}(\mathbf{r}_i) + \hat{V}_{\text{ps}}(\mathbf{r}_i) \quad \text{et} \quad \hat{V}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \hat{V}_{e/e}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \hat{V}_{\text{pol}}^{2 \text{ corps}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \tag{3.12}$$

L'opérateur mono-électronique $\hat{h}$ va nécessiter le calcul ainsi que le stockage numérique de quatre matrices de dimension M^2 :

$$h_{\mu\nu} = T_{\mu\nu} + U(\mathbf{R}) S_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{\text{pol 1-corps}} + V_{\mu\nu}^{\text{ps}} \tag{3.13}$$

Tous ces éléments de matrices figurant dans $h_{\mu\nu}$, vont pouvoir s'écrire sous la forme d'un produit de sommes de 3 fonctions séparables (f^X, f^Y et f^Z). Leurs expressions analytiques de certains de ces éléments de matrice sont données à la fin de ce manuscrit dans l'annexe B.

L'opérateur bi-électronique $\hat{V}$ va nécessiter plus de temps de calcul. En effet, il nécessite le stockage numérique de deux matrices de dimension M^4 :

$$V_{\mu\nu\lambda\sigma} = V_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{coul}} + V_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{pol 2-corps}} \tag{3.14}$$

Pour des raisons de clarté, je n'ai pas jugé nécessaire de donner les expressions analytiques de ces éléments de matrice dans ce chapitre mais dans l'annexe B. Pour réduire les erreurs de codage, nous

avons vérifié un grand nombre de ces éléments de matrice, avec le logiciel Mathematica [42].

Nous pouvons désormais démarrer le calcul des OM, en résolvant l'équation aux valeurs propres de Hartree-Fock.

Génération des OM de type RHF

Afin de générer des orbitales moléculaires identiques pour les spin-up et down, nous faisons en première approximation un calcul de type Restricted Hartree-Fock (RHF). Ces deux jeux d'OM (spin-up et spin-down) sont identiques car elles représentent uniquement la partie spatiale de la fonction d'onde. Pour la suite du calcul, ceci est essentiel pour obtenir des configurations adaptées en spin (déterminants de Slater construits à partir des OM). L'essence même de l'approximation Hartree-Fock est de remplacer le problème multi-électronique par un problème mono-électronique dans lequel les opérateurs à 2-corps (coulomb, polarisation) sont introduits de manière moyennée. Nous allons résoudre l'équation d'Hartree-Fock qui est une équation aux valeurs propres :

$$\hat{F}(i)\phi(\mathbf{x}_i) = \epsilon\phi(\mathbf{x}_i) \tag{3.15}$$

où $\hat{F}(i)$ est un opérateur effectif à 1-électron appelé opérateur de Fock :

$$\hat{F}(i) = \hat{h}(i) + v^{HF}(i) \tag{3.16}$$

et $v^{HF}(i)$ est le potentiel moyen vu par le $i^{\text{ème}}$ électron dû à la présence des autres électrons :

$$v^{HF}(i) = \langle V_{\text{2-corps}} \rangle \tag{3.17}$$

Ce potentiel d'Hartree-Fock $v^{HF}(i)$ est équivalent au potentiel vu par le $i^{\text{ème}}$ électron, il dépend des spin-orbitales des N_v-1 autres électrons (c'est à dire que l'opérateur de Fock dépend de ses vecteurs propres). L'équation d'Hartree-Fock est donc une équation non-linéaire qui nécessite d'être résolue de manière itérative. La procédure pour résoudre cette équation d'Hartree-Fock est la méthode dite de champ auto-cohérent (SCF) [41]. L'idée de base de la résolution numérique d'un calcul de type SCF est simple. En partant d'un jeu initial de spin-orbitales obtenu par diagonalisation du problème à 1-corps (hamiltonien $\hat{h}$), on calcule le champ moyenné v^{HF} ressenti par chacun des N_v électrons et on résoud l'équation aux valeurs propres 3.15. Autrement dit, on diagonalise l'opérateur de Fock pour obtenir un nouveau jeu de vecteurs propres ou spin-orbitales. On réitère cette procédure jusqu'à ce que les potentiels v^{HF} et les énergies propres soient invariants.
Ainsi, la solution du problème aux valeurs propres d'Hartree-Fock conduit à l'obtention d'un jeu de M spin-orbitales orthonormées $\{\phi_k\}$ associées à leur énergie moléculaire $\{\epsilon_k\}$. Chacune de ces OM s'exprime comme une combinaison linéaire des OA de départ :

$$\phi_a = \sum_{\mu=1}^{M} c_{\mu a}\chi_\mu \tag{3.18}$$

où les $c_{\mu a}$ représentent les coefficients obtenus lors de la diagonalisation de l'opérateur de Fock $\hat{F}$.
Les N_v OM ayant les énergies les plus basses, sont *occupées* $\{\phi_a, \phi_b, \phi_c, ...\}$ et portent les indices *a, b, c, ...* tandis que les $(M - N_v)$ autres, sont *inoccupées* ou *virtuelles* $\{\phi_r, \phi_s, \phi_t, ...\}$ avec les indices *r, s, t, ...* Pour alléger les notations, nous parlerons de N électrons de valence plutôt que N_v dans la suite du manuscrit.

Parmi ces M OM, seules les N occupées ont une véritable signification physique. La fonction d'onde mono-déterminantale est donc construite à partir de ces OM occupées :

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N) & \phi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad \text{ou en notations condensées} \quad \Phi_0 = |\phi_1\phi_2...\phi_N\rangle \tag{3.19}$$

Cette fonction d'onde mono-déterminantale est un vecteur propre de l'opérateur de spin $\hat{S}_z$ mais pas de $\hat{S}^2$. L'énergie lui correspondant reproduit mal la partie dissociative des surfaces d'énergies potentielles. Par exemple, un calcul HF reproduit 90% de l'énergie de H_2 [41]. Dans le cas de Na_2, un tel calcul se révèle très imprécis comme l'indique la figure 3.3. En effet, le calcul HF va complètement surestimer la limite de dissociation du Na_2. Par contre, il reproduit assez bien la distance moléculaire d'équilibre du dimère, dans son état fondamental. Mais globalement, le calcul en IC est bien plus proche des valeurs expérimentales [43].Ainsi dans notre cas, et de manière générale, les corrélations électroniques sont nécessaires pour une bonne représentation des PES (fondamental et excitées) et de la limite de dissociation. Cet exemple illustre la nécessité de calculer des fonctions d'onde multi-configurationnelles tenant compte des corrélations électroniques.

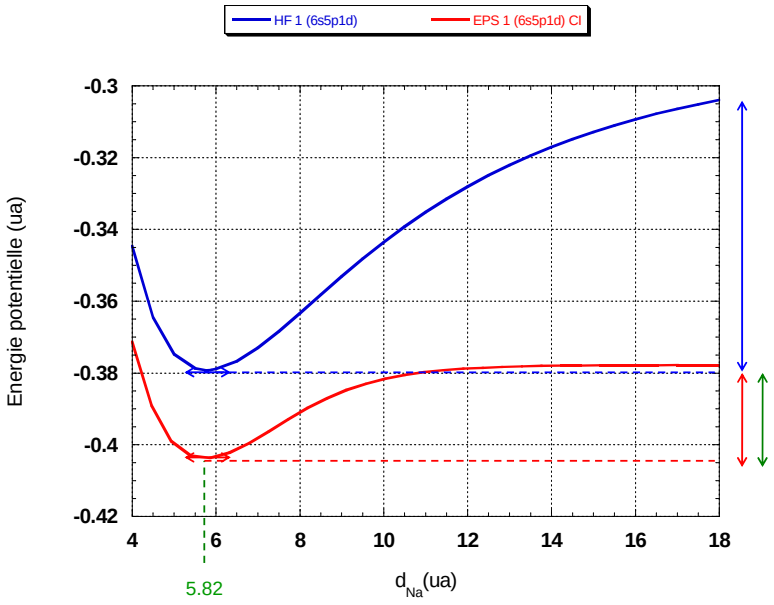


FIG. 3.3 – *Représentation des courbes d'énergies potentielles de l'état fondamental de Na_2. La courbe bleue représente le résultat du calcul HF et la courbe rouge, celui du calcul IC, dans la base 6s5p1d. La limite de dissociation ainsi que la distance d'équilbre mesurées expérimentalement sont en vert.*

Remarque :
Plus étendue et donc plus complète sera la base de départ $\{\chi_\mu\}$, meilleure sera la détermination de $E_0 = \langle\Phi_0| H |\Phi_0\rangle$. En principe, à partir d'une certaine dimension de base, on doit atteindre ce que l'on appelle la *limite d'Hartree-Fock* à partir de laquelle la valeur de l'énergie E_0 sera inchangée. Dans notre cas, la base utilisée est suffisamment étendue pour l'état fondamental, mais un peu juste pour les premiers états excités et franchement trop peu, pour les états très excités (de Rydberg).

Transformée moléculaire des éléments de matrice

L'étape suivante consiste à exprimer les éléments de matrice $H_{\mu\nu}$ de l'hamiltonien électronique dans la nouvelle base des OM. Cette transformation moléculaire est l'une des opérations numériques les plus coûteuses de notre code de calcul et dont on ne peut s'affranchir. En effet, un tel calcul nécessite M^3 opérations pour les opérateurs à 1-corps et M^5 pour les opérateurs à 2-corps.
Ces transformées moléculaires s'expriment à l'aide des coefficients $c_{\mu a}$ des OA, présents dans chacune des OM obtenus à la sortie du calcul d'HF. Ainsi les éléments de matrice des opérateurs à 1-corps h_{ab} et 2-corps V_{abcd}, dans la base des OM $\{\phi_a\}$ sont par définition :

$$h_{ab} = \sum_{\mu\nu} c^*_{\mu a} c_{\nu b} h_{\mu\nu} \quad \text{opération en M}^3 \tag{3.20}$$

$$V_{abcd} = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} c^*_{\mu a} c^*_{\nu b} c_{\lambda c} c_{\sigma d} V_{\mu\nu\lambda\sigma} \quad \text{opération en M}^5 \tag{3.21}$$

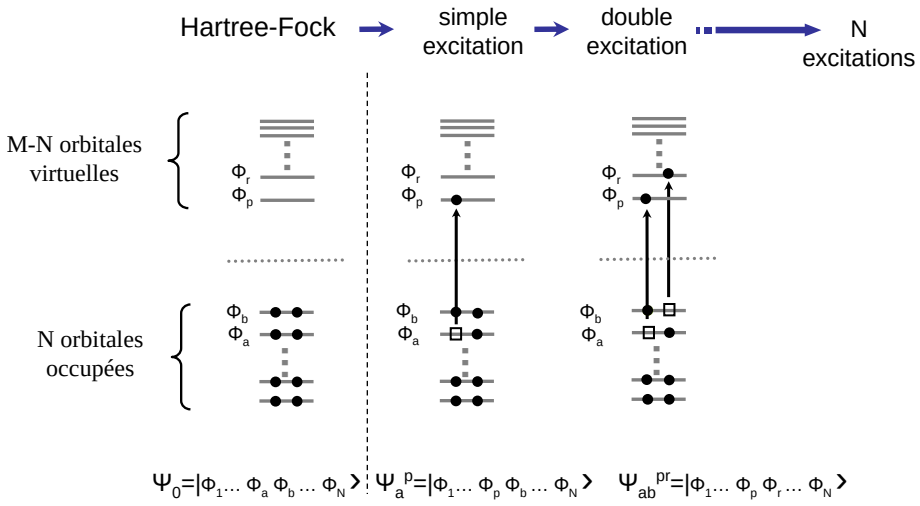


FIG. 3.4 – *Constructions des déterminants simplement, doublement, ... excités, à partir des OM de HF.*

Dans la partie suivante, nous allons ajouter les corrélations électroniques par une méthode d'IC, en exprimant la fonction sous la forme de plusieurs déterminants de Slater, en prenant en compte les déterminants construits à partir des OM inoccupées de HF, dont le principe est résumé dans la figure 3.4. Cette transformation très coûteuse limite pratiquement le nombre d'OM à une centaine pour faire une dynamique sur un temps raisonnable (voir la conclusion du chapitre 4).

3.3.3 Préparation de l'IC : le CAS

Génération de tous les déterminants du CAS

Les calculs d'interactions de configurations nécessitent la prise en compte d'un grand nombre de configurations. Même pour un système à seulement deux électrons actifs et avec une base de départ raisonnable ($M < 100$), il est nécessaire d'effectuer une étape intermédiaire de calcul, si l'on veut effectuer une IC. En utilisant les $(M - N)$ OM virtuelles ou bien $(2M - \frac{N}{2})$ spin-orbitales inoccupées, nous pouvons générer au maximum $D_{\text{FCI}}(\text{M},N_\alpha,N_\beta)$ déterminants de Slater de spin M_S tel que $2M_S = N_\alpha - N_\beta$:

$$D_{\text{FCI}}(M,N_\alpha,N_\beta) = \frac{M!}{N_\alpha!(M-N_\alpha)!}\frac{M!}{N_\beta!(M-N_\beta)!} \tag{3.22}$$

où N_α et N_β désignent respectivement le nombre d'électrons de spin-up et de spin-down. Ainsi le nombre D_{FCI} de configurations à prendre en compte dépend fortement de la dimension M de la base de départ. Cette grandeur, qui croît approximativement comme M^N, illustre parfaitement les limites de cette méthode vis à vis du choix du système. Par exemple pour l'agrégat Na_{10} et $M = 27 * 10$ orbitales, il faudrait prendre en compte plus de 2.10^{17} configurations, ce qui est impossible à traiter

numériquement.

Règles de sélection

Une façon parmi d'autres de démarrer un calcul de type IC est de tronquer la base des M OM. Cette technique porte le nom de complete active space (CAS). Elle consiste à prendre en compte parmi les $(M-N)$ OM inoccupées que les K premières selon un critère en énergie, défini au préalable (typiquement dans notre cas une petite dizaine). Dans un premier temps, nous allons ainsi générer un nombre réduit D_{CAS} de configurations contenant tous les degrés d'excitations possibles (simplement, doublement, ..., excitées). Autrement dit, on fait une IC complète à l'intérieur du sous-espace réduit :

$$D_{\mathrm{CAS}} = \frac{K!}{N_\alpha!(K-N_\alpha)!}\frac{K!}{N_\beta!(K-N_\beta)!} \tag{3.23}$$

Pour diminuer la taille de cet espace, et pour garantir que les fonctions propres sont bien des fonctions propres de $\hat{S}^2$, indépendamment de toute pollution numérique, nous allons construire une base de configurations adaptées en spin, qui sont des combinaisons linéaires des D_{CAS} déterminants. Cette action a le même effet qu'une diagonalisation de l'opérateur de spin $\hat{S}^2$ dans cette nouvelle base. Nous allons ensuite calculer les énergies électroniques de l'agrégat, dans cette nouvelle base construite à partir de ces configurations adaptées en spin (singulet ou triplet pour un système à deux électrons).

Règles de Slater

Nous allons exprimer comme précédemment l'hamiltonien dans cette nouvelle base, en fonction de son expression dans la base des OM. L'hamiltonien électronique $\hat{H}_{\mathrm{el}}$ ne contient pas d'opérateur agissant directement sur les variables de spin et ne couple donc que les parties spatiales de la fonction d'onde. Ainsi, pour la partie à 1-corps, les règles de sélections [41] nous indiquent qu'il suffit de calculer ces éléments uniquement pour des déterminants qui sont différents d'au plus une OM. Pour les opérateurs à 2-corps, le calcul des éléments $V_{ij} = \langle D_i | \hat{V} | D_j \rangle$ nécessite de coupler des déterminants qui diffèrent au plus de 2 orbitales. On peut résumer ces règles de sélection de la façon suivante :

– si les déterminants sont identiques :

$$h_{ij} = \sum_a h_{aa} \quad \text{et} \quad V_{ij} = \frac{1}{2}\sum_{a,b} \langle ab \| \, ab \rangle \tag{3.24}$$

– si les déterminants D_i et D_j diffèrent d'une seule OM :

$$h_{ij} = h_{ab} \quad \text{et} \quad V_{ij} = \sum_c \langle ac \| \, bc \rangle \tag{3.25}$$

– si les déterminants D_i et D_j diffèrent de deux OM :

$$h_{ij} = 0 \quad \text{et} \quad V_{ij} = \langle ac \| \, bd \rangle \tag{3.26}$$

Remarque :
Nous avons utilisé pour les intégrales bi-électroniques, la notation condensée suivante :

$$\langle ab \| \, cd \rangle = V_{abcd} - V_{abdc} \tag{3.27}$$

Diagonalisation

Puis nous diagonalisons l'hamiltonien électronique $\hat{H}_{\mathrm{el}}$ dans cette nouvelle base de configurations adaptées en spin $\left\{\Phi_m^{\mathrm{CAS}}\right\}$. Nous commençons par exprimer chacun des éléments de matrice H de l'ha-

miltonien électronique $\hat{H}_{\text{el}}$ dans cette nouvelle base :

$$H = \begin{pmatrix} \langle\Phi_0|\hat{H}_{\text{el}}|\Phi_0\rangle & 0 & \langle\Phi_0|\hat{H}_{\text{el}}|\Phi_{ab}^{rs}\rangle & 0 & 0 & \cdots \\ & & \langle\Phi_{ab}^{rs}|\hat{H}_{\text{el}}|\Phi_{ab}^{rs}\rangle & \langle\Phi_{ab}^{rs}|\hat{H}_{\text{el}}|\Phi_{abc}^{rst}\rangle & \langle\Phi_{ab}^{rs}|\hat{H}_{\text{el}}|\Phi_{abcd}^{rstu}\rangle & \cdots \\ & & & \langle\Phi_{abc}^{rst}|\hat{H}_{\text{el}}|\Phi_{abc}^{rst}\rangle & \langle\Phi_{abc}^{rst}|\hat{H}_{\text{el}}|\Phi_{abcd}^{rstu}\rangle & \cdots \\ & & & & \langle\Phi_{abcd}^{rstu}|\hat{H}_{\text{el}}|\Phi_{abcd}^{rstu}\rangle & \cdots \end{pmatrix}$$

On constate que le couplage entre les configurations simplement excitées $|\Phi_a^r\rangle$ et celle de référence $|\Phi_0\rangle$ issue de HF, se fera par le biais des configurations doublement excitées $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$ (d'après le théorème de Brillouin $\langle\Phi_0|\hat{H}_{\text{el}}|\Phi_{ab}^{rs}\rangle \neq 0$).
Ainsi après diagonalisation de $\hat{H}_{\text{el}}$, on obtient une première évaluation des fonctions d'onde multi-déterminantales. Par exemple pour l'état singulet n, elle s'écrit comme une combinaison linéaire des configurations présentes dans le CAS :

$$\Psi_{\text{el}}^n = C_0^n\Phi_0 + \sum_r C_r^n\Phi_a^r + \sum_{rs} C_{rs}^n\Phi_{ab}^{rs} + ... \tag{3.28}$$

où chacun des coefficients C_0^n, C_r^n et C_{rs}^n représentent le poids de ces configurations adaptées en spin figurant dans la fonction d'onde de l'agrégat. L'intérêt de travailler en configurations adaptées de spin est que l'on obtient des fonctions propres exemptes de toute contamination numérique. De plus, la taille de l'espace actif est réduit d'un facteur de 2 ou plus, ce qui allège les calculs tout en augmentant leur précision.

Remarque :
Nous réalisons un CAS plutôt qu'un CAS auto-cohérent (CASSCF) utilisé dans la plupart des codes de chimie standard. En effet, un CASSCF s'avère nettement plus coûteux même s'il présente l'avantage de générer de meilleures orbitales. Or nous désirons étudier les propriétés dynamiques du système, contrairement aux codes de chimie qui s'intéressent principalement aux propriétés d'équilibre (structure et énergie). Il nous faut donc faire certaines concessions.

Cette dernière étape de diagonalisation est nécessaire pour la suite du calcul. Car elle sert d'estimateur de l'énergie pour les différents états (présents dans le sous-espace singulet), pour démarrer l'algorithme de Davidson.

3.3.4 Interaction de configurations

Ajout des déterminants restants simplement et doublement excités.

Parmi les différents niveaux d'énergie du système, nous nous intéressons uniquement aux k premiers niveaux de spin donné (dans le cas du Na_2 moins d'une dizaine d'états singulet). Nous allons donc corriger les k premières fonctions d'onde ainsi que leur énergie, en ajoutant la contribution des déterminants correspondant aux configurations simplement et doublement excitées non incluses dans le CAS (SDCI). Ainsi, étant donné que je me suis intéressée uniquement à des systèmes à deux électrons actifs (Na_2 et Na_3^+), cette SDCI revient à faire une IC complète au sein du sous-espace CAS. Les k premières énergies et vecteurs propres sont obtenus par la méthode de diagonalisation de Davidson, qui est exacte dans notre cas.

Diagonalisation exacte : la méthode de Davidson.

L'algorithme de Davidson [44] est une méthode itérative permettant de déterminer les k premiers vecteurs propres Ψ_{el}^{k} et les énergies E_{el}^{k} d'une matrice de grande taille. Il s'agit d'une diagonalisation par bloc de k états, dans laquelle à chaque itération, on ajoute une petite correction q_k à chaque vecteur propre, jusqu'à ce que le calcul ait convergé. Au bout d'une dizaine d'itérations typiquement, les vecteurs propres et les énergies demeurent inchangés (voir la figure 3.5).
Si nous nous intéressons uniquement aux 4 premiers états, nous pouvons résumer ce procédé itératif de la manière suivante :

1. étape d'initialisation : nous démarrons le calcul avec les 4 premiers vecteurs propres $\Psi_{k=1,2,3,4}$ et énergies $\text{E}_{k=1,2,3,4}$, estimés dans le sous-espace du CAS. Nous remplissons la matrice H, pour toutes les configurations possibles, que nous stockons dès le départ.

2. évaluation des vecteurs correctifs q_k : on diagonalise cette matrice H pour obtenir 4 nouveaux vecteurs propres $\Psi_{k=1,..,4}^{'}$ dont on va tester la correction, par rapport à ceux de départ. Pour le premier vecteur, elle se définit comme :

$$q_1 = \sum_{k=1}^{M} |\Phi_k\rangle \langle\Phi_k| (\hat{H}_{\text{el}} - E_1) |\Psi_1\rangle \tag{3.29}$$

   On obtient ainsi un nouveau jeu de 4 vecteurs propres $\Psi_{k}^{'}$, associés à leurs énergies $\text{E}_{k}^{'}$.

3. test de cette correction : si la norme de ce vecteur correctif est inférieure à la précision désirée, on stoppe le calcul et la solution pour le premier état est le couple $\left\{E_1, \sum_{k=1}^{M} \Psi_k\right\}$. Sinon, on procède à une optimisation des composantes du vecteur correctif :

$$q_{1,m} \longleftarrow (E_1^{'} - H)^{-1} q_{1,m} \quad \text{avec} \quad m = 1, ..., M \tag{3.30}$$

   Mais à ce stade, les vecteurs correcteurs q_k ne sont ni orthonormés entre eux, ni par rapport aux 4 vecteurs initiaux Ψ_k. La méthode de Gram-Schmidt [45] nous permet de les orthonormaliser. Par ce procédé, on obtient ainsi 4 vecteurs indépendants, nous permettant d'élargir notre base à 8 vecteurs $\Psi_{k=1,...,8}$. On recommence ensuite l'étape 2 de diagonalisation, jusqu'à ce que les énergies soient invariantes d'une itération à l'autre.

Ainsi, à la sortie de l'algorithme de Davidson (typiquement au bout d'une dizaine d'itérations), nous obtenons un jeu de k fonctions d'onde associées à leur énergie correspondant aux k premiers états de spin donnés de notre système. Pour effectuer un calcul de dynamique complet, il nous faut encore évaluer toutes les forces mises en jeu au sein du système.

3.4 Calcul des forces

Pour déterminer l'évolution dynamique du système, il est nécessaire de calculer les forces agissant sur les noyaux (agrégat et matrice). Afin de faciliter ce calcul, nous avons choisi d'utiliser une base de fonctions gaussiennes (GTO). En effet, dans ce cas, les éléments de matrice de l'hamiltonien électronique s'expriment analytiquement. Cependant, cette base dépend de manière paramétrique des coordonnées des atomes, elles est donc modifiée à chaque pas de temps, autrement dit, les éléments de la base se déplacent avec les atomes du système. Ce n'est pas le cas, si les fonctions de base sont des ondes planes, ni évidemment lorsqu'une méthode sur grille est utilisée (TDLDA). Ainsi, nous devons

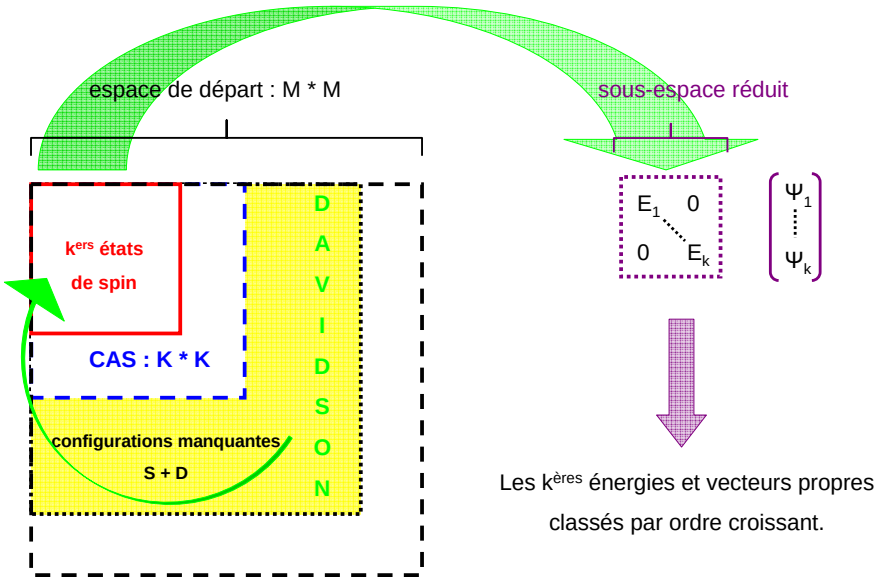


FIG. 3.5 – *Principe de l'algorithme de Davidson : calcul itératif des k plus basses valeurs propres correspondant aux vecteurs propres d'une matrice symétrique et réelle de grande dimension par exemple pour K^2. A chaque itération, on ajoute la contribution par petit bloc de k vecteurs correctifs construits sur toutes les M configurations prises en compte dans la diagonalisation.*

corriger la formulation du théorème d'Hellmann-Feynman $F_X = -\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}X}$, qui est incomplète dans notre cas. C'est ce que nous allons voir à la section 4.6 du chapitre 4, pour l'exemple de Na_2^+. Pour ce calcul des forces, nous commencerons par exposer la méthode générale, puis nous détaillerons l'expression des forces pour les systèmes que nous avons étudiés, c'est à dire à un et deux électrons.

3.4.1 Définition

Par définition, la composante F_X de la force $\mathbf{F}$ selon l'axe des X, agissant sur un atome de coordonnées $\mathbf{R}$ est :

$$F_X = -\frac{\mathrm{d}E_{\mathrm{el}}}{\mathrm{d}X} \quad \text{avec} \quad \mathbf{R} = X\mathbf{e}_x + Y\mathbf{e}_y + Z\mathbf{e}_z \tag{3.31}$$

où E_{el} désigne l'énergie électronique que nous venons de calculer en interaction de configurations pour un état singulet donné. Nous pouvons récrire cette énergie en fonction des matrices densité à 1-corps ρ^1_{ab} et 2-corps ρ^2_{abcd} exprimées dans la base des OM et dont le détail du calcul figure dans l'Annexe 2b :

$$E_{\mathrm{el}} = \sum_{a,b} \rho^1_{ab} h_{ab} + \sum_{a,b,c,d} \rho^2_{abcd} V_{abcd} \tag{3.32}$$

$$\text{où} \quad \rho^1_{ab} = \sum_{ij} C_i^\star C_j \alpha^{ij}_{ab} \quad \text{et} \quad \rho^2_{abcd} = \sum_{i,j} C_i^\star C_j \beta^{ij}_{abcd} \tag{3.33}$$

Nous pouvons ainsi récrire la force de manière condensée :

$$F_X = -H^X - R^X \quad \text{où} \quad A^X = \frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}X} \tag{3.34}$$

Avec cette notation, nous avons regroupé en un facteur R^X les termes dépendant des dérivées des matrices densités et un facteur H^X ceux dépendant des dérivées des opérateurs composant l'hamiltonien. Leurs expressions sont respectivement :

$$R^X = \sum_{a,b} \rho^{1X}_{ab} h_{ab} + \sum_{a,b,c,d} \rho^{2X}_{abcd} V_{abcd} \quad \text{et} \quad H^X = \sum_{a,b} \rho^{1}_{ab} h^X_{ab} + \sum_{a,b,c,d} \rho^{2}_{abcd} V^X_{abcd} \tag{3.35}$$

Nous allons voir dans ce qui suit que le terme R^X va s'annuler. Pour cela, nous allons remplacer les matrices densités par leurs expressions (3.33), ce qui donne :

$$\begin{aligned} R^X &= \sum_{a,b} \rho^{1X}_{ab} h_{ab} + \sum_{a,b,c,d} \rho^{2X}_{abcd} V_{abcd} \\ &= \sum_{a,b} h_{ab} (\sum_{ij} C^\star_i C_j \alpha^{ij}_{ab})^X + \sum_{a,b,c,d} V_{abcd} (\sum_{i,j} C^\star_i C_j \beta^{ij}_{abcd})^X \end{aligned} \tag{3.36}$$

Or α^{ij}_{ab} et β^{ij}_{abcd} sont des coefficients traduisant uniquement la présence ou non des orbitales a, b, c, d dans les déterminants i et j, ainsi que le recouvrement des OM associées. Il nous suffit de savoir qu'ils sont indépendants des coordonnées X, Y et Z de chaque atome. En effet, ils ne traduisent que des propriétés d'orthogonalité entre les OM, et ces propriétés sont indépendantes des coordonnées X, Y, Z. Par conséquent, on peut écrire :

$$\begin{aligned} R^X &= \sum_{a,b} h_{ab} \sum_{ij} (C^\star_i C_j)^X \alpha^{ij}_{ab} + \sum_{a,b,c,d} V_{abcd} \sum_{i,j} (C^\star_i C_j)^X \beta^{ij}_{abcd} \\ &= \sum_{ij} (C^{\star X}_i C_j + C^\star_i C^X_j) \left(\sum_{a,b} h_{ab} \alpha^{ij}_{ab} + \sum_{a,b,c,d} V_{abcd} \beta^{ij}_{abcd} \right) \end{aligned} \tag{3.37}$$

Nous trouvons pour R^X une expression analogue à celle de l'énergie :

$$R^X = \sum_{ij} \left(C^{\star X}_i C_j + C^\star_i C^X_j \right) H_{ij} \tag{3.38}$$

Or

$$C_i E_{\mathrm{el}} = \sum_j C_j H_{ij} \tag{3.39}$$

on trouve que :

$$R^X = E_{\mathrm{el}} \sum_i (C^{\star X}_i C_i + C^\star_i C^X_i) = E_{\mathrm{el}} \left(\sum_i |C_i|^2 \right)^X \tag{3.40}$$

Or la somme n'est autre que la norme de la fonction d'onde, qui reste constante et égale à 1, tout au long de la dynamique et de manière indépendante des coordonnées X, Y, Z des atomes. Par conséquent, $R^X = 0$ et l'expression générale de la force se réduit à :

$$F_X = \underbrace{-\sum_{a,b} \rho^1_{ab} h^X_{ab}}_{\text{1-corps}} \underbrace{- \sum_{a,b,c,d} \rho^2_{abcd} V^X_{abcd}}_{\text{2-corps}} \tag{3.41}$$

dont le premier terme représente la force à 1-corps car h^X_{ab} désigne la dérivée de l'élément de matrice de l'hamiltonien mono-électronique entre les OM a, b et le second, la force à 2-corps car V^X_{abcd} désigne la dérivée de l'élément de matrice des termes à 2-corps (coulomb et potentiel de polarisation) pour les quatre OM a, b, c, d.

3.4.2 Méthode générale

Dans cette sous-section, nous allons exprimer la dérivée analytique de chacun des éléments de matrice h_{ab} et V_{abcd} dans la base des OA (transformée moléculaire inverse). C'est la seule base qui puisse traduire la dépendance explicite par rapport aux coordonnées des atomes de l'agrégat et de la matrice. Ces éléments de matrice se définissent en fonction de ceux exprimés dans la base atomique comme :

$$h_{ab} = \sum_{\mu\nu} c^{\star}_{\mu a} c_{\nu b} h_{\mu\nu} \quad \text{et} \quad V_{abcd} = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} c^{\star}_{\mu a} c^{\star}_{\nu b} c_{c\lambda} c_{d\sigma} V_{\mu\nu\lambda\sigma} \tag{3.42}$$

Partie à 1-corps

Exprimons la dérivée du premier de ces opérateurs dans la base des OA :

$$\begin{aligned} h^X_{ab} &= \sum_{\mu\nu} c^{\star X}_{\mu a} c_{\nu b} h_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu} c^{\star}_{\mu a} c^X_{\nu b} h_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu} c^{\star}_{\mu a} c_{\nu b} h^X_{\mu\nu} \\ &= \sum_{\mu\nu} (c^{\star X}_{\mu a} c_{\nu b} + c^{\star}_{\mu a} c^X_{\nu b}) h_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu} c^{\star}_{\mu a} c_{\nu b} h^X_{\mu\nu} \end{aligned} \tag{3.43}$$

Nous travaillons avec des coefficients réels d'où $c^{\star}_{\mu a} = c_{\mu a}$, de plus les éléments de matrice $h_{\mu\nu}$ sont également réels et par conséquent symétriques : $h_{\mu\nu} = h_{\nu\mu}$. Nous allons utiliser l'expression de $c^X_{\mu a}$ en fonction de u^X_{an}, développée dans la sous-section 3.4.3 suivante :

$$c^X_{\mu a} = \sum_n u^X_{an} c_{\mu n} \tag{3.44}$$

En reportant ce développement dans l'expression précédente, on trouve que :

$$\begin{aligned} h^X_{ab} &= \sum_{\mu\nu} (\sum_n u^X_{an} c_{\mu n} c_{\nu b} + \sum_n u^X_{bn} c_{\mu a} c_{\nu n}) h_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu} c_{\mu a} c_{\nu b} h^X_{\mu\nu} \\ &= \sum_n (u^X_{an} \sum_{\mu\nu} c_{\mu n} c_{\nu b} h_{\mu\nu} + u^X_{bn} \sum_{\mu\nu} c_{\mu a} c_{\nu n} h_{\mu\nu}) + \sum_{\mu\nu} c_{\mu a} c_{\nu b} h^X_{\mu\nu} \\ &= \sum_n (u^X_{an} h_{nb} + u^X_{bn} h_{an}) + \sum_{\mu\nu} c_{\mu a} c_{\nu b} h^X_{\mu\nu} \end{aligned} \tag{3.45}$$

En reportant cette dernière expression de h^X_{ab} dans 3.41, on peut récrire la force à 1-corps :

$$\begin{aligned} F_{1-\text{corps}} &= -\sum_{a,b} \rho^1_{ab} \sum_n (u^X_{an} h_{nb} + u^X_{bn} h_{an}) - \sum_{a,b} \rho^1_{ab} \sum_{\mu\nu} c_{\mu a} c_{\nu b} h^X_{\mu\nu} \\ &= -\sum_{a,n} \sum_b \left(\rho^1_{ab} h_{nb} + \rho^1_{ba} h_{bn} \right) u^X_{an} - \sum_{\mu\nu} \left(\sum_{a,b} \rho^1_{ab} c_{\mu a} c_{\nu b} \right) h^X_{\mu\nu} \end{aligned} \tag{3.46}$$

Les deux premiers termes de cette expression sont identiques car a, b sont des indices muets et les matrices ρ^1 et $\hat{h}$ symétriques. Nous allons les regrouper et faire apparaître dans le dernier terme les éléments de matrice de la densité à 1-corps dans la base des OA :

$$\rho^1_{\mu\nu} = \sum_{a,b} \rho^1_{ab} c_{\mu a} c_{\nu b} \tag{3.47}$$

Ainsi de manière générale, la force à 1-corps va s'écrire :

$$F_{1-\text{corps}} = -\sum_{a,n} w_{na} u^X_{an} - \sum_{\mu\nu} \rho^1_{\mu\nu} h^X_{\mu\nu} \quad \text{avec} \quad w_{na} = 2 \sum_b \rho^1_{ab} h_{nb} \tag{3.48}$$

Partie à 2-corps

On procède de la même manière, en exprimant la dérivée des éléments de matrice à 2-corps dans la base des OA :

$$V^X_{abcd} = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (c^X_{\mu a} c_{\nu b} c_{c\lambda} c_{d\sigma} + c_{\mu a} c^X_{\nu b} c_{c\lambda} c_{d\sigma} + c_{\mu a} c_{\nu b} c^X_{c\lambda} c_{d\sigma} + c_{\mu a} c_{\nu b} c_{c\lambda} c^X_{d\sigma}) V_{\mu\nu\lambda\sigma} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} c_{\mu a} c_{\nu b} c_{c\lambda} c_{d\sigma} V^X_{\mu\nu\lambda\sigma} \tag{3.49}$$

En introduisant l'expression 3.44 de $c^X_{\mu a}$, et en utilisant la définition 3.42, on obtient :

$$V^X_{abcd} = \sum_n (u^X_{an} V_{nbcd} + u^X_{bn} V_{ncd} + u^X_{cn} V_{abnd} + u^X_{dn} V_{abcn}) + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} c_{\mu a} c_{\nu b} c_{c\lambda} c_{d\sigma} V^X_{\mu\nu\lambda\sigma} \tag{3.50}$$

Comme précédemment, nous remplaçons cette expression dans la définition de la force 3.41, ce qui donne pour la force à 2-corps :

$$F_{2-\text{corps}} = -\sum_{a,b,c,d} \rho^2_{abcd} \sum_n (u^X_{an} V_{nbcd} + u^X_{bn} V_{ncd} + u^X_{cn} V_{abnd} + u^X_{dn} V_{abcn}) - \sum_{a,b,c,d} \rho^2_{abcd} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} c_{\mu a} c_{\nu b} c_{c\lambda} c_{d\sigma} V^X_{\mu\nu\lambda\sigma} \tag{3.51}$$

En utilisant les propriétés de symétrie des matrices V_{abcd} et ρ^2_{abcd} :

$$V_{abcd} = V_{cbad} = V_{adcb} = V_{cdab} \quad \text{et} \quad \rho^2_{cbad} = \rho^2_{abcd}, \tag{3.52}$$

nous constatons que les 4 premiers termes de 3.51 sont identiques. Pour simplifier le dernier terme, nous allons faire apparaître les éléments de la matrice densité à 2-corps dans la base des OA qui s'écrivent comme :

$$\rho^2_{\mu\nu\lambda\sigma} = \sum_{abcd} c_{\mu a} c_{\nu b} c_{\lambda c} c_{\sigma d} \rho^2_{abcd} \tag{3.53}$$

Nous obtenons ainsi l'expression générale de la force à 2-corps :

$$F_{2-\text{corps}} = -4 \sum_{a,n} (\sum_{b,c,d} \rho^2_{abcd} V_{nbcd}) u^X_{an} - \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \rho^2_{\mu\nu\lambda\sigma} V^X_{\mu\nu\lambda\sigma} \tag{3.54}$$

En regroupant les deux expressions précédentes 3.48 et 3.54, on obtient ainsi pour la force complète, l'expression analytique donnée par Schaefer *et al.* [46], [47] :

$$F_X = -\sum_{\mu\nu} \rho^1_{\mu\nu} h^X_{\mu\nu} - \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \rho^2_{\mu\nu\lambda\sigma} V^X_{\mu\nu\lambda\sigma} - \sum_{a,n} u^X_{an} X_{an} \tag{3.55}$$

$$\text{où} \quad X_{an} = 2 \sum_b \rho^1_{ab} h_{nb} + 4 \sum_{b,c,d} \rho^2_{abcd} V_{nbcd} \tag{3.56}$$

L'expression 3.55 fait apparaître le facteur X_{an} qui regroupe tous les termes qui sont à calculer, une seule fois pour toutes les coordonnées du système. Il ne nous reste plus qu'à déterminer les dérivées des éléments de matrice ($h^X_{\mu\nu}$ et $V^X_{\mu\nu\lambda\sigma}$), et à coder les sommes le plus astucieusement possible, pour utiliser au mieux les ressources et la mémoire de l'ordinateur. L'évaluation de la dérivée de $V^X_{\mu\nu\lambda\sigma}$ est notamment assez coûteuse numériquement. En effet, le terme de polarisation à 2-corps doit être évalué pour tous les atomes de la matrice, contrairement au terme Coulombien pur, qui n'est à évaluer que pour les atomes portant des fonctions de base soit pour les plus proches voisins de l'agrégat.

3.4.3 Détermination de u^X_{an}

On cherche à déterminer la variation de l'énergie avec la coordonnée X d'un atome donné du système. Il faut pour cela connaître la variation des coefficients $c_{\nu a}$ des orbitales lorsqu'on fait varier X. Nous suivons ici la méthode décrite par Pople [48], en l'adaptant au cas RHF et à la dégénérescence

éventuelles des OM (traitée en Annexe 2b). Par définition, l'OM numérotée a s'écrit :

$$\phi_a = \sum_\nu c_{\nu a}\chi_\nu \tag{3.57}$$

où les χ_ν sont les M fonctions gaussiennes et qui ne sont non orthogonales entre elles.
Les coefficients $c_{\nu a}$ sont déterminés par diagonalisation de l'opérateur d'Hartree-Fock $\hat{F}$ et de la matrice de recouvrement $\hat{S}$:

$$\forall a, \mu \quad : \quad \sum_\nu F_{\mu\nu}c_{\nu a} = \epsilon_a \sum_\nu S_{\mu\nu}c_{\nu a} \tag{3.58}$$

On connaît également une relation supplémentaire qui résulte de la contrainte d'orthogonalité des orbitales moléculaires :

$$\sum_{\mu\nu} c^\star_{\mu b} S_{\mu\nu} c_{\nu a} = \delta_{ab} \tag{3.59}$$

Cas général

On cherche la variation de $c_{\nu a}$ pour une variation dX de la coordonnée X. Pour cela, nous dérivons l'expression 3.58, par rapport à X :

$$\sum_\nu \left(F^X_{\mu\nu}c_{\nu a} + F_{\mu\nu}c^X_{\nu a}\right) = \epsilon^X_a \sum_\nu S_{\mu\nu}c_{\nu a} + \epsilon_a \sum_\nu (S^X_{\mu\nu}c_{\nu a} + S_{\mu\nu}c^X_{\nu a}) \tag{3.60}$$

que nous multiplions à gauche par $c_{\mu b}$. En effectuant la somme sur les indices μ, nous obtenons que :

$$\sum_{\mu\nu} c_{\mu b}c_{\nu a}F^X_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu} c_{\mu b}F_{\mu\nu}c^X_{\nu a} = \epsilon^X_a\delta_{ab} + \epsilon_a \sum_{\mu\nu}(c_{\mu b}c_{\nu a}S^X_{\mu\nu} + c_{\mu b}S_{\mu\nu}c^X_{\nu a}) \tag{3.61}$$

qui en regroupant ensemble, les termes en $c^X_{\nu a}$, nous trouvons que :

$$\sum_{\mu\nu} c_{\mu b}c^X_{\nu a}(F_{\mu\nu} - \epsilon_a S_{\mu\nu}) = \sum_{\mu\nu} c_{\mu b}c_{\nu a}(\epsilon_a S^X_{\mu\nu} - F^X_{\mu\nu}) + \epsilon^X_a\delta_{ab} \tag{3.62}$$

où chaque $c^X_{\nu a}$ peut être représenté de la manière suivante [48] :

$$c^X_{\nu a} = \sum_n u^X_{an}c_{\nu n} \tag{3.63}$$

En introduisant cette relation dans l'équation précédente, on obtient :

$$\sum_{\mu\nu n} c_{\mu b}c_{\nu n}(F_{\mu\nu} - \epsilon_a S_{\mu\nu})u^X_{an} = \sum_{\mu\nu} c_{\mu b}c_{\nu a}(\epsilon_a S^X_{\mu\nu} - F^X_{\mu\nu}) + \epsilon^X_a\delta_{ab} \tag{3.64}$$

La définition des vecteurs propres :

$$\sum_{\mu\nu n} c_{\mu b}c_{\nu n}F_{\mu\nu} = \epsilon_b\delta_{bn} \quad \text{et} \quad \sum_{\mu\nu n} c_{\mu b}c_{\nu n}S_{\mu\nu} = \delta_{bn} \tag{3.65}$$

nous permet de simplifier le premier membre de l'équation 3.64 :

$$(\epsilon_b - \epsilon_a)u^X_{ab} = (\epsilon_a S^X_{ab} - F^X_{ab}) + \epsilon^X_a\delta_{ab} \tag{3.66}$$

avec

$$S^X_{ab} = \sum_{\mu\nu} c_{\mu b}c_{\nu a}S^X_{\mu\nu} \quad \text{et} \quad F^X_{ab} = \sum_{\mu\nu} c_{\mu b}c_{\nu a}F^X_{\mu\nu} \tag{3.67}$$

L'équation 3.66 définit un système de M^2 équations à M^2 inconnues. Cependant les éléments F^X_{ab} dépendent implicitement des u^X_{ab}, car $\hat{F}$ dépend implicitement des coefficients des orbitales moléculaires qui permettent d'obtenir le champ moyen. Par ailleurs u^X_{aa} n'est pas accessible par l'équation 3.66. On

utilise pour ces termes diagonaux, la relation d'orthogonalité 3.59, que l'on dérive. Ce qui donne :

$$\sum_{\mu\nu} c^X_{\mu b} S_{\mu\nu} c_{\nu a} + \sum_{\mu\nu} c_{\mu b} S^X_{\mu\nu} c_{\nu a} + \sum_{\mu\nu} c_{\mu b} S_{\mu\nu} c^X_{\nu a} = 0 \tag{3.68}$$

$$\Leftrightarrow \sum_{\mu\nu} (u^X_{bn} c_{\mu n} + c_{\mu b} u^X_{an} c_{\nu n}) S_{\mu\nu} = -\sum_{\mu\nu} c_{\mu b} S^X_{\mu\nu} c_{\nu a} = -S^X_{ab} \tag{3.69}$$

Nous obtenons ainsi une relation entre les éléments de matrice u^X_{ab} et S^X_{ab} :

$$u^X_{ba} + u^X_{ab} = -S^X_{ab} \tag{3.70}$$

Nous pouvons exploiter cette dernière relation pour déterminer les termes diagonaux u^X_{ab} de u^X_{ba} ou inversement, ce qui donne :

$$u^X_{aa} = -\frac{1}{2} S^X_{aa} = -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} c^\star_{\mu a} c_{\nu b} S^X_{\mu\nu} \tag{3.71}$$

On peut remarquer que pour les atomes de la matrice ne comportant pas de fonction de base atomique, ce terme sera nul. Ceci va considérablement diminuer le temps de calcul des forces pour ces atomes qui sont majoritaires pour les gros systèmes (P> 100).
Pour les termes non diagonaux u^X_{ab}, l'équation 3.66 devient :

$$(\epsilon_a - \epsilon_b) u^X_{ab} = \sum_{\mu\nu} c_{\mu b} c_{\nu a} (F^X_{\mu\nu} - \epsilon_a S^X_{\mu\nu}) \tag{3.72}$$

Il nous reste à dériver les éléments de la matrice $\hat{F}$ dans la base atomique. Pour cela nous allons partir de sa définition dans l'approximation de RHF et pour un système à nombre pair d'électrons :

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} \gamma_{\lambda\sigma} (2V_{\mu\lambda\nu\sigma} - V_{\mu\lambda\sigma\nu}) \quad \text{avec} \quad \gamma_{\lambda\sigma} = \sum_{m=1}^{N_\alpha} c_{\lambda m} c_{\sigma m} = \gamma^\alpha_{\lambda\sigma} = \gamma^\beta_{\lambda\sigma} \tag{3.73}$$

Ainsi la dérivée des éléments de matrice $F_{\mu\nu}$ par rapport à la coordonnée X d'un atome s'écrit :

$$F^X_{\mu\nu} = h^X_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} \gamma_{\lambda\sigma} (2V^X_{\mu\lambda\nu\sigma} - V^X_{\mu\lambda\sigma\nu}) + \sum_{\lambda\sigma} \gamma^X_{\lambda\sigma} (2V_{\mu\lambda\nu\sigma} - V_{\mu\lambda\sigma\nu}) \tag{3.74}$$

Nous allons réécrire le terme $\gamma^X_{\lambda\sigma}$, de manière à faire apparaître un terme en u^X_{mn} :

$$\begin{aligned}
\gamma^X_{\lambda\sigma} &= \sum_{m=1}^{N_\alpha} (c^X_{\lambda m} c_{\sigma m} + c_{\lambda m} c^X_{\sigma m}) \\
&= \sum_{m=1}^{N_\alpha} \sum_{n=1}^{N} (u^X_{mn} c_{\lambda n} c_{\sigma m} + c_{\lambda m} u^X_{mn} c_{\sigma n}) \\
&= \sum_{m=1}^{N_\alpha} \sum_{n=1}^{N_\alpha} (u^X_{mn} c_{\lambda n} c_{\sigma m} + u^X_{mn} c_{\lambda m} c_{\sigma n}) + \sum_{m=1}^{N_\alpha} \sum_{n=N_\alpha+1}^{N} u^X_{mn} (c_{\lambda n} c_{\sigma m} + c_{\lambda m} c_{\sigma n})
\end{aligned} \tag{3.75}$$

En permutant les indices dans le deuxième terme de la première somme, on trouve que :

$$\gamma^X_{\lambda\sigma} = \sum_{m=1}^{N_\alpha} \sum_{n=1}^{N_\alpha} \underbrace{(u^X_{mn} + u^X_{nm})}_{-S^X_{mn}} c_{\lambda n} c_{\sigma m} + \sum_{m=1}^{N_\alpha} \sum_{n=N_\alpha+1}^{N} u^X_{mn} (c_{\lambda n} c_{\sigma m} + c_{\lambda m} c_{\sigma n}) \tag{3.76}$$

Ainsi, la forme finale de la dérivée de l'opérateur $\hat{F}$ dans la base des OA est :

$$F^X_{\mu\nu} = h^X_{\mu\nu} + P^X_{\mu\nu} + R^X_{\mu\nu} + \sum_{m=1}^{N_\alpha} \sum_{n=N_\alpha+1}^{N} u^X_{mn} \sum_{\lambda\sigma} (c_{\lambda n} c_{\sigma m} + c_{\lambda m} c_{\sigma n}) (2V_{\mu\lambda\nu\sigma} - V_{\mu\lambda\sigma\nu}) \tag{3.77}$$

avec

$$P^X_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} \gamma_{\lambda\sigma}(2V^X_{\mu\lambda\nu\sigma} - V^X_{\mu\lambda\sigma\nu}) \tag{3.78}$$

et

$$R^X_{\mu\nu} = -\sum_{\lambda\sigma}\sum_{m=1}^{N_\alpha}\sum_{n=1}^{N_\alpha} S^X_{mn} c_{\lambda n} c_{\sigma m}(2V_{\mu\lambda\nu\sigma} - V_{\mu\lambda\sigma\nu}) \tag{3.79}$$

Cette expression va nous permettre d'écrire cette même matrice dans la base moléculaire. Nous partons de sa définition qui réarrangée va s'exprimer en fonction de trois nouvelles matrices :

$$F^X_{ab} = \sum_{\mu\nu} c_{\mu a} c_{\nu b} F^X_{\mu\nu} = Q^X_{ab} + \sum_{m=1}^{N_\alpha}\sum_{n=N_\alpha+1}^{N} A_{abnm} u^X_{mn} \tag{3.80}$$

avec :

$$Q^X_{ab} = \sum_{\mu\nu} c_{\mu a} c_{\nu b}(h^X_{\mu\nu} + P^X_{\mu\nu}) + R^X_{ab} \tag{3.81}$$

avec pour le dernier terme de Q^X_{ab}, l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
R^X_{ab} &= \sum_{\mu\nu} c_{\mu a} c_{\nu b} R^X_{\mu\nu} \\
&= -\sum_{\mu\nu} c_{\mu a} c_{\nu b} \sum_{m=1}^{N_\alpha}\sum_{n=1}^{N_\alpha} S^X_{mn} \sum_{\lambda\sigma} c_{\lambda n} c_{\sigma m}(2V_{\mu\lambda\nu\sigma} - V_{\mu\lambda\sigma\nu}) \\
&= -\sum_{m=1}^{N_\alpha}\sum_{n=1}^{N_\alpha} S^X_{mn} \sum_{\lambda\sigma\mu\nu} c_{\mu a} c_{\nu b} c_{\lambda n} c_{\sigma m}(2V_{\mu\lambda\nu\sigma} - V_{\mu\lambda\sigma\nu}) \\
&= -\sum_{m=1}^{N_\alpha}\sum_{n=1}^{N_\alpha} S^X_{mn}(2V_{bnam} - V_{bnma})
\end{aligned} \tag{3.82}$$

Il nous reste à exprimer les termes A_{abnm} :

$$\begin{aligned}
A_{abnm} &= \sum_{\mu\nu} c_{\mu a} c_{\nu b} \sum_{\lambda\sigma}(c_{\lambda n} c_{\sigma m} + c_{\lambda m} c_{\sigma n})(2V_{\mu\lambda\nu\sigma} - V_{\mu\lambda\sigma\nu}) \\
&= 2V_{bnam} - V_{bnma} + 2V_{bnam} - V_{bmna} \\
&= 4V_{bnam} - V_{bnma} - V_{bmna}
\end{aligned} \tag{3.83}$$

En reportant l'expression 3.80 dans l'équation 3.72, on aboutit à une nouvelle équation pour les u^X_{ab} :

$$\omega_{ab} u^X_{ab} - \sum_{m=1}^{N_\alpha}\sum_{n=N_\alpha+1}^{N} A_{annm} u^X_{ab} = Q^X_{ab} - \epsilon_a S^X_{ab} \quad \text{avec} \quad \omega_{ab} = \epsilon_a - \epsilon_b \tag{3.84}$$

Ainsi pour déterminer les vecteurs $\mathbf{u}^X$, il suffit d'inverser une matrice dont la forme sera relativement simple car elle ne contiendra que des termes u^X_{ab} où a désigne une orbitale occupée (O) et b une vide (V). En écriture matricielle, ceci donne :

$$(\Omega - A)\mathbf{u}^X = Q^X - ES^X \tag{3.85}$$

où Ω est une matrice diagonale. Il suffit donc d'inverser la sous-matrice $(\Omega - A)_{OV}$ une seule fois pour toutes les coordonnées X, puisqu'elle est indépendante de X, puis de calculer $\mathbf{u}^X$ pour le sous-espace OV (où O désignent le sous-espace des orbitales occupées a et V celui des orbitales vides), ce qui donne le second membre pour tous les $\mathbf{u}^X$. Le cas des orbitales dégénérées est traité en détail dans l'Annexe 2b.

Remarque :
Il convient cependant de noter que l'inversion de $(\Omega A)_{OV}$ est toujours faisable car les orbitales occupées sont séparées en énergie des orbitales vides. La taille de la matrice à inverser est $N_v(2M - N_v)$ soit typiquement quelques centaines et l'inversion directe de $(\Omega A)_{OV}$ est rapidement faisable.

3.5 Forces pour un système à un électron

Nous allons maintenant adapter la formulation générale de la force 3.55 au cas particulier d'un système à un électron de valence. Dans ce cas particulier tel que celui de l'atome Na ou du dimère Na_2^+, un grand nombre de simplifications apparaît par rapport au cas général. En effet dans ce cas précis, la fonction d'onde s'identifie à une orbitale moléculaire donnée :

$$\Psi_{\text{el}} = \sum_{\nu} c_\nu \chi_\mu \tag{3.86}$$

dont l'énergie moléculaire correspondante ϵ est obtenue par la résolution de l'équation aux valeurs propres suivante :

$$\sum_{\nu} c_\nu h_{\mu\nu} = \epsilon \sum_{\nu} c_\nu S_{\mu\nu} \tag{3.87}$$

$$\text{où} \quad h_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{h} | \nu \rangle \quad \text{et} \quad S_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle \tag{3.88}$$

Après quelques simplifications, cette énergie ϵ s'écrit :

$$\sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} h_{\mu\nu} = \epsilon \tag{3.89}$$

où $\rho_{\mu\nu} = c_\mu c_\nu$ est l'élément de matrice de la densité à 1-corps.

Nous allons dériver l'équation 3.87, par rapport à la coordonnée X d'un atome quelconque du système, dans le but de faire apparaître la définition de la force :

$$\sum_{\mu\nu} (\rho^X_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \rho_{\mu\nu} h^X_{\mu\nu}) = \frac{\mathrm{d}\epsilon}{\mathrm{dX}} + \epsilon \sum_{\mu\nu} (\rho^X_{\mu\nu} S_{\mu\nu} + \rho_{\mu\nu} S^X_{\mu\nu}) \tag{3.90}$$

$$\Longleftrightarrow -\frac{\mathrm{d}\epsilon}{\mathrm{dX}} = -\sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} (h^X_{\mu\nu} - \epsilon S^X_{\mu\nu}) - \sum_{\mu\nu} \rho^X_{\mu\nu} (h_{\mu\nu} - \epsilon S_{\mu\nu}) \tag{3.91}$$

dont le dernier terme est nul (d'après les relations 3.35 et 3.40).
Ainsi dans le cas simple d'un système à un électron, la force sur un atome s'écrit simplement :

$$F^{\text{1e-}}_X = -\sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} (h^X_{\mu\nu} - \epsilon S^X_{\mu\nu}) \tag{3.92}$$

$$\text{où} \quad h^X_{\mu\nu} = \left\langle \mu^X \middle| h | \nu \right\rangle + \langle \mu | h \left| \nu^X \right\rangle + \langle \mu | h^X | \nu \rangle \tag{3.93}$$

On retrouve exactement l'expression obtenue dans le cas général : expression 3.55 dans laquelle la partie à 2-corps est nulle. Pour les atomes de la matrice ne comportant pas de fonction de base, l'expression de la force 3.92 se réduit au dernier terme de $h^X_{\mu\nu}$. Ce terme correspond à la définition des forces selon le théorème d'Hellmann-Feynman [37, 38]. Dans le chapitre 4, nous discuterons de la précision des forces dites de Pulay, pour un système à 1-électron (car notre base dépend des coordonnées des atomes).

3.6 Forces pour un système à deux électrons

Le calcul général demande énormément de mémoire pour stocker les matrices densités à 1 et 2-corps ainsi que du temps de calcul pour transformer ρ^2_{abcd} dans la base atomique ($\rho^2_{\mu\nu\lambda\sigma}$). Il est donc intéressant d'étudier plus en détail le cas à 2-électrons. On peut dans ce cas, obtenir une expression simplifiée des forces exigeant moins de calcul et surtout moins de stockage en mémoire que le cas général. Pour cela nous allons démontrer que la matrice densité à 2-corps ρ^2_{abcd} peut être factorisée en un produit de 2 matrices à double indice toutes deux formellement analogues à des matrices densités à 1-corps.
En reprenant les notations de l'Annexe 2b, un déterminant de Slater D_j s'exprime comme :

$$D_j(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2) = \sum_{n=1}^{2}(-1)^{1+n}\phi_{p_n}(\mathbf{x}_1)\phi_{\bar{p}_n}(\mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_{p_1}(\mathbf{x}_1)\phi_{p_2}(\mathbf{x}_2) - \phi_{p_2}(\mathbf{x}_1)\phi_{p_1}(\mathbf{x}_2)\right] \tag{3.94}$$

Exprimons maintenant la matrice densité à 2-corps dans la base moléculaire :

$$\begin{aligned}\rho^2_{abcd} &= \sum_{ij} C_i^\star C_j \int \mathrm{d}\mathbf{x}_\mathrm{k}^{'}\mathrm{d}\mathbf{x}_\mathrm{l}^{'}\mathrm{d}\mathbf{x}_\mathrm{k}^{''}\mathrm{d}\mathbf{x}_\mathrm{l}^{''}\,\phi_\mathrm{a}^\star(\mathbf{x}_\mathrm{k}^{'})\phi_\mathrm{b}^\star(\mathbf{x}_\mathrm{l}^{'})\phi_\mathrm{c}(\mathbf{x}_\mathrm{k}^{''})\phi_\mathrm{d}(\mathbf{x}_\mathrm{l}^{''}) \\ &\quad \left[\phi_{p_1}(\mathbf{x}_k^{'})\phi_{p_2}(\mathbf{x}_l^{'}) - \phi_{p_2}(\mathbf{x}_k^{'})\phi_{p_1}(\mathbf{x}_l^{'})\right]\left[\phi_{q_1}(\mathbf{x}_k^{''})\phi_{q_2}(\mathbf{x}_l^{''}) - \phi_{q_2}(\mathbf{x}_k^{''})\phi_{q_1}(\mathbf{x}_l^{''})\right]\end{aligned} \tag{3.95}$$

où les indices p, q désignent les OM présentes respectivement dans les déterminants D_i et D_j. Contrairement au cas général, la factorisation est immédiate et on trouve pour la matrice densité à 2-corps l'expression qui suit :

$$\rho^2_{abcd} = \sigma^\star_{ab}\sigma_{cd} \tag{3.96}$$

où chacun des éléments de matrice σ se définit comme :

$$\sigma^\star_{ab} = \sum_i C_i^\star\left(\delta_{ap_1}\delta_{bp_2} - \delta_{ap_2}\delta_{bp_1}\right) \tag{3.97}$$

Par ailleurs, contrairement à la matrice densité à 1-corps, la matrice σ_{ab} est extrêmement simple à construire, car il s'agit de la somme sur tous les déterminants i des C_i qui contiennent les orbitales moléculaires a et b, or ce déterminant est unique. Enfin la transformation en OA nécessite M^3 opérations, au lieu de M^5 initialement prévues pour passer de ρ^2_{abcd} à $\rho^2_{\mu\nu\lambda\sigma}$.
Ainsi pour un système à deux électrons, la composante en X de la force agissant sur un atome quelconque peut se réduire à :

$$F_X = -\sum_{\mu\nu}\rho^1_{\mu\nu}h^X_{\mu\nu} - \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}\sigma^\star_{\mu\nu}\sigma_{\lambda\sigma}V^X_{\mu\nu\lambda\sigma} - \sum_{a,n}u^X_{an}X_{an} \tag{3.98}$$

De plus, dans le cas d'un système à deux électrons tels que Na_2 ou Na_3^+, une SDCI est encore faisable (prise en compte des configurations simplement et doublement excitées). Dans ce cas, on peut établir que les éléments de matrice X_{an} sont symétriques [46]. Ceci s'applique également à une fonction de type CAS ou CASSCF obtenue par une IC complète. Le dernier terme de la force traduisant les dérivées des OM, peut alors se décomposer en :

$$-\sum_{a,n}u^X_{an}X_{an} = -\sum_{a<n}(u^X_{an} + u^X_{na})X_{an} - \sum_a u^X_{aa}X_{aa} \tag{3.99}$$

et en utilisant la relation 3.70 établie à la section précédente, on obtient pour le dernier terme de la force, la contribution suivante :

$$-\sum_{a,n}u^X_{an}X_{an} = \frac{1}{2}\sum_{a,n}S^X_{an}X_{an} \tag{3.100}$$

$$\text{avec} \quad S^X_{an} = \sum_{\mu\nu} c_{a\mu} c_{\nu n} \left(\left\langle \mu^X \right| S \left| \nu \right\rangle + \left\langle \mu \right| S \left| \nu^X \right\rangle \right) \tag{3.101}$$

où S^X_{an} désigne la transformée de la dérivée du recouvrement pour les deux OM a et n.
Cette dernière simplification permet de s'affranchir du calcul des u^X_{an} pour réduire l'expression de la force à :

$$F^{\text{2e-}}_X = -\sum_{\mu\nu} \rho^1_{\mu\nu} h^X_{\mu\nu} - \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \sigma^\star_{\mu\nu} \sigma_{\lambda\sigma} V^X_{\mu\nu\lambda\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{a,n} S^X_{an} X_{an} \tag{3.102}$$

3.7 Vers un traitement non adiabatique

3.7.1 Problème d'une dynamique classique sur une PES adiabatique

A ce stade, nous sommes capables d'effectuer une dynamique moléculaire classique et adiabatique du système $Na_N Ar_P$ qui évolue sur une PES donnée k, calculée en interaction de configurations. Cependant, comme nous allons le voir à l'aide de la dynamique du $Na_2^+ Ar_P$ (voir chapitre 5), ce traitement est incomplet. Le fait que nous traitons le système $Na_N Ar_P$ à deux niveaux différents (électrons quantiquement et noyaux classiquement), nécessite de prendre quelques précautions, lorsque l'on veut obtenir des résultats qui aient un sens physique, pour ces dynamiques classiques adiabatiques. Pour l'instant, nous sommes incapables de traiter correctement les croisements de niveaux ou dégénérescences. Les ions de l'agrégat ainsi que les atomes de la matrice évoluent selon une trajectoire classique $\mathbf{R}(\mathrm{t})$ dite adiabatique. Cette trajectoire s'effectue sur une PES donnée correspondant à un état électronique particulier de l'agrégat, obtenue par diagonalisation de $\hat{H}_{\text{el}}$. Les équations du mouvement sont simplement :

$$\dot{\mathbf{R}}_c = M_c \mathbf{R}_c \quad \text{et} \quad \dot{\mathbf{P}}_c = -\nabla_{\mathbf{R}_c} E^k_{\text{el}} \tag{3.103}$$

où E^k_{el} est la PES adiabatique de l'état k.
Nous avons négligé ici un des termes de l'équation de Schrödinger 2.7. Ce terme, responsable du couplage non-adiabatique entre les électrons et les ions, ne peut être inclus directement dans l'hamiltonien électronique, rendant le calcul bien trop lourd d'un point de vue numérique. Il convient donc d'apporter une correction supplémentaire à notre traitement et à moindre coût numérique, afin de permettre au système de changer ou non d'état électronique, lorsque leur couplage non adiabatique le permet. Nous avons commencé par une première méthode plutôt intuitive qui consiste à suivre de manière continue la PES excitée à l'aide d'un précalculateur. Le problème est que cette technique présente, dans certains cas, deux inconvénients majeurs. Le premier et non des moindres est que cette technique est sensible aux variations du pas de temps d'intégration et donc elle peut générer des oscillations dans l'énergie. Bien que petites, ces oscillations n'ont rien de physique et traduisent le fait que le système se trouve alternativement dans un état puis un autre ... sans savoir vers quel état il doit aller (lorsque les PES sont trop proches). De plus selon les cas, cette méthode nécessite d'inclure un second critère comme la continuité de la norme du dipôle. Il nous fallait donc trouver une méthode plus générale et surtout plus efficace dans tous les cas de figure.

3.7.2 Principe général d'une méthode de sauts de surface

Nous allons utiliser la méthode TSH de *sauts de surface* introduite par Tully en 1991 [26] sous le nom de Molecular Dynamics with Electronic Transitions (MDET), puis renommée en 1994 par Hammes-Schiffer et Tully sous l'appellation plus générale de Molecular Dynamics with Quantum Transitions (MDQT) [27]. Cette méthode a récemment été utilisée par D. Bonhommeau [28] pour la

dynamique de dissociation d'agrégats de gaz rares monochargés. Récemment, les groupes de F. Spiegelmann et V. Koutecky [49, 50, 23, 24, 25] ont utilisé cette méthode pour réaliser des expériences numériques de spectroscopie résolue en temps pour les systèmes Na_nF_{n-1} (avec n=2,4) et Na_3F. Pour plus de détails concernant les différents modèles de sauts de surface, je conseille le livre [51] qui est extrêmement bien détaillé en la matière. Cette méthode consiste généralement à traiter quantiquement un petit nombre de degrés de liberté critiques et classiquement les autres degrés de liberté. On réalise alors une dynamique moléculaire classique pour les noyaux. Ces derniers évoluent sur une PES qui est définie par un seul état électronique à un instant donné. La particularité de cette méthode tient dans le fait que l'on prend en compte différents états électroniques (par exemple les k premiers états de type singulet) en autorisant le système à passer de l'un à l'autre, selon un critère de probabilité. Lorsqu'un saut se produit, l'énergie potentielle du système est modifiée. Par conséquent, les vitesses des atomes doivent être ajustées pour conserver l'énergie totale du système. Dans la sous-section suivante, je détaillerai notre méthode de TSH, pour des systèmes à 1 électron. Mais avant cela, il convient d'exposer brièvement le formalisme de cette méthode.

L'hamiltonien électronique $\hat{H}_{\rm el}(r,\mathbf{R})$ est un opérateur dépendant du temps puisque les atomes suivent une trajectoire dépendante du temps : $\mathbf{R}=\mathbf{R}(t)$. Ainsi l'équation de Schrödinger pour cet hamiltonien est :

$$\hat{H}_{\rm el}\Psi_{\rm el}(r;\mathbf{R},t)=i\frac{\partial\Psi_{\rm el}(r;\mathbf{R},t)}{\partial t} \tag{3.104}$$

pour lequel nous nous sommes fixés un jeu de k fonctions d'ondes électroniques $\left\{\Psi^k_{\rm el}\right\}$, éventuellement états propres de l'hamiltonien $\hat{H}_{\rm el}$. Ainsi, la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire de ces k états :

$$\Psi_{\rm el}(r,\mathbf{R})=\sum_k c_k(t)\Psi^k_{\rm el}(r;\mathbf{R}) \tag{3.105}$$

Les $c_k(t)$ désignent les coefficients complexes de la décomposition du paquet d'onde électronique dans ce sous-espace réduit des $\left\{\Psi^k_{\rm el}\right\}$. En remplaçant la décomposition de la fonction d'onde (3.105), dans l'équation de Schrödinger (3.104), on trouve que :

$$\sum_k c_k(t)\hat{H}_{\rm el}\Psi^k_{\rm el}(r;\mathbf{R})=i\hbar\sum_k\left[\frac{\partial c_k(t)}{\partial t}\Psi^k_{\rm el}(r;\mathbf{R})+c_k(t)\frac{\partial\Psi^k_{\rm el}(r;\mathbf{R})}{\partial t}\right] \tag{3.106}$$

qui en multipliant à gauche par $\Psi^j_{\rm el}(r;\mathbf{R})$, devient :

$$\sum_k c_k(t)\left\langle\Psi^j_{\rm el}(r;\mathbf{R})\right|\hat{H}_{\rm el}\left|\Psi^k_{\rm el}(r;\mathbf{R})\right\rangle=i\hbar\sum_k\left[\frac{\partial c_k(t)}{\partial t}\left\langle\Psi^j_{\rm el}(r;\mathbf{R})\right|\left.\Psi^k_{\rm el}(r;\mathbf{R})\right\rangle+c_k(t)\left\langle\Psi^j_{\rm el}(r;\mathbf{R})\right|\frac{\partial\Psi^k_{\rm el}(r;\mathbf{R})}{\partial t}\right\rangle\Bigg] \tag{3.107}$$

Dans cette dernière relation, nous pouvons faire apparaître $\mathbf{d}_{jk}$, le vecteur de couplage non adiabatique entre les états k et j ainsi que H_{jk} les éléments de matrice de l'hamiltonien électronique :

$$H_{jk}(\mathbf{R})=\left\langle\Psi^j_{\rm el}(r;\mathbf{R})\right|\hat{H}_{\rm el}(r,\mathbf{R})\left|\Psi^k_{\rm el}(r;\mathbf{R})\right\rangle\quad\text{et}\quad\mathbf{d}_{jk}(\mathbf{R})=\left\langle\Psi^j_{\rm el}(r;\mathbf{R})\right|\nabla_{\mathbf{R}}\left|\Psi^k_{\rm el}(r;\mathbf{R})\right\rangle \tag{3.108}$$

De plus d'après la règle des dérivées composées, on écrire :

$$\left\langle\Psi^j_{\rm el}\right|\frac{\partial\Psi^k_{\rm el}}{\partial t}\rangle=\mathbf{V}\cdot\mathbf{d}_{jk}(\mathbf{R}) \tag{3.109}$$

On aboutit ainsi à l'équation d'évolution des coefficients de la fonction d'onde électronique. Dans le cas général, cette équation prend la forme suivante :

$$i\frac{\partial c_j(t)}{\partial t}=\sum c_k(t)\left[H_{jk}(\mathbf{R})-i\hbar\mathbf{V}\cdot\mathbf{d}_{jk}\right] \tag{3.110}$$

Dans la base adiabatique, cette équation devient :

$$i\frac{\partial c_j(t)}{\partial t} = c_j(t)E_j(\mathbf{R}) - i\sum_k c_k(t)\mathbf{V}\cdot\mathbf{d}_{jk} \tag{3.111}$$

Le second terme du membre de droite de cette dernière équation traduit le produit scalaire entre le vecteur vitesse $\mathbf{V}$ et le vecteur de couplage non adiabatique $\mathbf{d}_{jk}$, qui est à déterminer pour tous les atomes du système et à chaque pas de temps. En effet, l'écriture utilisée est condensée puisqu'en réalité $\mathbf{V} = \sum_{c=1}^{N+P}\mathbf{V}_c$, où l'indice c parcourt tous les atomes de l'agrégat et de la matrice. Ainsi la prise en compte de ce couplage non adiabatique, entre les différents états du système, va nécessiter $3(N+P)$ opérations supplémentaires, indépendamment du fait que les atomes portent ou non des fonctions de base atomiques. Pour des raisons de temps, nous n'avons développé cet algorithme que pour les systèmes à un électron, tels que $Na_2^+Ar_P$.

3.7.3 Application pour des systèmes à un électron

Présentation du formalisme

Nous allons adapter ce formalisme à celui d'un système à 1 électron. Dans ce cas précis, l'équation de propagation 3.111, se réduit à :

$$\frac{\partial c_a(t)}{\partial t} = -\sum_b c_b(t)F_{ab}^X - i\epsilon_a(t)c_a(t) \tag{3.112}$$

où la fonction d'onde s'identifie à l'orbitale moléculaire a et F_{ab}^X à $\mathbf{V}\cdot\mathbf{d}_{ab}$.
De manière générale, le second membre de 3.112 peut s'écrire à un signe moins près comme :

$$E(t) = F(t) + iD(t) = \sum_n f_n(t)E_n \tag{3.113}$$

En écriture matricielle, l'équation 3.112 est :

$$\frac{\partial \mathbf{c}(t)}{\partial t} = -E(t)\mathbf{c}(t) = -\sum_n f_n(t)E_n\mathbf{c}(t) \tag{3.114}$$

En intégrant 3.114, on trouve que :

$$\mathbf{c}(t+\Delta t) = e^{-\sum_n[F_n(t+\Delta t)-F_n(t)]E_n}\mathbf{c}(t) \quad \text{où} \quad F_n(t) = \int_0^t dt' f_n(t') \tag{3.115}$$

Ainsi, quel que soit l'intervalle de temps Δt considéré, le résultat est exact. Pour avoir une méthode d'intégration pas trop coûteuse, nous nous limitons à l'interpolation linéaire de la matrice $\left\{F_{ab}^X(t)\right\}$, le long de la trajectoire :

$$F_{ab}^X(t') \approx \frac{F_{ab}^X(t) + F_{ab}^X(t+\Delta t)}{2} + y'\frac{F_{ab}^X(t+\Delta t) - F_{ab}^X(t)}{2} \tag{3.116}$$

$$\text{avec} \quad y' = 2\frac{t'-t}{\Delta t} - 1 \quad \text{pour} \quad y' \in [-1,1] \tag{3.117}$$

Ainsi l'équation 3.113, peut se décomposer comme :

$$E_{ab}(t') = i\bar{D}_{aa} + \bar{F}_{ab} + \left[\frac{F_{ab}^X(t+\Delta t) - F_{ab}^X(t)}{2} + \frac{D_{aa}(t+\Delta t) - D_{aa}(t)}{2}\right]y' \tag{3.118}$$

Dans cette expression, les éléments de matrice D_{aa} (énergies moléculaires) ont eux aussi été interpolés de manière linéaire. Pour alléger l'écriture, nous avons posé que :

$$\bar{D}_{aa} = \frac{D_{aa}(t+\Delta t) + D_{aa}(t)}{2} \quad \text{et} \quad \bar{F}_{ab} = \frac{F_{ab}^X(t+\Delta t) + F_{ab}^X(t)}{2} \tag{3.119}$$

En écriture matricielle, l'énergie devient :

$$E(t') = X + Yy' \tag{3.120}$$

Or l'intégration de cette expression, donne une contribution nulle, pour le terme en Y, puisque :

$$\int_t^{t+\Delta t} dt' y' = \frac{\Delta t}{2} \int_{-1}^{1} dy' y' = 0 \tag{3.121}$$

Dans le cas d'une interpolation linéaire de F^X le long de la trajectoire, nous obtenons ainsi l'équation de propagation suivante :

$$\mathbf{c}(t + \Delta t) = e^{-X\Delta t}\mathbf{c}(t) \tag{3.122}$$

pour laquelle il reste à évaluer l'exponentielle. Pour cela, il nous suffit de diagonaliser la matrice X :

$$X = i\bar{D} + \bar{F} = i(\bar{D} - i\bar{G}) \tag{3.123}$$

où $\bar{D}$ et $\bar{F}$ sont des matrices obtenues par interpolation linéaire des matrices D et F^X. Etant donné que la matrice F^X est antisymétrique (voir l'Annexe D), les vecteurs propres de X sont purement imaginaires. Toutes ces propriétés nous permettent de réécrire X comme :

$$X = Q^t(iZ)Q \tag{3.124}$$

où Z désigne une matrice diagonale à coefficients réels, Q une matrice à coefficients complexes et Q^t, sa transférée. Cette dernière décomposition, nous permet d'obtenir l'expression finale de l'équation d'évolution des coefficients de la fonction d'onde :

$$\mathbf{c}(t + \Delta t) = Q^t e^{-iZ\Delta t} Q\mathbf{c}(t) \tag{3.125}$$

Notre algorithme de TSH

Etant donné que le critère de saut est probabiliste, nous devons déterminer la probabilité de saut d'un état à un autre. Conformément à l'algorithme de Tully [27], nous avons commencé par comparer le taux d'occupation $\rho_{aa} = |c_a|^2$ de l'état a que l'on suit, à l'instant t+Δt et à l'instant t.
Si $\rho_{aa}(t + \Delta t) \geq \rho_{aa}(t)$, le taux d'occupation de a augmente et il n'y a pas lieu d'effectuer un saut de surface.
Si $\rho_{aa}(t + \Delta t) < \rho_{aa}(t)$, le taux d'occupation de l'état a a diminué pendant la durée Δt, et il faut envisager que le système puisse changer (ou non) d'état, c'est à dire qu'il évolue (ou non) sur une autre surface $k \neq a$ ou pas.
Pour déterminer la surface de l'état final k, nous calculons la probabilité de transition de a vers k [52] pendant l'intervalle de temps Δt :

$$P_{a\longrightarrow k}(t + \Delta t) = max(0, \frac{b_{ak}\Delta t}{\rho_{aa}}) \quad \text{avec} \quad b_{ak} = 2\Re(\rho_{ak}F^X_{ak}) \tag{3.126}$$

Nous comptons positivement tout ce qui transite de a vers k, et nous ne retenons que les termes exprimant une perte de population de l'état a. Nous échantillonnons ensuite ces probabilités, en comparant la probabilité cumulée à un nombre aléatoire ξ distribué aléatoirement dans l'intervalle [0,1]. Cet algorithme est conçu pour minimiser le nombre de sauts entre surfaces. Il est tout à fait possible, et même très fréquent, que le taux d'occupation ρ_{aa} baisse, mais que l'échantillonnage des $\mathrm{P}_{a\longrightarrow k}$=$\mathrm{P}_{\overline{a}}$ ne conduise à réaliser aucun saut. Pour que l'algorithme ait un sens, il faut bien sûr que Δt soit suffisamment petit pour que $\sum_k P_{a\longrightarrow k} < 1$.
Si le système change d'état, son énergie potentielle U est modifiée. Dans ce cas, il faut donc corriger l'énergie cinétique T pour que l'énergie totale E du système reste constante. Au moment du saut,

l'énergie cinétique $\mathrm{T}_k(t+\Delta t)$ du système est telle que :

$$E_k(t+\Delta t) = E_a(t) \Leftrightarrow T_k(t+\Delta t) = E_a(t) - U_k(t+\Delta t) \tag{3.127}$$

Nous cherchons à ajuster l'impulsion $\mathbf{p}_i$ de chacun atome, après le saut, de manière à conserver l'impulsion totale $\mathbf{P}$ du système. Pour cela, nous allons supposer, pour chaque atome i du système, que la correction $\mathbf{q}_i$ de son impulsion va dépendre du vecteur de couplage non adiabatique $\mathbf{d}_i$ correspondant :

$$\mathbf{p}_i(t+\Delta t) = \mathbf{p}_i(t) + \beta \mathbf{q}_i \quad \text{avec} \quad \mathbf{q}_i = \mathbf{d}_i - \sum_i \frac{\mathbf{d}_i}{N+P} \tag{3.128}$$

Cette relation nous permet bien de garantir la conservation de l'impulsion totale $\mathbf{P}$ du système. Dans notre cas, elle est nulle étant donné qu'initialement nous contraignons le système à se placer dans le référentiel de son centre de masse. Cette correction doit également répondre au critère de conservation de l'énergie totale du système. Dans ce but, nous allons redéfinir l'énergie cinétique au moment du saut de la façon suivante :

$$T_k(t+\Delta t) = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2(t+\Delta t)}{2M_i} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2(t)}{2M_i} + \beta^2 \sum_i \frac{\mathbf{q}_i^2(t)}{2M_i} \tag{3.129}$$

$$T_k(t+\Delta t) = T_a(t) + \beta^2 \sum_i \frac{\mathbf{q}_i^2}{2M_i} + 2\beta \sum_i \frac{\mathbf{p}_i(t)\cdot \mathbf{q}_i}{2M_i} \tag{3.130}$$

En remplaçant $\mathrm{T}_k(t+\Delta t)$ par cette nouvelle expression, le principe de conservation de l'énergie, nous permet d'obtenir une équation du secon degré en β dont les solutions sont :

$$\beta = -\sum_i \frac{\mathbf{p}_i(t)\cdot \mathbf{q}_i}{\mathbf{q}_i^2} \pm \sqrt{\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2(t)}{\mathbf{q}_i^2} + 2\Delta U_{ak} \sum_i \frac{M_i}{\mathbf{q}_i^2}} \tag{3.131}$$

En ce qui nous concerne, le signe de β est tiré aléatoirement, afin de ne privilégier aucune direction de l'espace. Le fait que nous utilisions la relation pour corriger les impulsions de chaque atome, nous permet de garantir la conservation de la norme du moment cinétique $\mathbf{P}$ du système, contrairement à d'autres méthodes évoquées par D. Bonhommeau [28]. De plus avec ce traitement, nous traitons tous les atomes au même plan. Une fois le saut établi, nous procédons à l'initialisation de notre algorithme de propagation (voir le chapitre 4), en conservant pour les forces l'expression calculée sur la PES a (avant le saut). Les différentes opérations numériques sont résumées sur la figure 3.6.

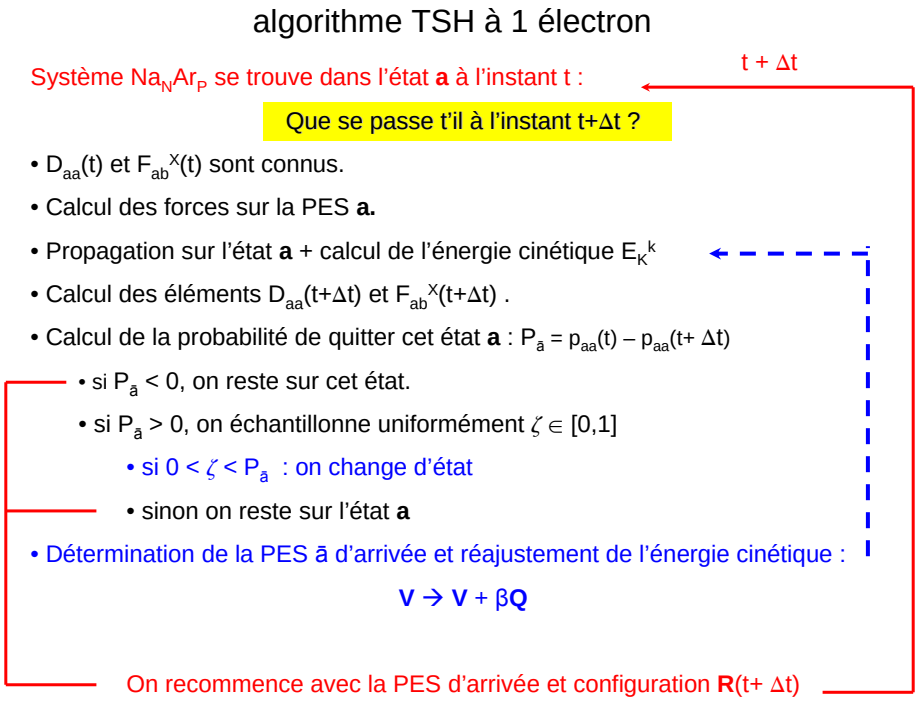


FIG. 3.6 – *Résumé de notre algorithme de TSH à un électron.*

3.8 Résumé des différentes étapes de calcul

Dans cette dernière section, nous allons résumer les différentes étapes de calcul, nécessaires au traitement dynamique et semi-adiabatique du système. Pour une configuration nucléaire donnée, nous calculons l'énergie électronique par une méthode d'interaction de configurations. Nous obtenons ainsi par diagonalisation exacte, un nombre restreint d'énergies électroniques associées aux k premiers états du système. Puis, nous évaluons les forces agissant sur l'édifice atomique de manière purement analytique. Une fois ces forces évaluées, nous pouvons propager les coordonnées et les vitesses de chacun des atomes du système. Pour des raisons pratiques et numériques, nous utilisons l'algorithme de Beeman (voir la section 4.5 du chapitre 4). Ainsi, nous pouvons estimer l'énergie cinétique du système et obtenir l'énergie totale. Puis, l'algorithme TSH est utilisé pour permettre au système de changer (ou non) d'état électronique. Si c'est le cas, les vitesses des atomes sont recalculées afin de respecter le principe de conservation de l'énergie.

On peut résumer notre algorithme de calcul par le schéma final 3.7.

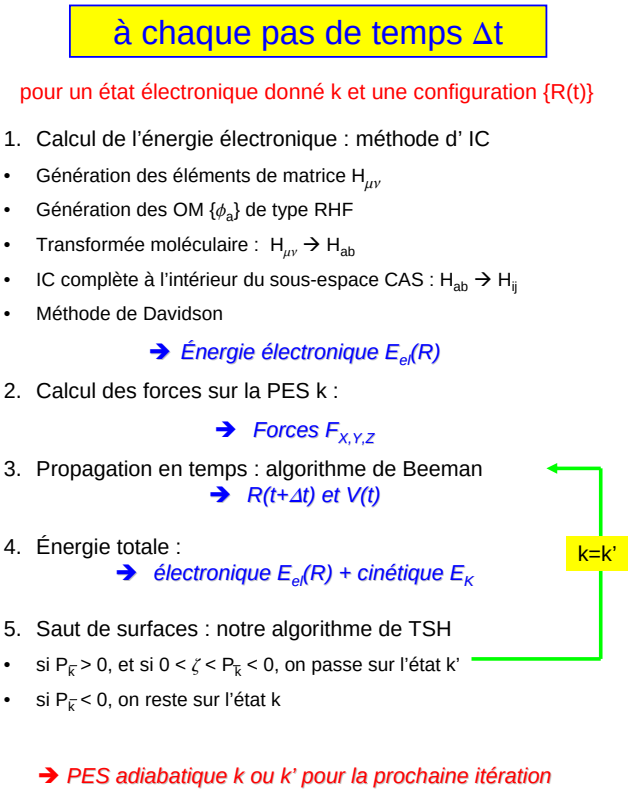


FIG. 3.7 – *Résumé des différentes étapes de calculs nécessaires à l'étude dynamique du système* $Na_N Ar_P$.

Chapitre 4

Aspects techniques et numériques

4.1 Introduction

Ce quatrième chapitre est une discussion, sous forme de tests abordant les aspects techniques et numériques inhérents à notre méthode de calcul. Je commencerai par discuter des aspects techniques tels que la paramétrisation des potentiels (pseudopotentiels et potentiels de type ion-ion) et la précision des courbes d'énergies potentielles de certains dimères (Na_2^+, Na_2 et NaAr). Je présenterai donc les paramètres de la base de GTO, ainsi que l'influence de sa taille sur l'allure des trois états moléculaires (X,A,B) de chacun de ces dimères. Je terminerai cette partie technique par l'illustration de l'effet Jahn-Teller sur le système $NaAr_{2132}$ (T=29K), démontrant la qualité de nos pseudopotentiels. En effet, nous trouvons des résultats en bon accord avec les mesures expérimentales de luminescence de Na dans des matrices d'argon (12K) menées par les groupes de Balling [53, 54], Fajardo [55, 56] et Mc Caffrey [57]. Puis j'aborderai dans une seconde partie les aspects numériques de notre méthode : la précision de l'énergie et des forces de Pulay ainsi que nos schémas de propagation en temps (algorithme de Beemann [58, 59]) et de relaxation. Je terminerai ce chapitre par des tests numériques consacrés à l'optimisation du pas de temps d'intégration et du problème de la localisation de la charge lors de la dissociation de Na_2^+.

4.2 Paramétrisation des potentiels

Nous avons vu au chapitre 2 que le calcul de la structure électronique du système $Na_N Ar_P$ peut être considérablement simplifié pour se réduire à un traitement des électrons de valence de l'agrégat. Ainsi, nous résolvons l'équation de Schrödinger uniquement pour ces N_v électrons et dont l'expression 2.63 pour l'hamiltonien peut se récrire comme :

$$\hat{H}_{\mathrm{el}} = \hat{T}_{\mathrm{e}} + \sum_{n'<n}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}|} + \underbrace{\sum_{c=1}^{N+P} \hat{V}_{\mathrm{ps}}^{c}}_{\text{pseudopotentiel}} + \underbrace{\sum_{b,b'}^{P} U_{bb'} + \sum_{a'<a}^{N} U_{aa'} + \sum_{a,b} U_{ab}}_{\text{potentiels de type ion-ion}} \tag{4.1}$$

Dans notre modèle, les effets de chaque coeur polarisable (noyau + électrons de coeur) sont pris en compte à travers des pseudopotentiels $\hat{V}_{\mathrm{ps}}^{c}$. Dans ce qui suit, nous allons donner une expression explicite de chacun de ces pseudopotentiels (locaux et non locaux) ainsi que des énergies potentielles de type ion-ion U.

4.2.1 Pseudopotentiels

Etant donné que les noyaux et les électrons de coeur n'interviennent pas de manière explicite dans la fonction d'onde, nous devons prendre en compte dans l'hamiltonien leur effet par le biais de pseudopotentiels. Chaque pseudopotentiel $\hat{V}^{c}_{\rm ps}$ va se décomposer en une partie locale et une partie non locale de la façon suivante :

$$\hat{V}^{c}_{\rm ps} = \underbrace{\hat{V}^{\rm c}_{\rm pol} + \hat{V}^{\rm c}_{\rm l}}_{\text{locale}} + \underbrace{\hat{V}^{\rm c}_{\rm nl}}_{\text{non locale}} \quad \text{où} \quad V^{\rm c}_{\rm pol} = -\frac{\alpha_c}{2}(\sum_{n}^{N_v} \mathbf{f}^{c}_{n} - \sum_{a\neq c}^{N} \mathbf{F}^{c}_{a})^2 \tag{4.2}$$

où N_v et N désignent respectivement le nombre d'électrons de valence et d'ions de l'agrégat. Nous allons détailler la formulation de chaque contribution en commençant par la partie locale.

Partie locale

La partie locale du pseudopotentiel prend en compte la présence des électrons internes, en modifiant le potentiel coulombien des électrons de valence à travers le terme $\hat{V}^{\rm c}_{\rm l}$. On ajoute à ce terme le potentiel $\hat{V}^{\rm c}_{\rm pol}$ exprimant la polarisabilité $\alpha_{\rm c}$ de l'ion/atome c sous l'action du champ électrique $(\mathbf{f}^{c}_{n} + \sum_a \mathbf{F}^{c}_{a})$ créé par l'ensemble des charges environnantes. Nous avons vu au chapitre 2, que ce champ électrique résulte du champ $\mathbf{f}^{c}_{n}$ créé par les N_v électrons de valence auquel s'ajoute celui des N ions Na^+ et que l'on note $\mathbf{F}^{c}_{a}$. Afin de respecter le principe de Pauli, les expressions finales de ces champs vont être multipliées par des fonctions de coupure :

$$\mathbf{f}^{c}_{n} = \frac{\mathbf{r}_{nc}}{r^3_{nc}}(1 - e^{-\gamma_e \mathbf{r}^2_{nc}})^2 \quad \text{avec} \quad \mathbf{r}_{nc} = \mathbf{r}_n - \mathbf{R}_c \tag{4.3}$$

$$\mathbf{F}^{c}_{a} = \frac{\mathbf{R}_{ac}}{R^3_{ac}}(1 - e^{-\gamma_i \mathbf{R}^2_{ac}})^2 \quad \text{avec} \quad \mathbf{R}_{ac} = \mathbf{R}_a - \mathbf{R}_c \tag{4.4}$$

interdisant à la fonction d'onde certaines régions de l'espace. Ces fonctions de coupure font intervenir 2 paramètres γ_e (pour les électrons) et γ_i (pour les ions) dont les ajustements sont donnés dans le tableau 4.1.

Il nous reste à exprimer les parties locale et non locale de ces pseudopotentiels agissant sur le potentiel coulombien. Nous sommes partis de la formulation de Goedecker [60] pour ces deux pseudopotentiels. L'intérêt de cette formulation est qu'elle est séparable et donc facile à intégrer, de telle sorte que le calcul des éléments de matrice (calcul de l'énergie) et de leurs dérivées (pour les forces) est simple, rapide et précis. L'expression de la partie locale du pseudopotentiel de Goedecker [60] est :

$$\hat{V}^{\rm c}_{\rm l}(r) = -\frac{Z_{\rm c}}{r} erf(\frac{r}{\sqrt{2}r_{\rm loc}}) + \left[C_1 + C_2\left(\frac{r}{r_{\rm loc}}\right)^2\right] e^{-\frac{1}{2}(\frac{r}{r_{\rm loc}})^2} \tag{4.5}$$

où $Z_{\rm c}$ est la charge de l'ion c et $r_{\rm loc}, C_1$ et C_2, les 3 paramètres ajustables de ce pseudopotentiel dont les valeurs figurent dans le tableau 4.1. Pour l'argon l'expression de la partie locale du pseudopotentiel se réduit à son second terme étant donné qu'il est à couche fermée (Z_c=0).

Partie non locale

L'expression de la partie non locale donnée par Goedecker est légèrement plus compliquée que celle de la partie locale, mais elle présente l'avantage d'être séparable facilitant ainsi le calcul de ses éléments de matrice. Elle nécessite l'introduction de projecteurs p^l_i et $Y_{l,m}$ et de 5 paramètres ajustables. Son

	α_c	γ_e	γ_i	Z_c	r_{loc}	C_1	C_2
Na	0.9328	0.23	0.1	1	0.71	-15.76	0.0000
Ar	11.08	0.5	0.13	0	1.80	0.28	-0.0017

TAB. 4.1 – *Ajustements des paramètres des pseudopotentiels locaux pour le sodium et l'argon : α_c désigne la polarisabilité en ua, γ_e et γ_i les paramètres des fonctions de coupure du potentiel de polarisation, Z_c la charge du noyau et r_{loc}, C_1 et C_2, les paramètres de Goedecker.*

expression est la suivante :

$$\hat{V}^{c}_{nl}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3}\sum_{m=-l}^{l} Y_{l,m}(\hat{\mathbf{r}})p^l_i(r)h^l_{i,j}p^l_j(r')Y^*_{l,m}(\hat{\mathbf{r}'}) \tag{4.6}$$

dans laquelle, les $h^l_{i,j}$ sont des paramètres. Le projecteur angulaire $Y_{l,m}$ s'exprime dans la base des harmoniques sphériques, tandis que le projecteur radial p^l_i se définit comme :

$$p^l_i(r) = a^l_i r^{l+2(i-1)} e^{-\frac{r^2}{2r^2_l}} \tag{4.7}$$

où a^l_i et r_l sont également des paramètres ajustables. Les ajustements de ces 5 paramètres relatifs à la partie non locale du pseudopotentiel sont donnés dans le tableau 4.2

	l	r_l	i	a^l_i	h_{i1}	h_{i2}	h_{i3}
Na	0	0.60	1	3.23233	25.32	-3.872983	0.19518
			2	4.636577	-3.872983	10	0.5039526
			3	3.245299	-0.19518	0.5039526	-0.8
	1	0.91	1	1.552721	3.46	0.1436762	0
			2	0.6338794	0.1436762	-0.34	0
Ar	0	0.90	1	1.759457	0.45	0	0

TAB. 4.2 – *Ajustements des paramètres des pseudopotentiels non locaux pour le sodium et l'argon.*

Tous les paramètres de ces pseudopotentiels ont été ajustés afin de reproduire au mieux les courbes d'énergies potentielles de l'état fondamental X et les deux états excités A et B des dimères : Na_2^+, Na_2 et NaAr. Cependant, nous n'avons pas cherché à optimiser ces paramètres avec de très grandes bases car elles sont peu adaptées à la dynamique. Dans la section 4.3 de ce chapitre, je procéderai à une comparaison entre les résultats de notre calcul et ceux issus d'autres méthodes théoriques, et de mesures expérimentales.

4.2.2 Expression des potentiels de type ion-ion

L'hamiltonien électronique du système dépend paramétriquement des coordonnées $\{\mathbf{R}\}$ des noyaux à travers les pseudopotentiels $\hat{V}^{c}_{ps}$, mais aussi à travers l'énergie potentielle U, dus aux potentiels de type "ion-ion". Cette énergie potentielle purement ionique se décompose en une somme de trois énergies.
La première est l'énergie $U_{bb'}$, qui prend en compte l'interaction entre deux atomes neutres d'argon

à travers un potentiel de type Van der Waals. Ce potentiel a été obtenu en ajustant les résultats expérimentaux de Ahlrichs *et al* [61]. L'expression de cette énergie est :

$$U_{bb'} = \frac{Ae^{-\alpha R_{bb'}}}{R_{bb'}} - 2\left(1 + e^{\frac{\gamma^2}{R^2_{bb'}}}\right)\left(\frac{C_6}{R^6_{bb'}} + \frac{C_8}{R^8_{bb'}}\right) \tag{4.8}$$

Cet ajustement a nécessité l'introduction de 5 paramètres, donnés dans le tableau 4.3.
La seconde $U_{aa'}$, décrivant le potentiel d'interaction entre deux ions a et a' de l'agrégat, s'écrit simplement comme :

$$U_{aa'} = \frac{Z_a Z_{a'}}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_{a'}|} \tag{4.9}$$

Remarque :
Le terme d'interaction relatifs aux effets de polarisation de coeur ne figure pas dans cette expression, puisqu'il est déjà pris en compte dans la partie locale du pseudopotentiel.

La troisième énergie potentielle décrit la partie manquante du potentiel de couplage entre l'agrégat et la matrice, représentant l'interaction entre les noyaux a de sodium et les atomes b d'argon sous forme de potentiels de paire additifs :

$$U_{\mathrm{ab}} = \underbrace{\sum_{n=2}^{4} C_n \left(\frac{1 - e^{-\gamma_n R^2_{ab}}}{R_{ab}}\right)^{2n}}_{\text{attractif}} + \underbrace{\frac{Ae^{-\alpha R_{ab}}}{R_{ab}}}_{\text{répulsif}} \tag{4.10}$$

Cette énergie de couplage comprend une partie répulsive (à courte portée) et une partie attractive (à longue portée). Les paramètres de ces énergies potentielles sont regroupés sous la forme d'un tableau 4.3.

paramètres	A	α	γ	C_6	C_8	n	γ_n	C_n
$U_{bb'}$	794.21	1.7301	1.7966	55.465	3672.9			
						2	0.11967	5.54
U_{ab}	213.95	1.8375				3	0.097265	33.25
						4	0.08175	1787.8

TAB. 4.3 – *Paramètres des potentiels de Ar_2 et $ArNa^+$.*

Dans la section suivante, je vais discuter de la précision de ces potentiels en fonction de la dimension de la base atomique du sodium et de l'argon.

4.3 Tests sur les PES de Na_2^+, Na_2 et NaAr

4.3.1 Présentation de la base

Nous venons de voir avec le chapitre précédent que notre calcul de l'énergie par une méthode d'IC et des forces nécessite l'introduction d'une base de fonctions atomiques de dimension finie, M. Nous avons choisi la base *6s5p1d/3s1p* de F. Spiegelmann [16]. Les paramètres des orbitales atomiques GTO (type et exposant) sont regroupés dans le tableau 4.4.

Espèce	α_s	α_p	α_d
Na	2.8357	0.431	0.292
	0.49318	0.09276	0.06361
	0.072085	0.03562	0.02273
	0.036061	0.01447	
	0.016674	0.0058	
	0.00693		
Ar	0.040	0.035	
	0.015		
	0.006		

TAB. 4.4 – *Exposants des GTO relatifs aux bases du sodium et de l'argon. L'indice de l'exposant indique le type de l'orbitale.*

Dans notre cas, cette base doit être à la fois suffisamment étendue afin de reproduire au mieux les différentes PES, tout en fournissant un effort numérique raisonnable pour la dynamique. Nous nous intéressons à la fois aux propriétés statiques (géométries d'équilibre et énergies de transition) et dynamiques (mouvement atomique, temps de vie d'un état excité) des systèmes, comportant plus d'une centaine de degrés de libertés atomiques. Pour cela, j'ai étudié l'influence de la dimension de cette base sur des simples systèmes tels que Na_2^+, Na_2 et NaAr. J'ai calculé les trois courbes d'énergies de potentielles correspondant aux états moléculaires X, A et B de chacun de ces dimères, en utilisant différentes bases. Pour le sodium, j'ai voulu tester l'importance des orbitales d diffuses sur l'allure de ces trois PES à l'aide des bases *6s5p*, *6s5p1d*, *6s5p2d* et *6s5p3d*. Pour l'argon, nous avons réussi à diminuer considérablement la dimension de sa base *1s* en comparant les résultats fournis par les bases *1s*,*2s*,*3s* et *3s1p* sur les PES de NaAr. Je commencerai par discuter des résultats relatifs au sodium (Na_2^+ et Na_2), afin d'optimiser sa base, pour pouvoir ensuite optimiser celle de l'argon.

4.3.2 Optimisation de la base du sodium

Tests sur Na_2^+

Pour le Na_2^+, ces trois états moléculaires X,A et B se notent respectivement $^2\Sigma_g^+$, $^2\Sigma_u^+$ et $^2\Pi_u$. Contrairement aux deux autres, l'état $A^2\Sigma_u^+$ est un état purement dissociatif. La figure 4.1 représente l'allure de ces trois PES, calculées pour les quatre bases de référence *6s5p*, *6s5p1d*, *6s5p2d* et *6s5p3d*. De manière générale, l'introduction d'orbitales de type d va baisser toutes les PES et en particulier celle de l'état $B^2\Pi_u$. Ainsi, avec la plus étendue de ces bases (*6s5p3d*), on aboutit à une très bonne description de l'état fondamental $X^2\Sigma_g^+$ et du premier état excité $A^2\Sigma_u^+$. En effet, contrairement à la plupart des calculs théoriques présents dans la littérature, je retrouve avec cette base exactement la distance d'équilibre mesurée expérimentalement par Bordas [62] et qui vaut 6.80 ua (voir le tableau 4.5). Cependant, l'ajout d'orbitales d, de plus en plus diffuses, va légèrement surestimer la profondeur D_e du puits de potentiel de cet état fondamental.

Les différentes mesures expérimentales [62, 63, 64, 65, 66, 67] évaluent cette grandeur autour de 8000 cm^{-1} contre 8214 cm^{-1} pour la base *6s5p3d*. Ces orbitales d ont tendance à creuser un peu trop le puits de l'état fondamental X. En revanche, ces orbitales diffuses sont nécessaires à une bonne description de la transition $X^2\Sigma_g^+ \longrightarrow A^2\Sigma_u^+$ pour laquelle je retrouve exactement la mesure expérimentale de Huber [63] de 2.32 eV (pour la base *6s5p3d*). Cela dit, même avec une seule orbitale d, on obtient une énergie de transition T_1 de 2.34 eV comparable aux prédictions théoriques de Magnier [68] et

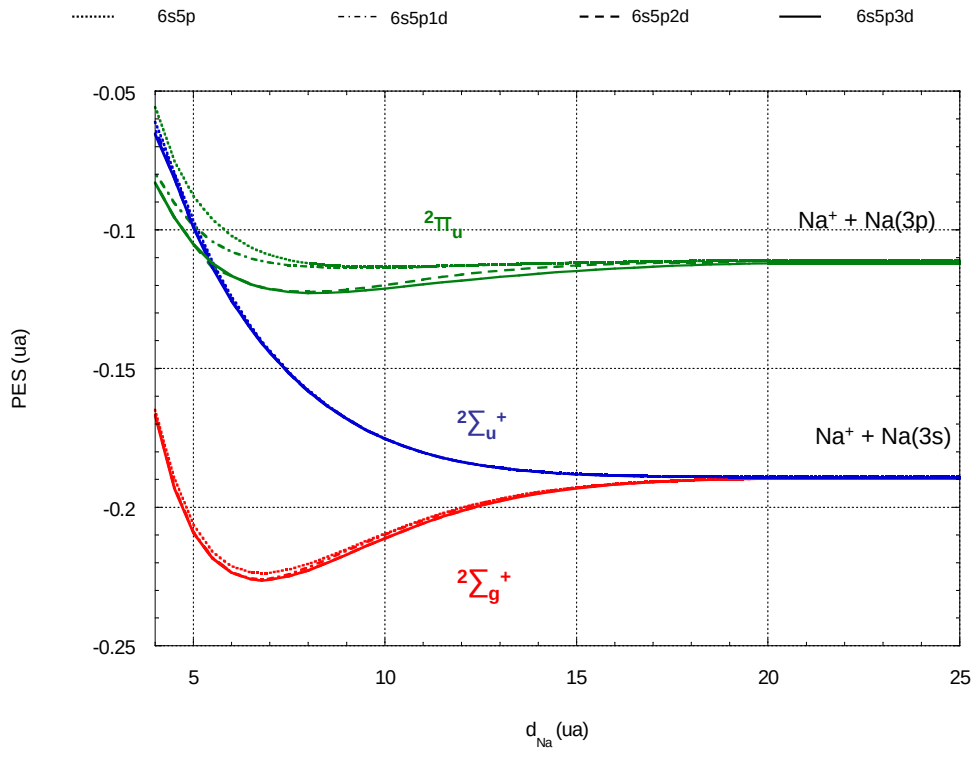


FIG. 4.1 – *Influence des orbitales d, sur les PES* $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Sigma_u^+$ *et* $B^2\Pi_u$ *de* Na_2^+.

Koutecky [69] et dont la précision est suffisante pour un calcul dynamique. En ce qui concerne la seconde transition $X^2\Sigma_g^+ \longrightarrow B^2\Pi_u$ je n'ai pas trouvé dans la littérature de mesures expérimentales de l'énergie d'absorption. Cependant, les orbitales d vont là aussi réduire considérablement ($\approx$ -300 meV) l'énergie de transition T_2 à 2.87 eV. Cette valeur obtenue avec les bases *6s5p2d* et *6s5p3d* est légèrement inférieure aux prédictions de Magnier [68] et de Koutecky [69], dont les valeurs sont respectivement de 2.96 eV et de 3.03 eV. Etant donné le manque de résultats pour cette transition, j'ai préféré ne pas étudier de dynamique relative à cette excitation électronique.

De manière générale, notre pseudopotentiel associé à des bases comportant au moins une orbitale d fournit une description tout à fait satisfaisante des états X, A et B du Na_2^+. Les petites différences avec les autres calculs théoriques s'expliquent simplement par l'utilisation de bases plus ou moins étendues selon les méthodes et/ou des pseudopotentiels différents. Je vais poursuivre cette série de tests sur la base du sodium avec le système Na_2 en excluant la base comportant les 3 orbitales d car elle n'apporte pas beaucoup plus de précision que la base *6s5p2d* en ce qui concerne le Na_2^+.

Tests sur Na_2

Pour le dimère de sodium, les trois états moléculaires X,A et B sont tous liants et se notent respectivement $X^1\Sigma_g^+$, $A^1\Sigma_u^+$ et $B^1\Pi_u$. La figure 4.2 représente l'allure de ces trois PES calculées pour les trois bases *6s5p*, *6s5p1d* et *6s5p2d*. Tout comme pour le Na_2^+, les PES calculées avec des bases comportant des orbitales d sont plus basses en énergie. La plus petite base, la *6s5p*, est suffisamment étendue pour localiser de manière satisfaisante le minimum d'énergie de l'état fondamental X.

référence	description	d_{equ}(ua)	$\omega_e(cm^{-1})$	$D_e(cm^{-1})$	T_1(eV)	T_2(eV)
Expérience :						
Bordas [62]		6.80	120.68 ± 0.03	7974.4± 1.0		
Bordas [67]			120.8 ± 0.5	7975± 2.0		
Carlson [65]			118	7935± 5.0		
Huber [63]			120.8	7952	2.32	
Hudson [64]				7824 ± 80		
Barrow [66]				8138 ± 323		
Roach [70]		6.80	105			
Theorie :						
calcul à 1e-	*6s5p*	6.80		7686	2.27	3.15
calcul à 1e-	*6s5p1d*	6.75	120.0	8137	2.34	3.12
calcul à 1e-	*6s5p2d*	6.80		8214	2.33	2.87
calcul à 1e-	*6s5p3d*	6.80		8214	2.32	2.87
Magnier [68]	B *Slater*	6.74	120.00	7974	2.34	2.96
Koutecky [69]	*4s3p/3s3p*	6.68	122.9	7839	2.37	3.19
	4s3p1d/3s3p1d	6.69	121.6	7984	2.40	3.03
Magnier [71]	A :*GTO*	6.78	120.1	7976		
Magnier [71]	B :*Slater*	6.74	121.1	7974		
Martins [72]	*LDA/GTO*	6.42	115	8468.25		
Meyer [73]	*14s10p*	6.80	120.7	7960		
Meyer [74]	*7s7p6d*	6.79	121	7984		
Masnou [75]		6.81	123	7904		
Jeung [76]	*5s4p4d*	6.78	119	8010		
Bardsley [77]	*Slater*	6.69	126	8226		
Preuss [78]	*15s5p*	6.7	119			

TAB. 4.5 – *Comparaison de notre méthode de calcul, avec certains résultats expérimentaux et théoriques, pour différentes propriétés de* Na_2^+ *: sa distance d'équilibre* d_{equ}*(ua), sa fréquence de vibration* $\omega_e(cm^{-1})$*, la limite de dissociation* $D_e(cm^{-1})$ *et les énergies* T_1 *et* T_2*, associées aux deux transitions verticales* $X^2\Sigma_g^+ \longrightarrow A^2\Sigma_u^+$ *et* $X^2\Sigma_g^+ \longrightarrow B^2\Pi_u$*.*

Avec cette base, je trouve une distance d'équilibre pour le Na_2 de 5.83 ua qui est en bon accord avec les différentes mesures expérimentales [79, 63, 80, 43, 29] qui l'estiment à 5.82 ua. Toutes ces grandeurs sont regroupées dans le tableau 4.6. Par contre, cette petite base sous-estime la profondeur du puits de potentiel de l'état fondamental X. Donc si l'on veut reproduire correctement la limite de dissociation D_e de cet état, estimée à 6000cm^{-1}, nous devons utiliser des bases plus diffuses. Elles sont également nécessaires si l'on veut reproduire de manière satisfaisante les résultats fournis par les spectres d'absorption de Kaminsky [80] et Kusch [81] pour les deux premières transitions optiques ($X^1\Sigma_g^+ \longrightarrow A^1\Sigma_u^+$) et ($X^1\Sigma_g^+ \longrightarrow B^1\Pi_u$) de Na_2. Pour ces transitions, les énergies de transition T_1 et T_2 mesurées sont respectivement de 1.94 eV et 2.56 eV. Pour la première, nous obtenons une valeur de 1.95 eV pour la base *6s5p2d* et de 1.93 eV pour la base *6s5p1d*. Ces valeurs sont plus proches de la valeur expérimentale de Kaminsky que celle obtenue par un calcul de type DFT. Malgré l'utilisation d'une grille étendue, notre calcul en DFT surestime légèrement cette énergie de transition qui vaut dans ce cas 2.06 eV. Pour la seconde transition, un calcul avec la base la plus étendue (*6s5p2d*), évalue cette énergie d'excitation T_2 à 2.57 eV. Cette valeur est sensiblement comparable à la mesure expérimentale de Kaminsky [80] de 2.56 eV tout comme celle issue d'un calcul de type DFT.

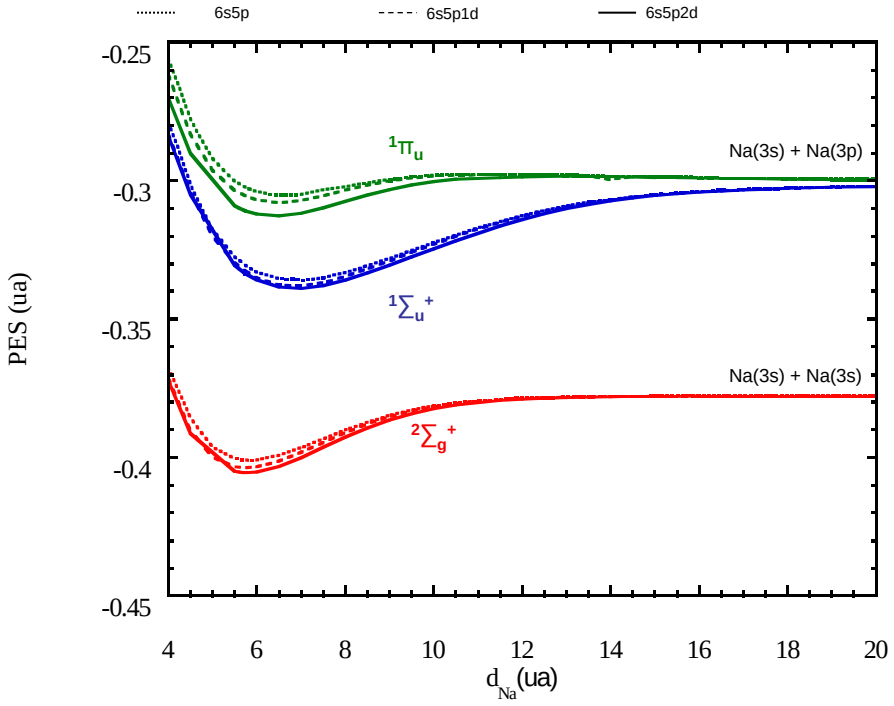


FIG. 4.2 – *Influence des orbitales d, sur les PES de Na_2, associées aux états $X^2\Sigma_g^+$, $A^1\Sigma_g^+$ et $B^1\Pi u$.*

Dans le cadre de ma thèse, je me suis limitée à la dynamique sur les états X et A de Na_2^+ et de Na_2 libres et immergés dans des matrices d'argon. Nous venons de voir qu'une bonne description de ces états nécessite l'introduction d'au moins une orbitale *d*. Ainsi, nous avons choisi de travailler par la suite avec une base pour le sodium contenant 27 orbitales atomiques correspondant à la base *6s5p1d*. Elle demandera un effort numérique largement inférieur à celui de la base *6s5p2d* même si l'on perd un peu de précision. Il convient maintenant de tester la précision de notre pseudopotentiel pour

état de Na_2	description	d_{equ}(ua)	$T_e(cm^{-1})$	$\omega_e(cm^{-1})$	$D_e(cm^{-1})$	T_1(eV)	T_2(eV)
$^1\Sigma_g^+$							
Expérience :							
Barrow [29]		5.82		159.2	6022.6 ±1.0		
Verma [43]		5.82		159.1	6024.56 ± 8.065		
Huber [63]		5.82			5806.8		
Dermtröder [79]		5.82					
Kaminsky [80]		5.82					
Théorie :							
HF	6s5p1d	5.77			41 737		
full-CI	6s5p	5.83			5146	1.89	2.67
full-CI	6s5p1d	5.74			5699	1.93	2.67
full-CI	6s5p2d	5.76			6085	1.95	2.57
Gervais [20]	LDA/grille	5.78				2.06	2.55
Spiegelmann [16]	6s5p3d	5.80		158.6	5937	1.93	2.57
de Heer [82]	IC	5.80				1.93	2.58
Magnier [71]	A	5.83		159.1	5892	1.81	2.53
Magnier [71]	B	5.77		159.3	5725	1.81	2.52
Daudey [83]		5.83		159.1	5928		
Spiegelmann [84]		5.84		156.8	5895		
Martins [72]		5.48		173	7339		
Jeung [76]	6s4p3d	5.76			6025		
Daudey [85]		6.03			5564.85		
Preuss [78]		5.72			4919.65		
Bardsley [77]	Slater	5.75		163	5726.15		
$^1\Sigma_u^+$							
Expérience :							
Kaminsky [80]		6.87	14680			1.94	
Möller [86]		6.86	14680.682	117.3			
Cadwell [**?**]			14680.58 ± 0.01	17.3			
Théorie :							
full-CI	6s5p1d	6.85	14389			1.93	
Spiegelmann [16]	6s5p3d	6.85	14573	117.5	8308	1.93	
Magnier [71]	A	6.86	14575	117.5	8284	1.81	
Magnier [71]	B	6.85	14581	119.9	8118	1.81	
Jeung [76]	6s4p3d	6.8	14700				
Bardsley [77]	Slater	6.81		122	7581		
$^1\Pi_u$							
Expérience :							
Kusch [81]		6.45	20319	124.4			2.56
Barrow [66]			20320				
Théorie :							
full-CI	6s5p1d	6.15	21003				2.67
Spiegelmann [16]	6s5p3d	6.44	20398	123.5	2484		2.57
Magnier [71]	A	6.46	20396	122.9	2463		2.53
Magnier [71]	B	6.47	20343	121.9	2356		2.52
Jeung [76]	6s4p3d	6.4	20700				
Bardsley [77]	Slater	6.81		134	1936		

TAB. 4.6 – *Comparaison de notre méthode de calcul, avec certains résultats expérimentaux et théoriques, pour différentes propriétés du Na_2 : sa distance d'équilibre d_{equ}(ua), sa fréquence de vibration $\omega_e(cm^{-1})$, la limite de dissociation $D_e(cm^{-1})$ et les énergies T_1 et T_2 associées aux deux transitions verticales $^1\Sigma_g^+ \longrightarrow^1 \Sigma_u^+$ et $^1\Sigma_g^+ \longrightarrow^1 \Pi_u$. T_e désigne la transition du minimum à minimum.*

différentes bases pour l'argon dont la plus étendue (*3s1p*) correspond à celle utilisée précédemment par F. Spiegelmann [16].

4.3.3 Optimisation de la base de l'argon

Nous avons cherché à optimiser la dimension de la base *3s1p* de l'argon, en calculant les trois PES du dimère NaAr, correspondants aux trois états moléculaires $X^2\Sigma$, $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma$. Cette optimisation n'a pas tenu compte du couplage spin-orbite qui comme nous allons le voir est faible dans notre cas. La figure 4.3 reproduit le résultat du calcul de ces PES en faisant varier le nombre de fonctions de base sur l'argon (pas de base, *1s, 2s, 3s* et *3s1p*), sans tenir compte du couplage $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$. D'après cette figure, notre pseudopotentiel permet même avec une petite base (*1s*) de reproduire les PES calculées avec des bases bien plus étendues (*3s1p*). Ainsi, nous avons décidé de réduire la base de l'argon à la plus petite d'entre elles (*1s*). Les états X, A et B du NaAr ont la particularité d'être peu profonds en énergie en particulier les états X et B (voir la figure 4.4).

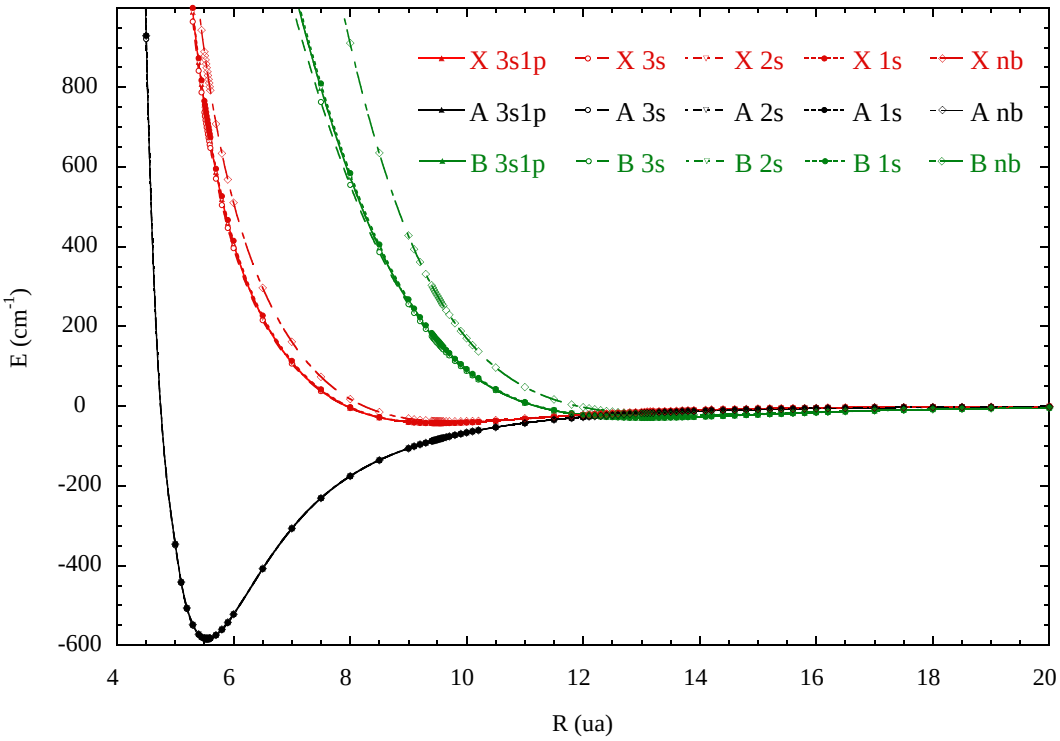


FIG. 4.3 – *Influence de la base des GTO de l'argon sur les courbes d'énergies potentielles des états X (en rouge), A (en noir) et B (en vert) du dimère NaAr.*

Les récentes mesures de Zimmermann [87, 88] évaluent ces profondeurs respectivement à 41.6 cm^{-1} et 32.2 cm^{-1}. Nos pseudopotentiels associés à la base *6s5p1d/1s* permettent de décrire de manière satisfaisante les deux premiers états $X^2\Sigma$ et $A^2\Pi$ de NaAr (voir le tableau 4.7). Pour ces états, nous prédisons des profondeurs de puits D_e de 40.7 cm^{-1} pour l'état $X^2\Sigma_{\frac{1}{2}}$ et de 581.2 cm^{-1} pour l'état $A^2\Pi_{\frac{3}{2}}$, en tenant compte du couplage spin-orbite. Ces valeurs ainsi que les distances d'équilibre de ces 2 états (de 9.48 ua et 5.52 ua) sont tout à fait comparables aux valeurs expérimentales de Zimmermann et Tellinghuisen (voir le tableau 4.7). Cependant l'état $X^2\Sigma_{\frac{1}{2}}$ est légèrement trop répulsif en comparaison avec l'expérience tout comme l'état B. L'état A, contrairement à l'état B, est relativement bien

état de NaAr	description	d_{equ}(ua)	$D_e(cm^{-1})$
$X^2\Sigma_{\frac{1}{2}}$			
Expérience :	Zimmermann [88]	9.47	41.8
	Aepfelbach [90]	9.46	41.7
	Tellinghuisen [91]	9.43	40.4
	Düren [92, 93]	9.55	42.8
Théorie :	6s5p1d/1s	9.48	42.55
	Gervais [20]	9.54	43.1
	Saxon [94] IC	9.47	55.5
	Spiegelman [89] 12s12p9d/5s4p	9.11	59
	Balling [95] DIM	9.43	
	Spiegelmann [16] 6s5p3d/3p1s	9.70	44
$A^2\Pi_{\frac{3}{2}}$			
Expérience :	Zimmermann [87, 96]	5.55	579/585
	Tellinghuisen [91]	5.49	558.6/562.2
	Düren [92, 93]	5.49	550.6
Théorie :	6s5p1d/1s	5.52	576/581
	Gervais [20]	5.52	565
	Saxon [94] IC	5.75	492
	Spiegelmann [89] 12s12p9d/5s4p	5.73	565
	Spiegelmann [16] 6s5p3d/3p1s	5.8	474
	Smalley [97]	5.99	550
$B^2\Sigma_{\frac{1}{2}}$			
Expérience :	Zimmermann [87]	12.3	33.2
Théorie :	6s5p1d/1s	13.2/12.3	33/27
	Gervais [20]	12.7	23
	Spiegelmann [89] 12s12p9d/5s4p	12.7	33

TAB. 4.7 – *Comparaison de notre méthode de calcul, avec certains résultats expérimentaux et théoriques, pour différentes propriétés du NaAr : sa distance d'équilibre d_{equ}(ua), la limite de dissociation $D_e(cm^{-1})$. Pour les états A et B, nous avons indiqué l'influence du couplage spin-orbite.*

reproduit sans qu'il y ait besoin d'introduire le couplage spin-orbite. En revanche, il semblerait que pour avoir une bonne description de l'état $B^2\Sigma_{\frac{1}{2}}$, notre base n'est pas assez étendue pour le comparer à celle de l'expérience (voir la figure 4.4). Pour cette base, l'état $B^2\Sigma_{\frac{1}{2}}$ est certes relativement bien localisé (d_{eq}=12.3 ua) lorsque l'on inclut le terme le couplage spin-orbite mais pas assez profond. Malgré tout nous arrivons tout de même avec cette petite base à reproduire un puits pour cet état B d'une profondeur de 33 cm^{-1} et une distance d'équilibre légèrement trop grande (d_{equ}=13.2 ua). Alors que Spiegelmann [89] utilise une base bien plus étendue (*12s12p9d/5s4p*) que la notre, ce qui lui permet d'obtenir des valeurs plus proches des mesures de Zimmermann [87] (d_{equ}=12.3 ua et D_e=33.2 cm^{-1}).

Toutes ces comparaisons avec l'expérience me permettent d'avoir une certaine confiance envers la paramétrisation de nos pseudopotentiels. Cependant, nous avons conscience qu'il faudrait réoptimiser nos pseudopotentiels avec des bases plus étendues si nous souhaitons étudier plus finement les propriétés spectrales. Ce travail bien que fastidieux améliorerait certainement les résultats sur Na_2. Pour

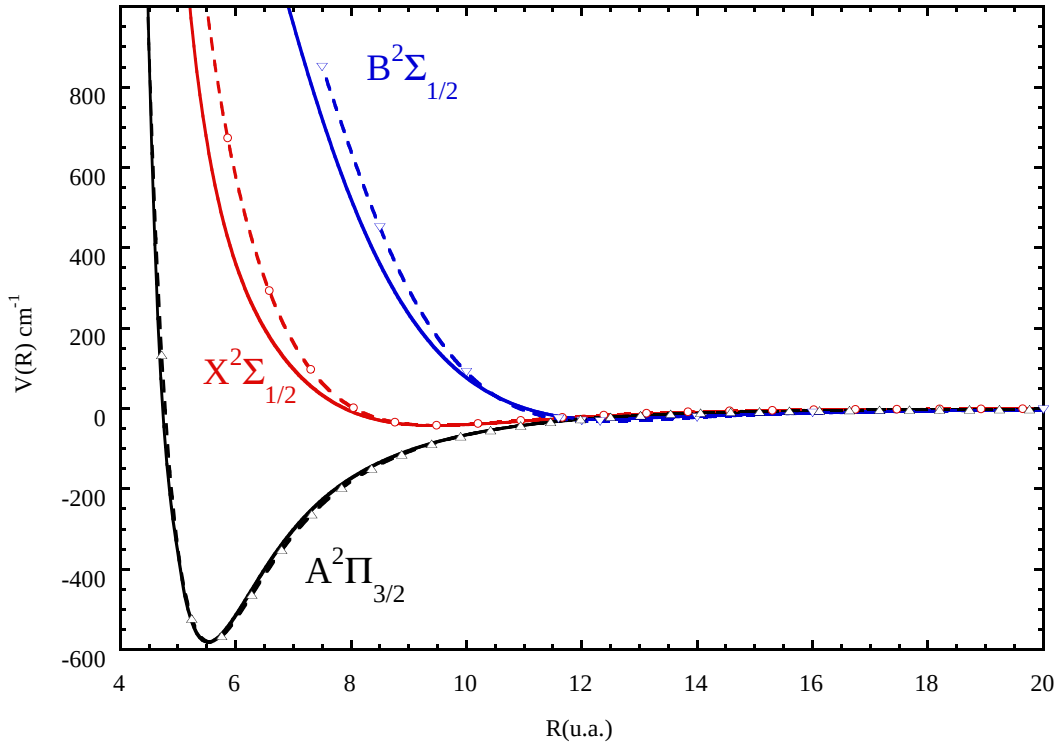


FIG. 4.4 – *Comparaison avec l'expérience sur les trois PES* $X^2\Sigma_{\frac{1}{2}}$, $A^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ *et* $B^2\Sigma_{\frac{1}{2}}$ *de NaAr. Les lignes discontinues résultent d'un ajustement obtenu d'après les mesures expérimentales de Zimmermann [88] et Hoffmann [98] et les lignes continues représentent notre calcul pour la base 6s5p1d/1s.*

finir cette série de tests, je vais brièvement exposer les résultats que nous avons obtenus sur l'étude de l'atome de sodium dans des matrices d'argon (site de piégeage et énergies d'absorption et d'émission).

4.4 Qualité des pseudopotentiels pour l'atome Na en matrice

Dans cette section, je vais démontrer la qualité de nos pseudopotentiels sur les propriétés spectrales d'absorption et d'émission de l'atome de sodium dans des matrices d'argon à faible température (T=15K et 29K). Pendant longtemps, les groupes d'expérimentateurs de Bailling [53, 54] et Fajardo [56, 55] étaient incapables d'identifier, de manière certaine, le site de piégeage de chacune des 4 raies présentes dans leurs spectres d'absorption. Récemment, Mc Caffrey [57] a clairement identifié que la quatrième raie, présente dans les spectres d'absorption de Balling et Fajardo (à environ 20000 à 21000 cm^{-1}), correspondait en fait à celle du Na_2, pour la transition X⟶B. Il reste donc trois raies à identifier dans les spectres d'absorption de l'atome en matrice d'argon, qui malgré différentes techniques de dépot, obtiennent trois séries de triplets correspondants aux sites A,B et C selon Balling et aux triplets rouge, bleu et violet selon Fajardo. Une première étude de B. Gervais [20] *et al* a permis d'identifier que le site le plus favorable était le site tétra-vacant, en comparant l'énergie d'insertion de ce site, à celle du site substitutionnel (voir le tableau 4.8). Les résultats de ce calcul en DFT confirment les prédictions de Balling et Fajardo sur le fait que le site substitutionnel ne peut être le plus favorable. En effet, lorsque l'on compare les distances d'équilibre des dimères NaAr ($d_{equ} \approx 9.5$ ua) et Ar_2 (7.89 ua) pris dans son état fondamental, on se rend compte que ce site est trop petit pour pouvoir accueillir

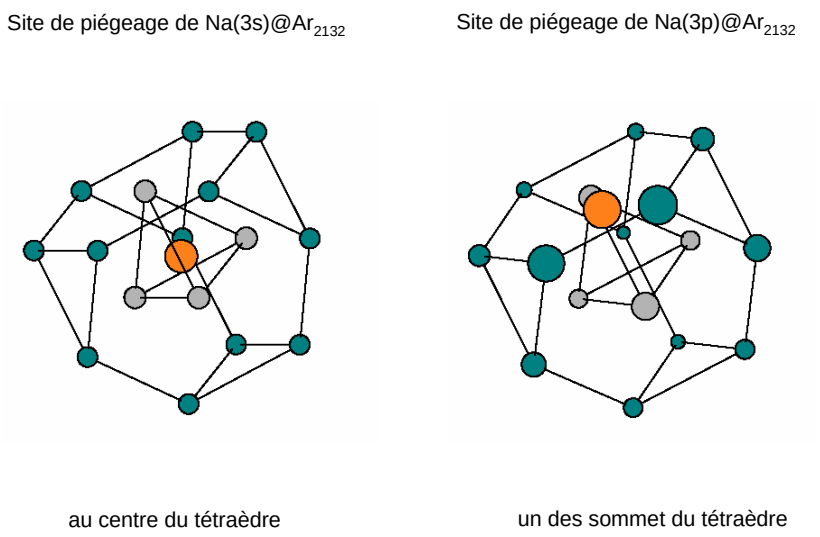


FIG. 4.5 – *Représentation des sites de piégeage de Na(3s) et Na*(3p) dans des matrices comportant 2132 atomes d'argon.*

l'atome de sodium. En effet, l'introduction de l'atome dans ce site substitutionnel va provoquer un important réarrangement des atomes d'argon périphériques. Ainsi E. Jacquet, enseignant-chercheur de notre groupe, est partie de ces 2 sites de piégeage (tétra-vacant et substitutionnel) pour une matrice contenant une centaine d'atomes d'argons. Après plusieurs relaxations de ces systèmes, elle a trouvé que le site de piégeage de plus grand volume est de symétrie T_d. Or en comparant les énergies d'insertion de ces deux sites nous trouvons un résultat inverse à celui de la DFT. En effet, pour des matrices comprenant plus de deux mille atomes d'argons, cette énergie est négative et ne vaut que quelques dizaines de meV de moins pour le site substitutionnel (voir le tableau 4.8). Cette petite différence est de l'ordre de grandeur de l'erreur que l'on commet sur la partie répulsive de l'état fondamental du potentiel NaAr. En effet, si l'on regarde la différence entre notre courbe et la courbe expérimentale pour la distance de 7 ua (distance d'équilibre entre le Na et ses 12 plus proches voisins), on commet une erreur d'environ quelques dizaines de cm^{-1}. Si l'on multiplie cette erreur par le nombre de plus proches voisins, on obtient une erreur de plus d'une centaine de meV. Ainsi pour l'atome, la manière dont on calcule l'énergie d'insertion n'est qu'un estimateur ne permettant pas d'identifier de manière certaine le site le plus favorable thermodynamiquement. Le détail de calcul concernant cette énergie d'insertion est donné au chapitre 5. Pour la suite, nous considérons que le site le plus favorable est bien le site tétra-vacant.

L'obtention de la géométrie d'équilibre provient d'un calcul pour lequel, E. Jacquet a utilisé la base *6s5p3d* pour l'atome de sodium et trois orbitales de type s, pour les 12 plus proches voisins de Na. La symétrie de ce site substitutionnel T_d ne permet pas de séparer le niveau 3p de l'atome de sodium. Cet effet va être visible, lorsque l'on fournit une température au système. Pour cela, nous avons réalisé pour les systèmes $NaAr_{136}$ et $NaAr_{2132}$, une dynamique d'une picoseconde, de l'atome pris dans son état fondamental pour des températures de 15 K et 29 K. Cet effet de Jahn-Teller, pour le site tétra-vacant va conduire à un décalage sur les raies d'absorption de l'atome immergé. Pour la

plus grande matrice que nous ayons étudiée, elle va décaler vers le bleu la raie principale de ce triplet de 1257 cm^{-1}, comme l'indique la figure du haut 4.5. Nous retrouvons des décalages comparables à ceux mesurés expérimentalement par Balling (+1382 cm^{-1}) pour l'état B, Fajardo (+1383 cm^{-1}) pour le triplet bleu et Mc Caffrey (+1410 cm^{-1}), dont les techniques de dépôts étaient différentes. Ainsi les géométries d'équilibre des systèmes $NaAr_{136}$ et $NaAr_{2132}$ indiquent que l'atome de sodium va venir se placer au centre du tétraèdre formé par les 4 atomes d'argon manquants. Alors que dans son état excité (3p) l'atome va changer de site de piégeage en migrant vers l'un des sommets du tétraèdre (voir la figure 4.5). Ce déplacement de l'atome va se traduire par un décalage vers le rouge, pour la raie d'émission, comparée à celle d'absorption. Ce décalage vers le rouge sera d'autant plus important que le volume destiné à accueillir l'atome est étroit. En effet, nos calculs évaluent ce décalage à -3772 cm^{-1} pour la plus petite des transitions du triplet (T_{abs}=17996 cm^{-1} pour $NaAr_{2132}$ à 29 K). Nous retrouvons une valeur, proche de celle mesurée par Balling (-3642 cm^{-1}) et Mc Caffrey (-3652 cm^{-1}) pour le site B. Pour le site substitutionnel, nos calculs prédisent une énergie d'absorption de 18676 cm^{-1} pour le système $NaAr_{134}$ (T=15K) qui pourrait correspondre aux valeurs expérimentales de Balling pour l'état C et Fajardo pour le triplet violet.

Cette étude sur l'atome de sodium en matrice d'argon nous fournit des résultats très satisfaisants comparés aux différentes théories de Gervais [20] et Balling [99]. En effet, malgré une petite base *6s5p1d/3s*, nous sommes capables d'identifier clairement les sites responsables de deux des trois raies présentes dans les spectres d'absorption des expérimentateurs. De plus, nos prédictions sur le temps de vie de l'atome excité libre (16.2 ns) et en matrice (23.3 ns) sont également en excellent accord avec les mesures expérimentales de Balling [54]. Cependant, nous savons notamment avec les tests sur le Na_2 que nos prédictions peuvent être améliorées. En effet, nous avons optimisé les pseudopotentiels du sodium et de l'argon sur des bases trop petites. Ce travail assez long de construction des pseudopotentiels et d'optimisation de la base sera repris de manière plus rigoureuse. Il ne change en rien les conclusions de ce travail, en particulier pour l'état fondamental et la géométrie associée. En ce qui concerne les propriétés dynamiques des états excités, nous pouvons avoir confiance dans les tendances observées concernant les valeurs nous obtenons des résultats semi-quantitatifs.

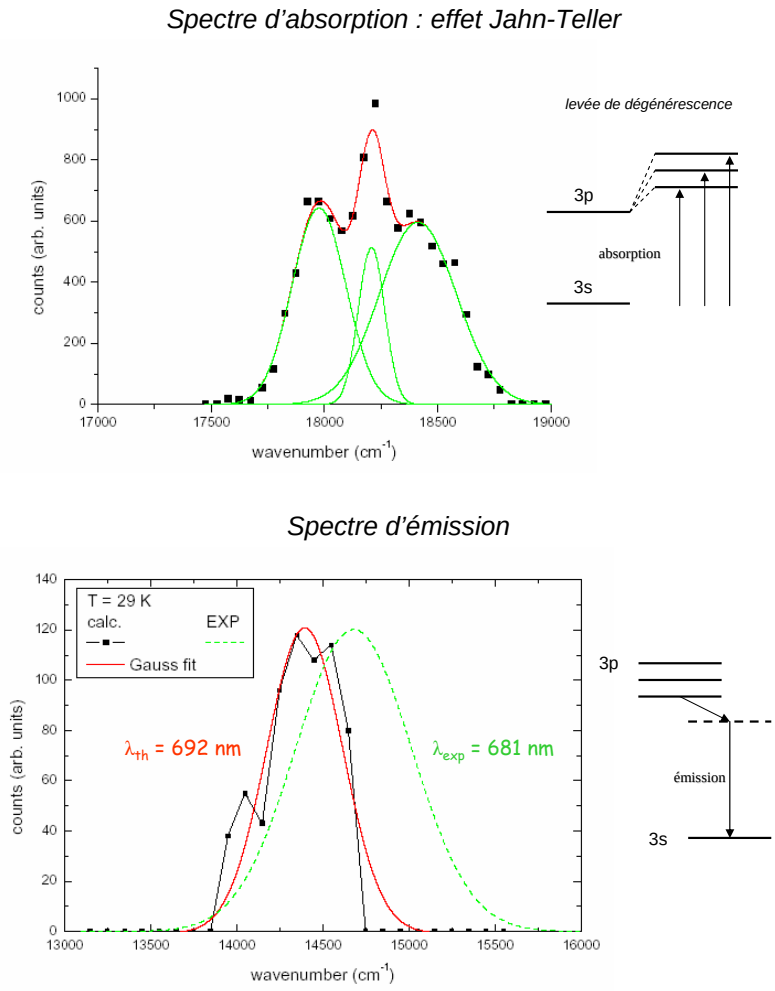


FIG. 4.6 – *Représentation des spectres d'absorption et d'émission de l'atome de sodium piégé en matrice d'argon (29 K). Ces spectres résultent de fits gaussiens obtenus à partir de points calculés (carrés noirs).*

Na@Ar	site	$T_{abs}(cm^{-1})$	$\Delta T_{abs}(cm^{-1})$	$T_{em}(cm^{-1})$	$\Delta T_{em}(cm^{-1})$	τ(ns)	E_{ins}(eV)
Balling [53, 54]	Na	16967		16967		15.9	
Gervais [20]	Na	17020		17020			
6s5p1d/1s	Na	16967		16967			
Expérience :							
Meyer [100]	A 4K	16765/17139/17514	+172				
Meyer [100]	B 4K	18084/18383/18693	+1416				
Balling [53, 54]	A	16822/17022/17231	+55	14287	-2735		
Balling [53, 54]	B	18052/18349/18658	+1382	14707	-3642	$\approx$ 20	
Balling [53, 54]	C	19438	+2471	13246	-6192		
Balling [53, 54]	D	20493					
Fajardo [55, 56]	R 10K	16808/17008/17032	+41				
Fajardo [55, 56]	B 10K	18052/18350/18658	+1383				
Fajardo [55, 56]	V 10K	19122/19494/19842	+2527				
Mc Caffrey [57]	12K	18068/18377/18662	+1410	14725	-3652		
Théorie :							
Balling [99]	1	17545	+490	14816	-2729		
Balling [99]	2	17545	+490	14085	-3460		
Balling [99]	4	17545	+490	15457	-5755		
Spiegelmann [16]	1 : $NaAr_{63}$	21212	+4265				
Gervais [20]	1 : $NaAr_{134}$/LDA	19066/18820	+1800				+ 241
Gervais [20]	4 : $NaAr_{136}$/LDA	18912/18770	+1750				+ 201
6s5p1d/3s	1 : $NaAr_{134}$	18757	+1790				-10
6s5p1d/3s	4 : $NaAr_{136}$	18264	+1297				-28
6s5p1d/3s	4 : $NaAr_{136}$ (15K)	18083/18268/18443	+1301				
6s5p1d/3s	4 : $NaAr_{136}$ (29K)	17973/18221/18467	+1254				
6s5p1d/3s	4 : $NaAr_{2132}$ (29K)	17996/18224/18441	+1257	14452	-3772	23.3	

TAB. 4.8 – *Propriétés spectrales d'absorption et d'émission de l'atome de sodium libre ou piégé dans des matrices solides d'argon à basse température.* T_{abs} *désigne l'énergie d'absorption correspondant à la première transition verticale de type Franck-Condon,* ΔT_{abs} *désigne le décalage entre cette énergie d'absorption par rapport à celle de l'atome seul.* T_{em} *désigne l'énergie d'émission et* ΔT_{em} *le décalage par rapport à l'énergie d'absorption.* τ *désigne la durée de vie radiative du niveau 3p de l'atome et* E_{ins}*, l'énergie d'insertion calculée pour des grandes matrices.*

Nous venons de nous assurer, qu'avec une base fixée à 27 OA pour le sodium (*6s5p1d*) et une seule pour les plus proches atomes d'argon de l'agrégat, nous étions capables, de fournir des résultats satisfaisants, preuve de la qualité de nos pseudopotentiels. Il convient maintenant de tester les résultats issus de la dynamique :

- précision des forces.
- conservation de l'énergie.
- méthodes de propagation et de relaxation.

4.5 Aspects numériques

Dans cette section, je vais aborder les aspects numériques telles que les méthodes de propagation et de relaxation. Nous avons choisi l'algorithme de Beeman ainsi que la méthode de quenching car ces méthodes nous ont fourni des résultats d'une bonne précision et à faible coût numérique.

4.5.1 Propagation : algorithme de Beeman

A chaque instant, nous propageons le système en résolvant les équations du mouvement de Newton, pour tous les atomes. Pour cela, nous commençons par évaluer l'énergie potentielle puis les forces du système (voir chapitre 3). Une fois les forces calculées $\{\mathbf{F}_c(t)\}$, nous devons évaluer les vitesses $\{\mathbf{V}_c(t)\}$ ainsi que la prochaine configuration nucléaire $\{\mathbf{R}_c(t+\Delta t)\}$. La plupart des codes utilisent l'algorithme de Verlet ou Leap-Frog [101]. En ce qui nous concerne, nous avons choisi l'algorithme de Beeman [58] dans lequel les coordonnées $\mathbf{R}_c$ ainsi que les vitesses $\mathbf{V}_c$ des N ions de l'agrégat et les P atomes d'argon sont extrapolées de la façon suivante :

$$\mathbf{R}_c(t+\Delta t) = \mathbf{R}_c(t) + \mathbf{V}_c(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}_c(t) - \mathbf{F}_c(t-\Delta t)}{6M_c}\Delta t^2 \tag{4.11}$$

$$\mathbf{V}_c(t) = \mathbf{V}_c(t-\Delta t) + \frac{2\mathbf{F}_c(t) + 5\mathbf{F}_c(t-\Delta t) - \mathbf{F}_c(t-2\Delta t)}{6M_c}\Delta t \tag{4.12}$$

Contrairement au propagateur de Runge-Kutta [45] qui demande un trop gros effort numérique (évaluation de plusieurs forces pour un même pas de temps) notre schéma de propagation nécessite l'évaluation d'une seule force à chaque pas de temps Δt et pour chaque atome. De plus, comme cet algorithme nécessite le stockage de 3 forces à chaque instant, il contribue ainsi à la stabilité du code ainsi qu'à la précision des résultats comme nous allons le voir dans ce qui suit.
Au premier appel de cet algorithme, nous procédons à son initialisation. Si t_0 est l'instant initial de la dynamique, cette étape d'initialisation est :

$$\mathbf{R}_c(t_0+\Delta t) = \mathbf{R}_c(t_0) + \mathbf{V}_c(t_0)\Delta t + \frac{\mathbf{F}_c(t_0)}{2M_c}\Delta t^2 \tag{4.13}$$

$$\mathbf{V}_c(t_0+\Delta t) = \frac{\mathbf{F}_c(t_0)}{M_c}\Delta t \tag{4.14}$$

Cette opération a également lieu, lorsque le système change d'état électronique comme c'est le cas grâce à notre méthode de TSH (voir chapitre 3).

4.5.2 Méthode de relaxation

Dans la majorité des cas, l'optimisation de la géométrie s'effectue à l'aide d'une dynamique moléculaire amortie. Cette méthode nécessite l'introduction d'une force supplémentaire dite de friction (inversement proportionnelle à la vitesse) pour chacun des atomes du système. D'un point de

vue numérique, un tel calcul peut vite devenir extrêmement coûteux pour des systèmes à plus d'une centaine de degrés de liberté atomiques. Nous avons donc décidé d'entreprendre une autre technique dite de quenching basée sur un simple algorithme dont le principe peut être schématisé de la façon suivante :

$$\text{si} \quad \mathbf{F}_c \cdot \mathbf{V}_c < 0 \quad \text{alors} \quad \mathbf{V}_c = \mathbf{0} \tag{4.15}$$

En d'autres termes, si un atome subit une force opposée à son déplacement (produit scalaire négatif) on annule automatiquement son énergie cinétique. Cette méthode a pour conséquence, de faire décroître brutalement l'énergie cinétique, afin de converger plus rapidement vers la configuration qui minimise l'énergie potentielle du système.
A titre d'exemple, j'ai représenté pour les systèmes Na_2^+ et $Na_2^+Ar_{18}$, l'intensité des forces en fonction du temps calculées selon les deux méthodes de relaxation. On constate qu'avec notre méthode, la géométrie est optimisée beaucoup plus vite qu'avec une dynamique amortie. Sur cet exemple, on peut se rendre compte que l'on gagne un facteur non négligeable entre les deux techniques. Ce facteur est de plus en plus grand lorsqu'on augmente la taille du système (un facteur 3 pour Na_2^+ et 4 pour $Na_2^+Ar_{18}$). De plus, avec cette méthode nous n'introduisons aucun paramètre supplémentaire, alors qu'une méthode de dynamique amortie doit tenir compte de la différence de masse entre les deux types d'atomes.

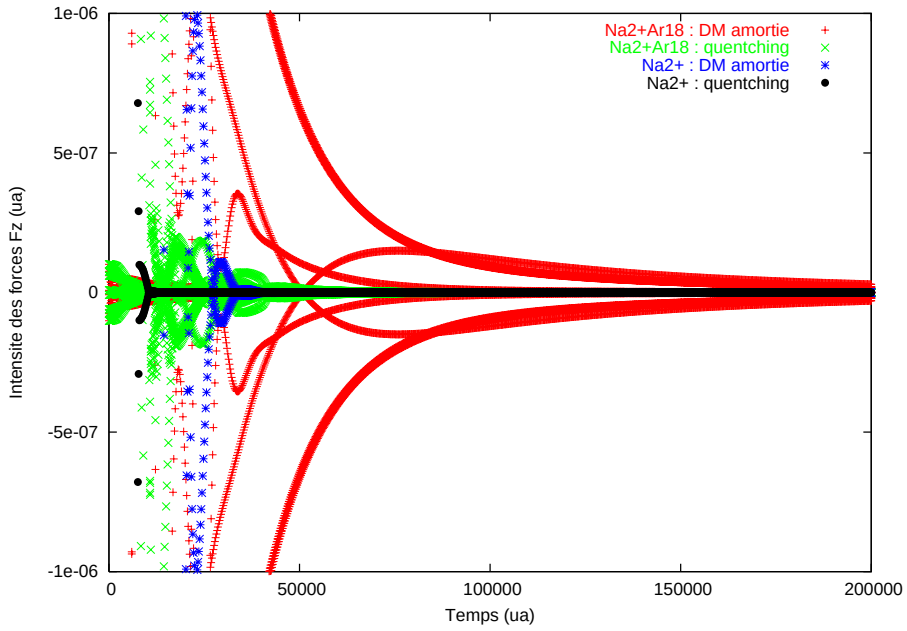


FIG. 4.7 – *Comparaison des deux méthodes de relaxation pour le Na_2^+ et $Na_2^+Ar_{18}$, où la distance initiale du Na_2^+ a été fixée à 6 ua.*

La relaxation permet d'obtenir un isomère dont la configuration géométrique dépend des conditions initiales choisies. Pour tester la stabilité de cet isomère, et l'éventuelle existence d'autres isomères d'énergie inférieure, je lui donne une température de l'ordre de 15 K puis je le relaxe de nouveau. Je répète cette opération un certain nombre de fois, jusqu'à ce que la géométrie ait convergé. Nous

considérons que le système est complètement relaxé lorsque son énergie cinétique est inférieure à 10^{-10} ua et que toutes les forces soient d'une intensité inférieure à 10^{-7} ua. Cette technique s'est révélée bien plus rapide dans notre cas que les méthodes traditionnelles si le pas de temps ne dépasse pas les 5 fs (soient 200 ua).

4.6 Aspects dynamiques

4.6.1 Forces de Pulay

Nous allons aborder dans cette sous-section la nécessité de déterminer les forces autrement qu'en utilisant le théorème de Hellmann-Feynman [37, 38]. A l'inverse de notre méthode DFT sur grille fixe [20], nous utilisons une base qui à chaque pas de temps dépend des coordonnées des atomes $\{\mathbf{R}\}$. Dans ce cas, nous sommes obligés de prendre en compte un terme correctif ne figurant pas dans la formulation de Hellmann-Feynman [37, 38]. Ce théorème serait vrai dans notre cas si nous disposions d'une base infinie, ce qui n'est évidemment pas le cas ici. Nous calculons donc les forces, en utilisant la formulation de Pulay [35]. Pour un système à 1-électron, nous avons déterminé que son expression est :

$$F_X = -\sum_{\mu,\nu} \left(\rho_{\mu\nu} h^X_{\mu\nu} - \epsilon S^X_{\mu\nu} \right) \tag{4.16}$$

où ϵ désigne l'énergie potentielle du système. Selon le théorème d'Hellmann-Feynman, l'expression de la force pour un tel système, se réduit à :

$$F^{HF}_X = -\sum_{\mu,\nu} \rho_{\mu\nu} \frac{\mathrm{dh}}{\mathrm{dX}} \tag{4.17}$$

Pour se rendre compte de l'importance du terme correctif lié au fait que l'on travaille avec une base de GTO, j'ai comparé les forces de Pulay et de Hellmann-Feynman, pour le Na_2^+. Pour cet exemple, j'ai calculé l'énergie potentielle ϵ du Na_2^+, dans son état fondamental X. Pour ces calculs, j'ai fait varier la distance moléculaire du Na_2^+, autour de sa position d'équilibre. La figure 4.8 représente le résultat du calcul de l'énergie et des forces, estimées selon les 2 formulations.

Cette figure indique une parfaite cohérence entre notre calcul de l'énergie E_{el} et celui de la force de Pulay F_{tot}. En effet, cette force s'annule exactement là où l'énergie est minimum, c'est à dire pour une distance d'équilibre de 6.74 ua (avec la base 6s5p1d). Alors que le calcul selon le théorème de Hellmann-Feynman prédit une distance d'équilibre de 7.05 ua légèrement plus longue. Ce phénomène traduisant l'étendue de notre base d'OA s'amplifie si l'on diminue la taille de cette base.

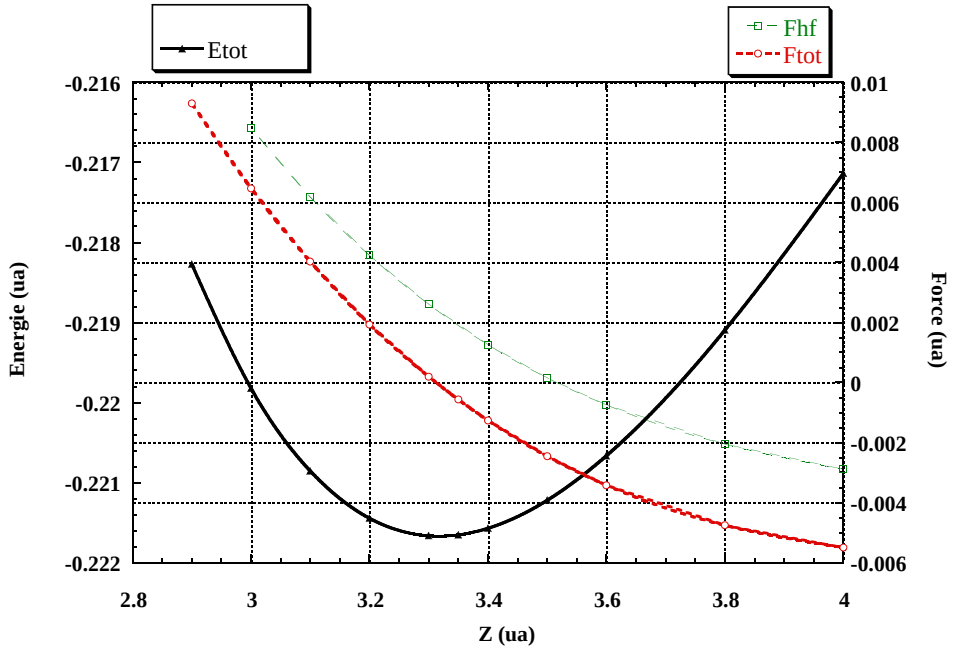


FIG. 4.8 – *Allure de l'énergie de l'état fondamental E_{tot} de Na_2^+ et de la force pour un des ions, obtenue par le théorème d'Hellmann-Feynman F_{hf} ainsi que celle formulée par Pulay F_{tot}. Tous ces calculs ont été effectués avec la base optimisée* $6s5p1d$.

Remarque :
A l'époque, ce test avait été effectué en négligeant l'énergie de polarisation. C'est pour cette raison que ce calcul réduit légèrement la distance d'équilibre de 0.01 ua. Cependant, malgré cet oubli nous pouvons nous rendre compte de l'importance de ce terme correctif. Ce phénomène lié à la base de GTO en elle même va s'amplifier lorsque l'on diminue sa dimension. En ce qui nous concerne, avec la base *6s5p1d*, nous obtenons une très bonne cohérence entre le calcul des forces et de l'énergie.

4.6.2 Influence du pas de temps sur la conservation de l'énergie

Etant donné que l'on s'intéresse à la dynamique de système pouvant comprendre jusqu'à un millier d'atomes, le calcul des forces à chaque pas de temps, peut s'avérer relativement coûteux, malgré nos simplifications. Par ailleurs, nous voulons regarder ce qui se passe à long terme (typiquement entre 2 et 10 picosecondes), tout en conservant une bonne précision de calcul. Il est donc impératif d'optimiser au maximum ce pas de temps d'intégration pour laisser aux ions, le temps de se déplacer.
Les résultats issus des différentes dynamiques, doivent répondre au critère de conservation de l'énergie totale du système dont la définition est :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{el}} + T = cste \tag{4.18}$$

où je rappelle que E_{el} désigne la PES calculée à l'aide d'une IC et T désigne l'énergie cinétique des ions de l'agrégat et des atomes de la matrice. Ce dernier terme sera scindé en deux (dans le chapitre 5) afin d'observer les éventuels transferts d'énergies cinétiques entre les deux sous-systèmes. J'ai étudié l'influence du pas de temps d'intégration Δt, sur la conservation de l'énergie totale. A titre d'exemple, j'ai laissé le Na_2^+ (initialement à une distance interatomique de 6 ua) évoluer librement sur son état

fondamental, pendant une picoseconde.

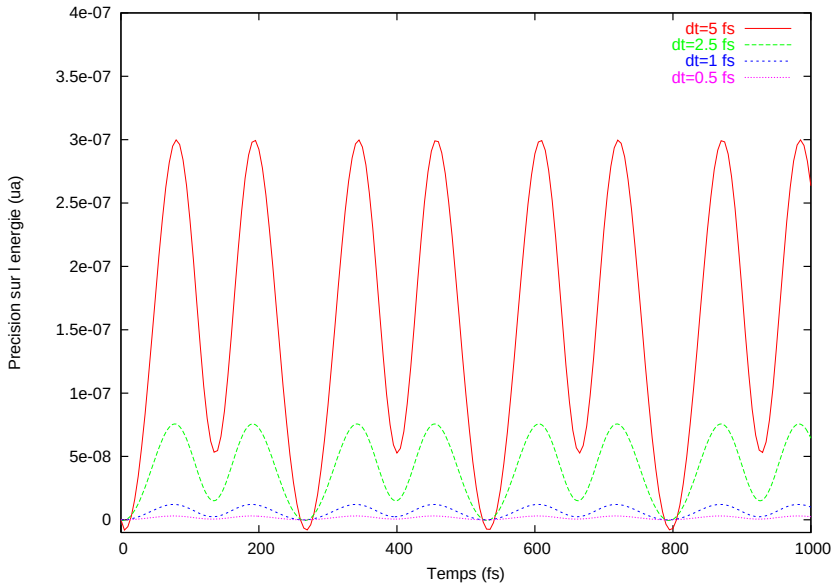


FIG. 4.9 – *Evolution sur une picoseconde, de l'énergie totale de Na_2^+, calculée pour différents pas de temps d'intégration. Tous ces calculs, ont été réalisés à partir d'une dynamique sur l'état fondamental, avec une distance initiale de 6 ua pour le Na_2^+.*

La figure 4.9 reproduit l'évolution en fonction du temps de l'énergie totale du dimère pour différents pas de temps (0.5 fs< Δt <5 fs). Comme on pouvait s'en douter, la précision avec laquelle l'énergie est conservée se détériore si l'on augmente la durée du pas de temps d'intégration (pour Δt=0.5 fs ; ΔE=10^{-9}ua). Cependant, même pour un pas de temps supérieur à la femtoseconde, l'énergie est conservée à 10^{-7} ua près pour le Na_2^+. Lorsque l'on ajoute la matrice, la conservation de l'énergie diminue légèrement, mais elle reste suffisamment précise (10^{-6} près) même pour le plus élevé des pas de temps que nous venons de tester. J'ai fait cette même série de tests sur Na_2, pour lequels j'ai obtenu pour le plus grand des pas de temps (5 fs), une conservation de l'énergie de l'ordre de 10^{-5} ua. Cette grandeur étant inférieure au meV, nous avons décidé de fixer ce pas de temps à 5 fs, quelle que soit la taille du système.

4.6.3 Localisation de la charge

Pour $Na_2^+Ar_P$, j'ai étudié ses propriétés dynamiques, en fonction de la taille de la matrice, notamment pour la première transition verticale X→A. Dans le cas libre, cette excitation va conduire à la dissociation en moins de 200 fs occasionnant la formation de Na^+ et Na(3s). Cet état excité tout comme l'état fondamental présente la même limite de dissociation. Du point de vue de la mécanique quantique, on est incapable de savoir précisément sur quel noyau, l'électron va se localiser, dans le cas d'une molécule isolée. Dans notre cas, c'est la pollution numérique qui choisit de localiser l'électron sur un noyau en particulier.

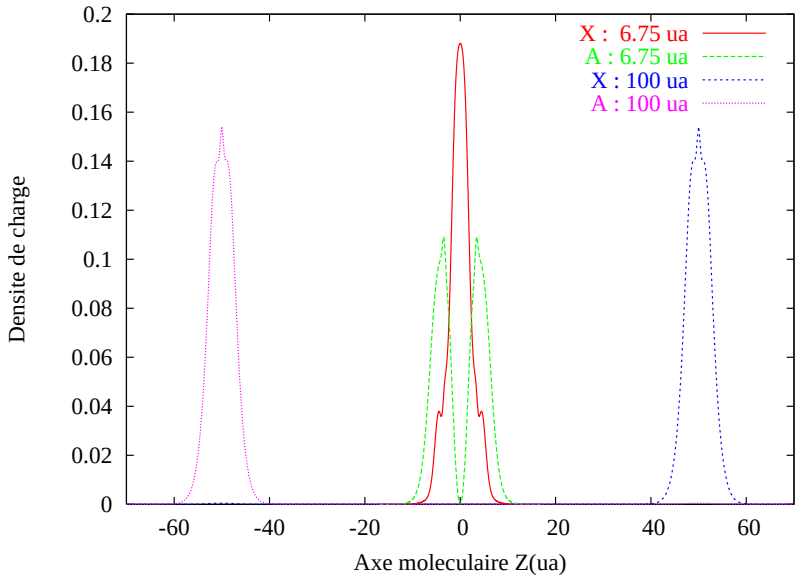


FIG. 4.10 – *Densités de charge de Na_2^+ à l'équilibre (d_{equ}=6.75 ua) et près de la limite de dissociation (d_{Na}=100 ua).*

Pour illustrer mes propos, j'ai représenté dans la figure 4.10 la densité de charge de Na_2^+, à l'équilibre dans son état fondamental X et proche de la limite de dissociation. D'après cette figure, l'allure de la densité de charge de l'état X ou de l'état A, calculée pour la distance d'équilibre du Na_2^+, est reliée à la symétrie de la fonction d'onde. Pour l'état $X^2\Sigma_g^+$, la fonction est localisée entre les noyaux (courbe rouge symétrique), alors que pour l'état $A^2\Sigma_u^+$, elle est maximum autour de chaque noyau de la molécule. A grande distance, elle va se localiser sur l'un ou l'autre des noyaux selon l'état que l'on regarde. Or physiquement, il n'y a aucune raison que la probabilité de présence de l'électron soit plus importante pour l'un que pour l'autre. Ce résultat est peu dramatique puisque l'ajout d'atomes environnants ou de température va briser la symétrie du système. Au chapitre 5, je vais revenir sur ce problème de pollution numérique avec l'exemple du $Na_2^+Ar_6$. Mais de manière générale, ce phénomène numérique est petit, comparé au phénomène physique.

4.7 Conclusion

Ce chapitre abordant des aspects techniques et numériques m'a permis de mettre en valeur la précision de notre méthode de calcul. Nous avons réussi à optimiser de manière considérable la base de GTO à *6s5p1d/1s* sans vraiment entacher la précision des résultats. Tous ces tests m'ont permis d'avoir confiance en notre modélisation si ce n'est quelques imprécisions concernant Na_2. Mais, étant donné que l'on s'intéresse aux propriétés dynamiques, ces imprécisions sont secondaires. Nous sommes désormais capables de déterminer les structures d'équilibre de systèmes à 1 et 2 électrons actifs, selon une technique plus rapide que les méthodes classiques de dynamique moléculaire amortie. Pour les propriétés dynamiques, nous souhaitons étudier pour $Na_2^+Ar_P$, l'importance des couplages non adiabatiques lors de la première transition verticale. Pour cela, nous avons dû optimiser le pas de temps d'intégration. De manière générale, toutes nos dynamiques (relaxation ou excitation) ont été effectuées avec un pas de temps de 5 fs. Ce pas de temps optimisé nous permet de conserver l'énergie totale du système à moins d'un meV. Il nous permet également d'étudier les propriétés dynamiques sur de grandes intervalles de temps (jusqu'à 20 ps). La figure 4.11 indique que le temps CPU nécessaire à une dynamique durant 20 ps dépend du nombre d'électrons et de l'étendue de la base. Dans le cas de molécule libre, il croît en M^4 où M est la dimension de la base. Le temps de calcul relatif à la dynamique de Na_3^+ est équivalent à celui de $Na_2^+Ar_{530}$. Ainsi, un calcul de dynamique pour Na_3^+ immergé dans des matrices contenant une centaine d'atomes d'argon a été exclus pour cette première étude.

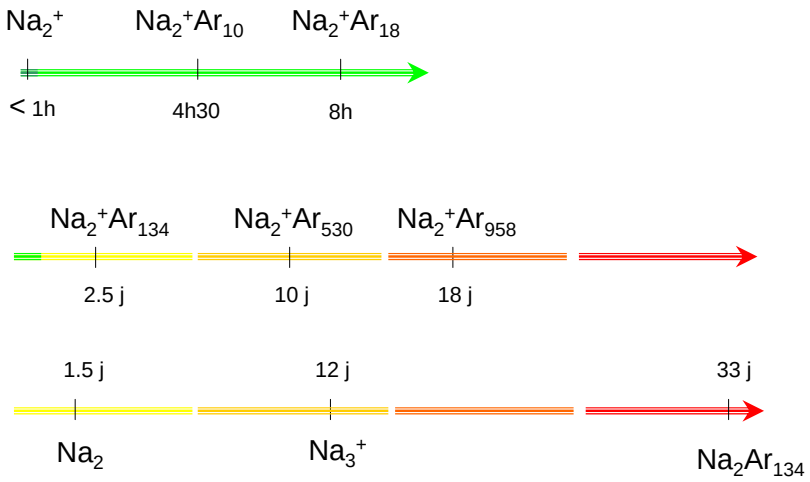


FIG. 4.11 – *Temps CPU pour le* $Na_2^+Ar_P$.

Chapitre 5

$Na_2^+Ar_P$: influence du nombre P d'Ar

5.1 Introduction

Mon travail de thèse s'est essentiellement basé sur l'étude de la plus petite molécule de sodium : Na_2^+ libre ou immergée dans des matrices d'argon de taille variable. Avant toute étude dynamique, il m'a fallu déterminer les géométries d'équilibre des différents systèmes $Na_2^+Ar_P$, ainsi que les propriétés spectrales d'absorption, en fonction du nombre P d'argon. Ce travail m'a permis de déterminer le nombre critique d'argon au-delà duquel on peut parler de matrice. Ainsi pour les systèmes $Na_2^+Ar_P$ avec P≥134, nous obtenons des propriétés statiques pour l'agrégat d'argon comparables à celles d'une matrice infinie. Ces systèmes présentent une structure électronique simple, dont le niveau fondamental et les premiers états excités sont assez semblables à ceux de la molécule libre. Le nombre de croisements de niveaux est relativement limité en ce qui concerne les premiers états excités et par conséquent, une dynamique de type TSH [51] s'appuyant sur les PES adiabatiques semble a priori justifiée (voir la figure 5.1). Grâce à cette méthode de sauts de surface, le système se trouvant initialement dans un état excité donné k peut transiter vers un autre état k' (fondamental par exemple), si leur couplage non-adiabatique le permet. J'ai donc choisi d'étudier la dynamique de $Na_2^+Ar_P$ correspondant à la transition $X^2\Sigma_g^+ \rightarrow A^2\Sigma_u^+$ où $X^2\Sigma_g^+$ est l'état fondamental et $A^2\Sigma_u^+$ le premier état excité de Na_2^+. Dans le cas libre, l'état A est dissociatif et conduit à la formation de Na(3s) et Na^+. Le couplage non adiabatique est nul dans ce cas du fait de la symétrie de la fonction d'onde. Le but de ce travail a été de déterminer si la taille de la matrice intervient de manière significative sur cette dynamique dissociative. Nous verrons que selon la taille et la géométrie de la matrice, la dissociation pourra être retardée ou empêchée. J'ai ainsi réalisé chaque dynamique sur une dizaine de picosecondes, en ne faisant varier qu'un seul paramètre : la taille de la matrice. Pour le cas particulier du $Na_2^+Ar_{18}$, j'ai étudié pour une centaine de trajectoires, la sensibilité aux conditions initiales (T=15K) et les différentes voies de dissociation possibles d'un point de vue quantitatif.

5.2 Propriétés statiques

J'ai débuté cette étude par l'identification de la structure et de l'énergie d'équilibre E_0, d'une vingtaine de systèmes $Na_2^+Ar_P$. Afin de mettre en évidence le rôle joué par la taille de la matrice, nous avons choisi de faire varier le nombre P d'atomes d'argon, de 1 à 958. Ainsi, nous sommes capables de déterminer précisément la manière dont les argons s'agrègent autour du Na_2^+ (à T=0K). De plus, une étude approfondie sur la distance d'équilibre et les énergies d'absorption m'a permis de mettre en évidence, trois comportements distincts, selon la géométrie du système. A partir d'une taille critique (P≥134) correspondant à un site de piégeage de symétrie D_{4h}, les propriétés spectrales d'absorption

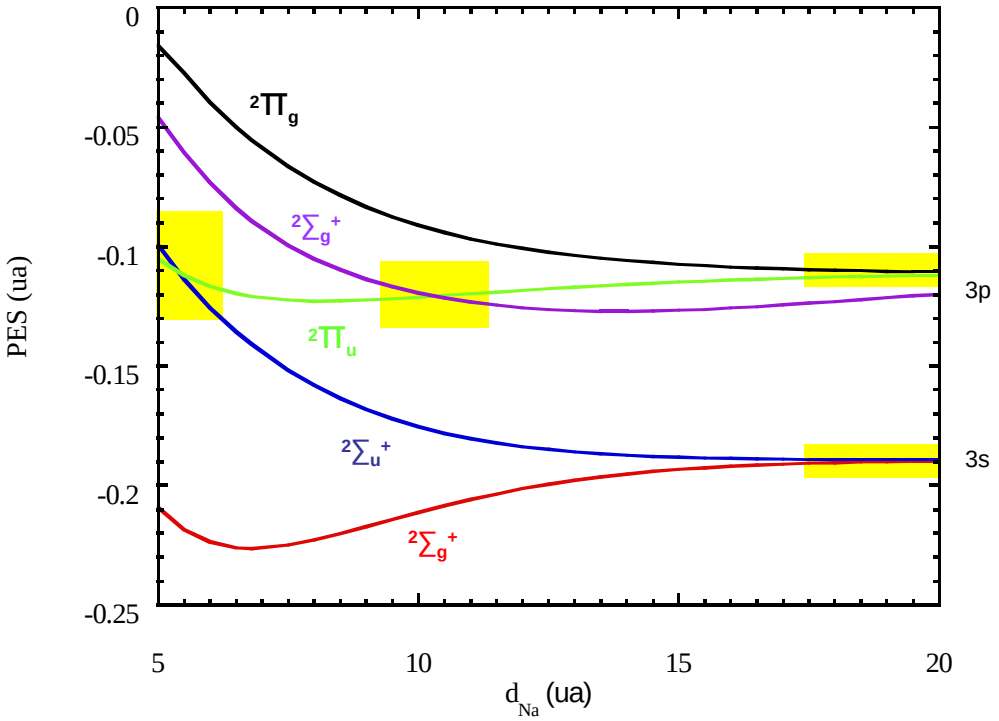


FIG. 5.1 – *Représentation des courbes d'énergie potentielle de Na_2^+ correspondant aux états moléculaires $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Sigma_u^+$, $B^2\Pi_u$, $^2\Sigma_g^+$ et $^2\Pi_g$. Les deux premiers se dissocient en Na(3s) + Na^+ et les trois autres, en Na(3p) + Na^+. Les croisements de niveaux ou dégénérescences entre ces différents états sont symbolisés par des rectangles jaunes.*

convergent vers celles du plus gros système que nous ayons étudié $Na_2^+Ar_{958}$, pour lequel l'énergie de cohésion est de -88 meV, comparable à celle d'une matrice infinie (-83.8 meV).

5.2.1 Géométries d'équilibre

Petits systèmes

Je qualifie de *petits systèmes* ceux qui *comportent au plus 18 atomes d'argon*. D'un point de vue numérique, l'optimisation de la structure de ces systèmes est rapide. D'un point de vue physique, ils présentent beaucoup d'isomères. Par conséquent l'identification du plus stable des isomères nécessite de faire plusieurs recuits. J'ai ainsi testé la stabilité de l'isomère en lui attribuant une certaine quantité d'énergie cinétique correspondant à une température de l'ordre de 15K, selon les explications données au chapitre 4.

La figure 5.3 représente quelques isomères, pour des systèmes comprenant au maximum 7 atomes d'argon. Excepté $Na_2^+Ar_6$, tous ces systèmes sont de symétrie C_n. Pour cette première série de systèmes, on observe une tendance à maximiser le nombre de liaisons Na^+-Ar, puis le nombre de liaisons Ar-Ar. Ainsi, pour les agrégats $Na_2^+Ar_{P=2,3,4,5}$, tous les atomes d'argon sont du même côté de la molécule.

Pour illustrer mes propos, j'ai calculé la densité de charge $\rho(z)$, selon l'axe moléculaire z du Na_2^+ :

$$\rho(z) = \int \mathrm{dxdy} \left| \Psi_{\mathrm{el}}^{\mathrm{k}}(\mathbf{r}) \right|^2 \tag{5.1}$$

pour les systèmes $Na_2^+Ar_{P=3,4,5}$. La figure 5.2 indique que la densité de charge est maximum entre les noyaux de la molécule. Mais ses extrémités présentent une légère dissymétrie résultant de l'agrégation des argon sur l'un des deux noyaux. La géométrie en forme de *toupie* de ces systèmes occasionne une élongation de la distance d'équilibre du Na_2^+, qui est maximum (d_{equ}=6.84 ua) pour $Na_2^+Ar_5$(voir les figures 5.3 et 5.7).

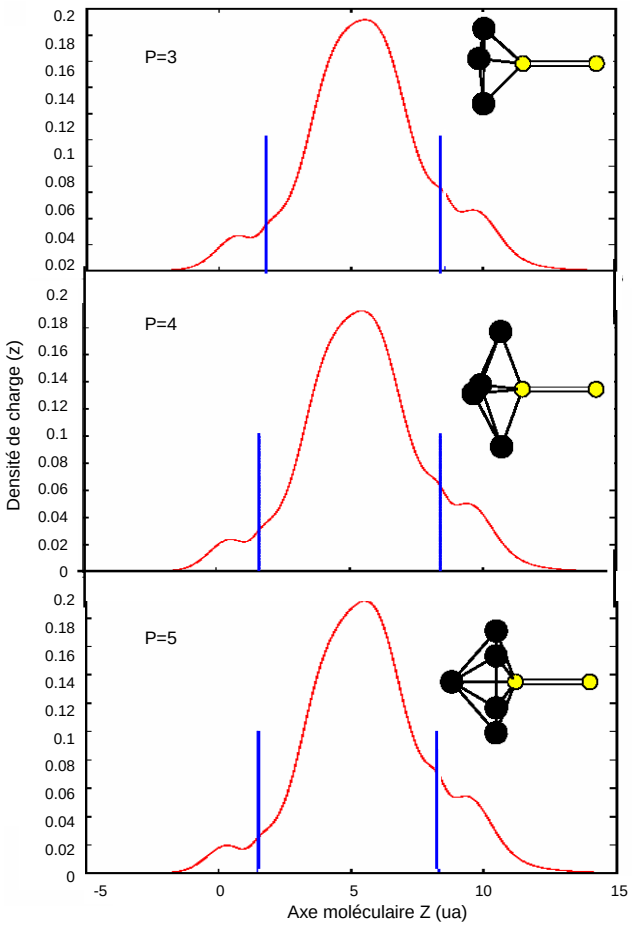


FIG. 5.2 – *Densité de charge selon l'axe moléculaire du Na_2^+, pour des systèmes de symétrie C_n : $Na_2^+Ar_{3,4,5}$.*

Le cas particulier de $Na_2^+Ar_6$ est extrêmement intéressant, car il présente plusieurs isomères très proches en énergie (voir la figure 5.3). Notamment pour l'isomère C_5 dont la géométrie correspond exactement à la moitié de $Na_2^+Ar_{12}$, si on lui retire l'une des 2 couronnes constituées de 6 argons et situées aux extrémités du Na_2^+. La différence d'énergie entre cet isomère et les isomères d'équilibre n'est que de 32 cm^{-1}, soit moins que les énergies de vibration de Na_2^+ (120 cm^{-1}) et de Ar_2 (65

cm^{-1}). Pour ce système à nombre pair d'argon, il existe un minimum d'énergie pour les symétries D_{3h} et D_{3d}. Le passage de l'une à l'autre correspond à une rotation de $\pi/3$ de l'une des couronnes (formées de 3 atomes) par rapport à l'autre. Nous n'avons pas étudié la hauteur de la barrière énergétique entre ces deux isomères. Cependant, compte tenu de l'énergie d'interaction entre 2 atomes d'argon situés sur les couronnes de part et d'autre de Na_2^+ (de quelques cm^{-1}), il est tout à fait possible que la rotation soit libre et les deux isomères confondus. On peut noter que l'isomérisation de ce type d'agrégat est probablement très sensible au choix du couple alcalin/gaz rare, de telle sorte que l'isomère C_5 pourrait être plus stable pour les couples tels que l'interaction RG-RG est plus forte et l'interaction Na_2^+-RG moins forte relativement. Malgré la précision de notre code, nous sommes incapables de différencier les isomères D_{3h} et D_{3d} du point de vue énergétique. Le système $Na_2^+Ar_6$ est à la limite du changement de symétrie $C_n \longrightarrow D_n$, pour les agrégats contenant un nombre d'argons pair.

En effet, lorsqu'on augmente un peu le nombre d'atomes d'argon ($8 \leq P \leq 18$), on obtient une seconde série de petits systèmes appartenant au même groupe de symétrie que le $Na_2^+Ar_6$ (voir figure 5.4). Les systèmes ayant un nombre pair d'argon P=6,8,10,12,14,16 ont tendance à se symétriser, contrairement à ceux de la première série (P=1,2,3,4,5) en ajoutant aux extrémités de l'agrégat deux atomes d'argon parfaitement alignés avec Na_2^+. On observe une légère élongation de la distance d'équilibre du Na_2^+ pour les systèmes $Na_2^+Ar_{P=10,12}$, due à la présence de ces 2 argon alignés qui attirent les deux noyaux de Na_2^+, tout en repoussant le nuage électronique au centre de la molécule. Ce phénomène s'accompagne d'une agrégation des argon, en forme de couronne, autour de chaque sodium. Nous verrons par la suite, que ces deux argons alignés et ces 2 couronnes ont un rôle déterminant sur le temps de dissociation de Na_2^+, notamment lorsque l'on ajoute une troisième couronne dans le plan médian, comme c'est le cas pour les systèmes $Na_2^+Ar_{14,16,18}$. Pour les systèmes P=8,10,12 la différence d'énergie entre les isomères D_{2h} et D_{nd} est très faible. Il est tout à fait possible comme pour P=6 que la barrière énergétique entre les 2 isomères soit tellement faible que la rotation soit possible et que ces couronnes tournent quasi librement l'une par rapport à l'autre.

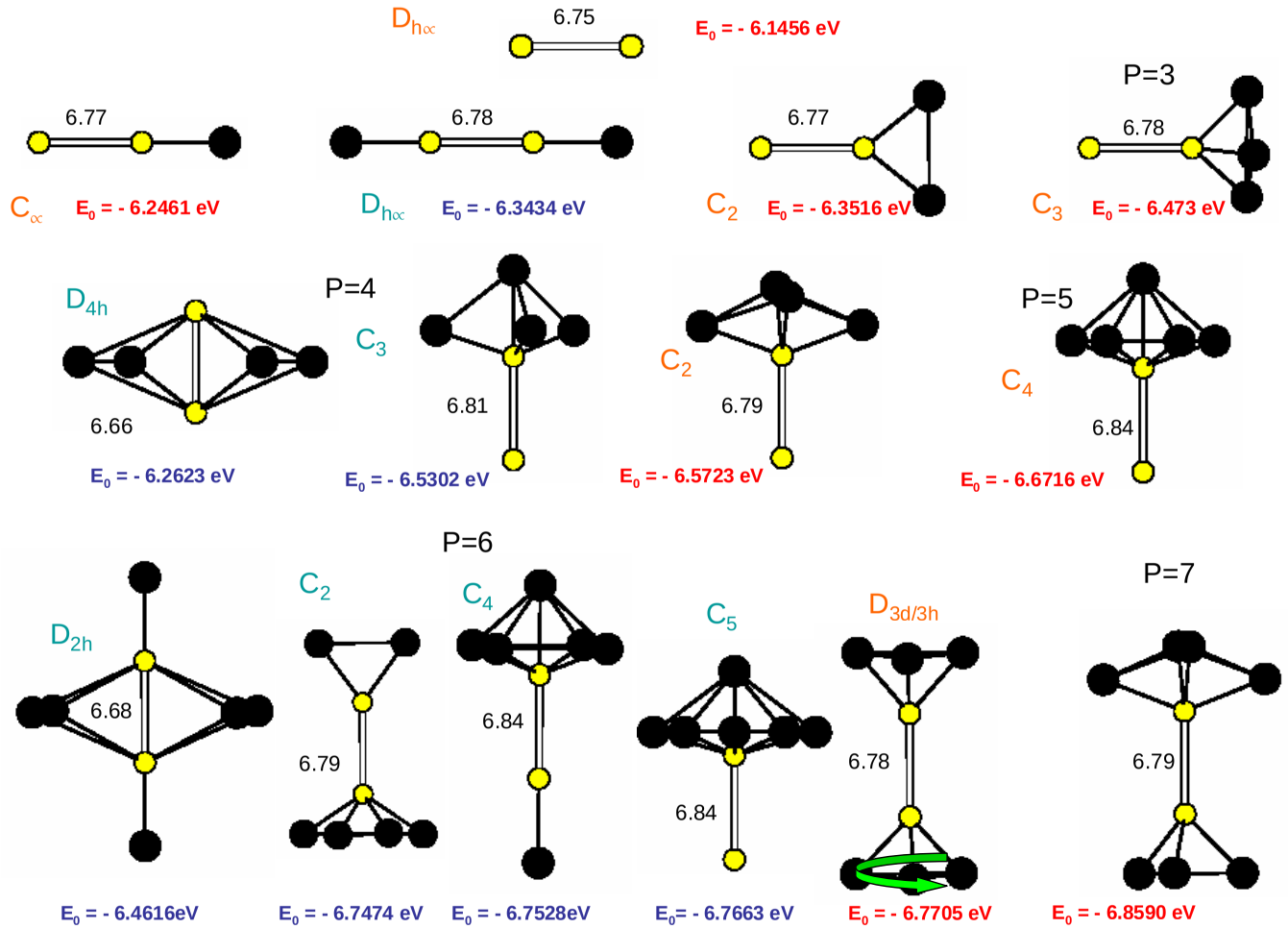


FIG. 5.3 – *Première série de petits systèmes* $Na_2^+ Ar_P$ $(1 \leq P \leq 7)$ *: structure, symétrie, distance d'équilibre du* Na_2^+ *et énergie* E_0 *d'équilibre.*

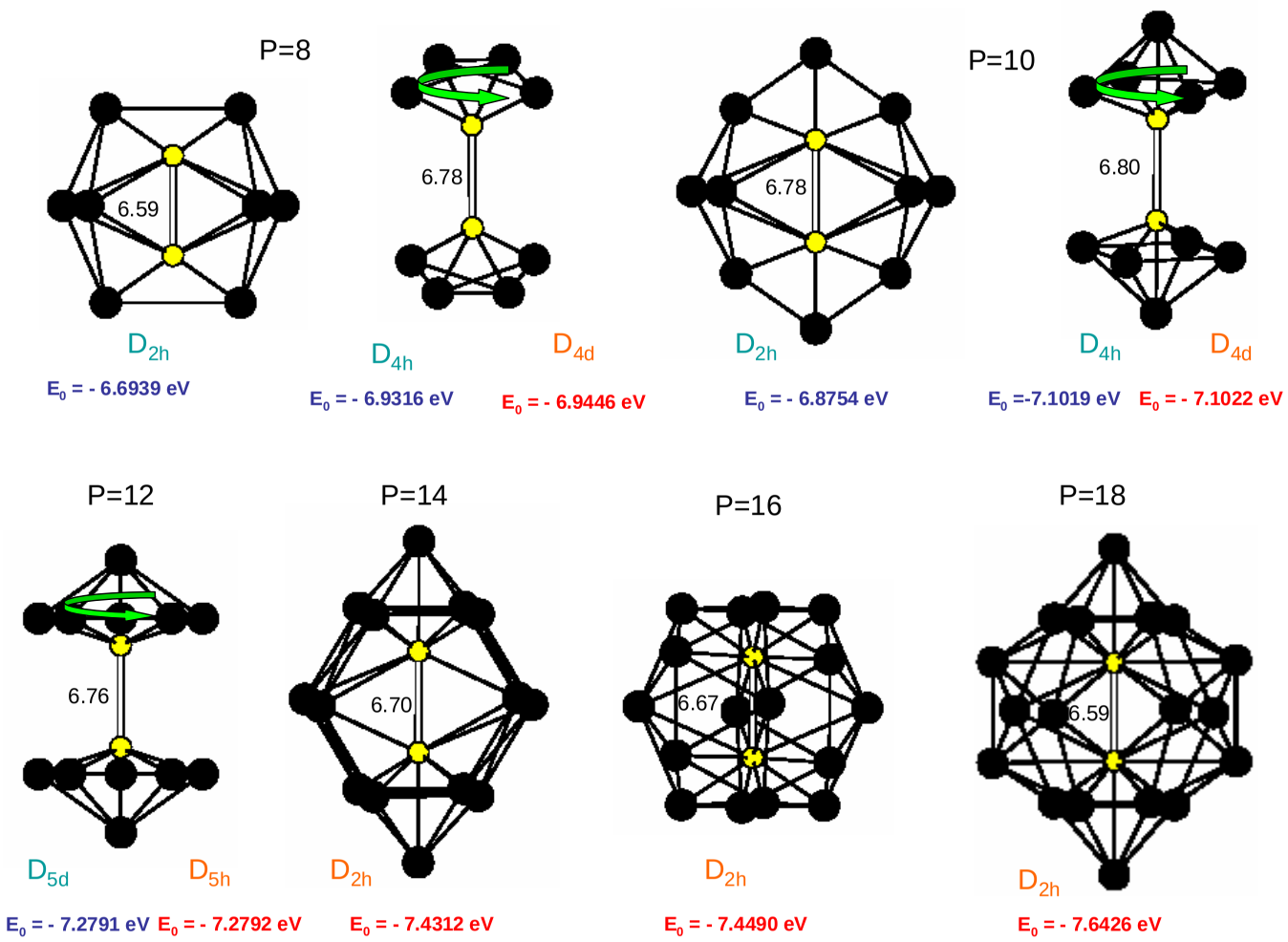


FIG. 5.4 – *Seconde série de petits systèmes* $Na_2^+ Ar_P$ $(8 \leq P \leq 18)$ *: structure, symétrie, distance d'équilibre du* Na_2^+ *et énergie* E_0 *d'équilibre.*

Gros systèmes

Je qualifie de *gros systèmes* ceux qui *comportent plus de 18 atomes d'argon.* Dans le but de faciliter l'optimisation de la structure d'équilibre de ces systèmes, je suis partie du site doublement substitutionnel de piégeage de Na_2 , obtenu par un calcul en DFT de B. Gervais [20] et [21]. Ce calcul indique que le dimère est placé au centre d'une matrice CFC d'argon de symétrie D_{2h}. Le dimère appartient à une rangée dense du cristal, dans laquelle on a ôté deux atomes d'argon. J'ai remplacé le Na_2 par le Na_2^+ à sa distance d'équilibre (d_{equ} = 6.75ua) et j'ai ensuite relaxé ces systèmes pour différentes tailles de matrice. J'ai ainsi obtenu une première série de systèmes de symétrie D_{2h} (cas (b) de la figure 5.5) dont la distance d'équilibre était dans certains cas, supérieure à celle de Na_2^+ libre. Prenons l'exemple de $Na_2^+Ar_{998}$, la distance d'équilibre obtenue était de 6.90 ua comparée à 6.75 ua en libre. En effectuant deux à trois recuits (T=15K), j'ai obtenu selon les cas, une deuxième série de systèmes plus stables et de symétrie différente : D_{4h} (cas (c) de la figure 5.5). Dans cette configuration, le Na_2^+ est décentré de la matrice du fait de la présence d'une lacune d'argon. Dans cette configuration, le Na_2^+ n'appartient plus à une rangée dense de la matrice. Ces derniers résultats, nous indiquent que le site de piégeage de Na_2^+ est bien différent de celui de Na_2. Nous avons donc relaxé de nouveau le système, en plaçant le Na_2^+ à la place d'un seul atome d'argon, au centre de la matrice. Après quelques recuits, j'ai eu confirmation que ce nouveau site était bien plus favorable (cas (d) de la figure 5.5) que les précédents. Ce site de symétrie D_{4h}, conduit à un important rétrécissement de la distance d'équilibre du Na_2^+ (voir le tableau 5.1), qui sera constante à partir de 134 atomes (d_{equ}=6.53 ua).

En regardant de plus près la structure CFC de la matrice d'argon (cas (a) de la figure 5.5), on se rend compte qu'en ôtant le trimère d'argon appartenant à la rangée D_{4h} (les trois atomes cerclés de rouge), on peut facilement y insérer l'isomère linéaire de $Na_2^+Ar_2$ de symétrie $D_{h\infty}$. En effet pour ce système, j'ai trouvé une distance d'équilibre entre argons de l'ordre de 18 ua, comparable à la distance de $2a_0$ = 19.6 ua correspondant à la longueur de la chaîne d'atomes cerclés de rouge dans la figure 5.5, pour le cas a. Cet argument stérique est une indication claire que le site de piégeage du Na_2^+ est purement substitutionnel.

Afin de s'assurer de la stabilité de notre site de piégeage, j'ai calculé l'énergie d'insertion pour chacun de ces systèmes. Cette énergie n'a de signification physique que pour les plus gros d'entre eux (78 $\leq$P$\leq$ 958), qui peuvent se comparer à des matrices infinies. Pour une configuration donnée, nous définissons celle-ci comme [20] $E_{ins} = E_f - E_i$ où E_i est l'énergie de l'arrangement initial, constitué de Na_2^+ libre et de la matrice d'argon pour laquelle q atomes ont été ôtés pour former la cavité. On a donc $E_i = E_{Ar_{M-q}} + E_{Na_2^+}$. En première approximation, on peut considérer que lorsque $M \longrightarrow +\infty$ (cas d'une matrice infinie), $E_{Ar_{M-q}} \cong E_{Ar_M} - qE_{coh}$ où $E_{coh} = E_{Ar_M}/M$ est l'énergie de cohésion par atome d'argon. Pour le plus gros d'entre eux, l'énergie de cohésion est de -88 meV, contre -83 meV pour un système infini. L'arrangement final correspond au système $Na_2^+Ar_{P=M-q}$ relaxé et dont l'énergie est $E_f = E_{Na_2^+Ar_{M-q}}$. On ajoute une correction tenant compte de l'énergie due à la polarisation de la matrice, si cette dernière est considérée comme infinie. L'énergie potentielle entre une charge ponctuelle et un atome d'argon se trouvant à une distance R relativement élevée de cette charge, est $-\alpha_{Ar}/2R^4$. Ainsi la contribution d'une matrice infinie, est prise en compte à travers les atomes se trouvant au delà d'un rayon R_{max} (rayon maximum de la matrice Ar_M relaxée). Ceci correspond à une correction en énergie de $E_{cor} = -8\alpha_{Ar}\pi/a_0^3R_{max}$, avec α_{Ar} = 11.08 ua la polarisabilité de l'argon et a_0 = 9.89 ua, le paramètre de maille de la matrice d'argon. Ainsi l'énergie d'insertion s'écrit comme :

$$E_{ins} = E_{Na_2^+Ar_{M-q}} - E_{Ar_M} + qE_{coh} - E_{Na_2^+} + E_{cor} \tag{5.2}$$

J'ai représenté dans la figure 5.6 cette énergie d'insertion en fonction du nombre P d'argon de la matrice et pour les deux sites de piégeage D_{2h} et D_{4h} que nous avons identifiés. Cette figure confirme

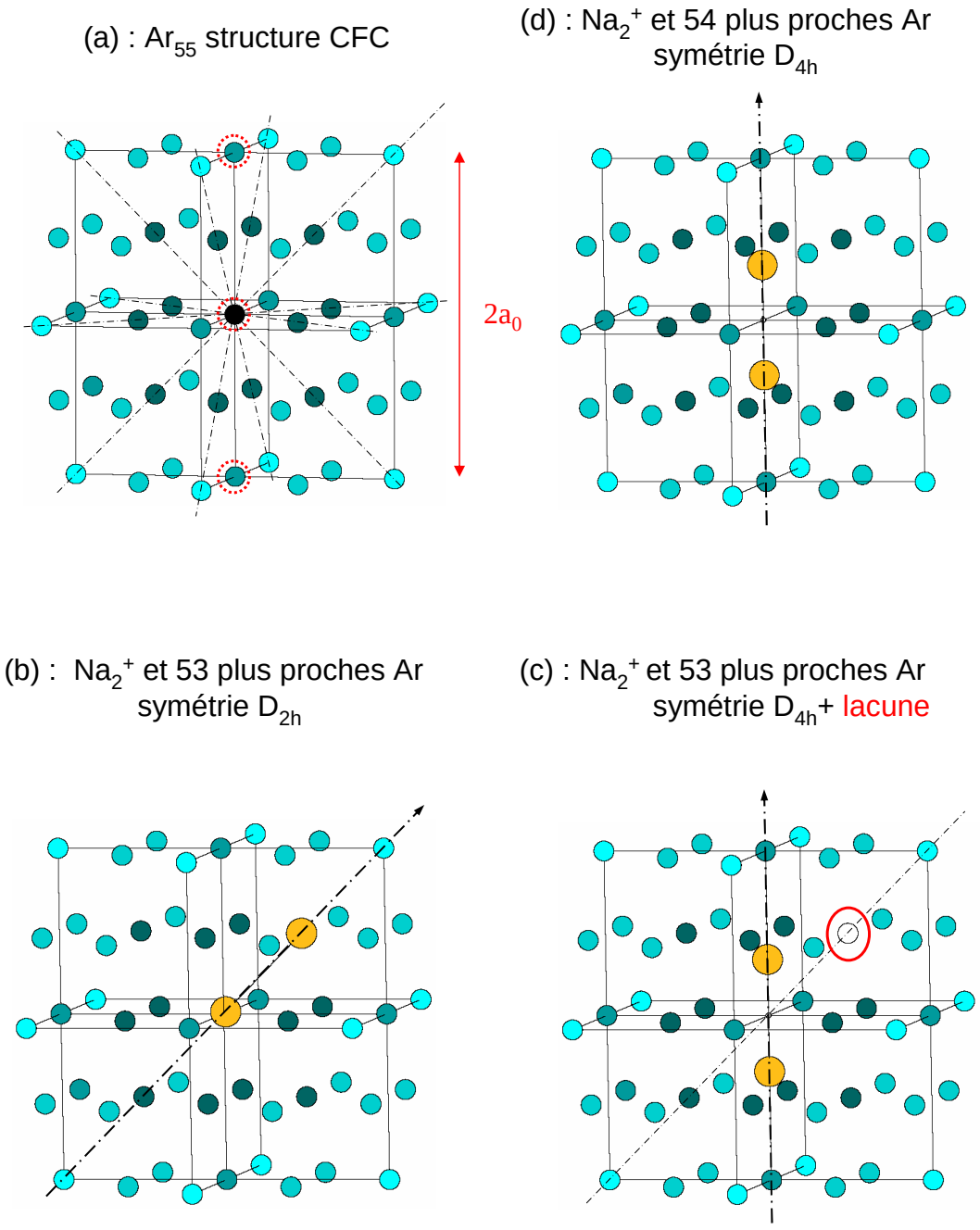


FIG. 5.5 – *Différents sites de piégeage possibles du Na_2^+ piégé dans une matrice d'argon : (a) Structure des 55 atomes d'argon situés au centre d'une matrice CFC dont les rangées denses sont symbolisées par des lignes discontinues. (b) Premier site de piégeage D_{2h} : Na_2^+ avec ses 53 plus proches voisins d'argon. (c) Site intermédiaire de piégeage D_{4h} décentré : Na_2^+ avec ses 53 plus proches voisins d'argon + 1 lacune. (d) Site final D_{4h} : Na_2^+ avec ses 54 plus proches voisins d'argon.*

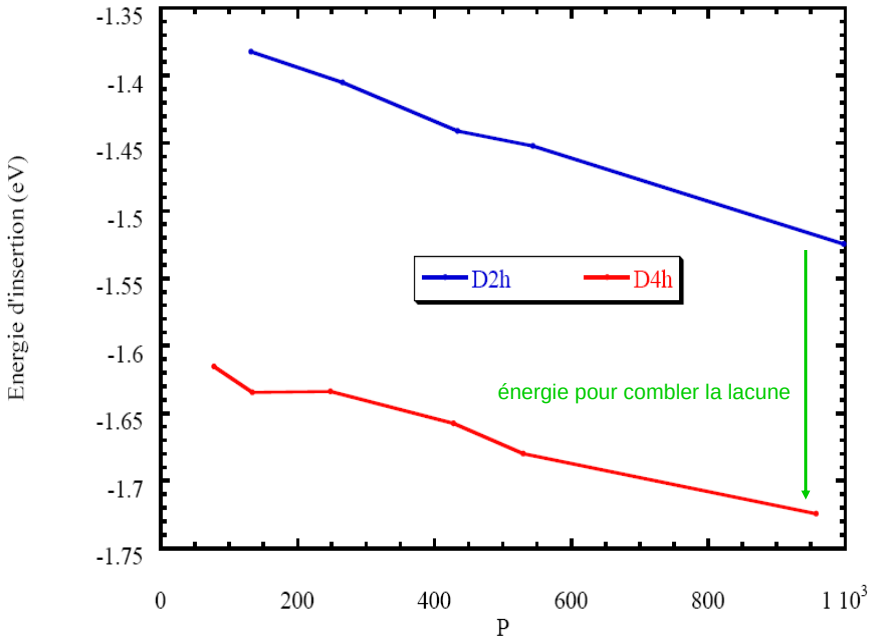


FIG. 5.6 – *Réprésentation en fonction du nombre P d'argons, de l'énergie d'insertion de Na_2^+, piégé dans des matrices de symétrie D_{2h} et D_{4h}. Ces énergies d'insertion ont été calculées en tenant compte des effets de polarisation des matrices infinies.*

que la géométrie la plus favorable est bien la symétrie D_{4h}, pour laquelle l'énergie d'insertion est d'environ 120 meV plus basse que pour la symétrie D_{2h}. Cette différence d'énergie est comparable à l'énergie nécessaire (-88 meV), pour combler la lacune présente dans la symétrie D_{2h}. De plus, on constate que plus la matrice est grande plus il lui sera facile d'accueillir Na_2^+, contrairement aux plus petits systèmes (P=78) qui nécessitent un réarrangement bien plus important de la matrice.

Energie et effet de cage

Pour mettre en évidence le rôle joué par la taille de la matrice, j'ai déterminé pour chacun des systèmes relaxés quelques propriétés statiques : la symétrie, la distance d'équilibre de Na_2^+, l'énergie d'équilibre E_0 mais aussi les énergies d'excitation T_1 et T_2, pour les deux premières transitions verticales $X^2\Sigma_g^+ \rightarrow A^2\Sigma_u^+$ et $X^2\Sigma_g^+ \rightarrow B^2\Pi_u$ de Na_2^+. Ces différentes caractéristiques sont regroupées sous forme d'un tableau récapitulatif 5.1, à la fin de cette section. Nous constatons qu'à partir d'un certain nombre d'atomes ($P \geq 14$) la matrice va exercer sur Na_2^+ un effet de cage plus ou moins important, réduisant ainsi sa distance d'équilibre. Ce phénomène de pression exercé par la matrice a déjà été observé expérimentalement et numériquement, pour différents dimères (I_2 et Cl_2) en matrice de gaz rares, par les groupes de Apkarian et Gerber [7, 9, 8, 102, 10, 11, 12]. Pour mieux se rendre compte de cet effet, j'ai tracé pour toutes les structures relaxées la distance d'équilibre d_{equ} de Na_2^+ ainsi que l'énergie de cohésion E_P, en fonction de la grandeur $P^{\frac{1}{3}}$, proportionnelle au rayon de la matrice. Les

résultats sont représentés sur la figure 5.7. Nous définissons l'énergie E_P de la manière suivante :

$$E_P = \frac{E_{Na_2^+ Ar_P} - E_{Na_2^+}}{P} \tag{5.3}$$

où $E_{Na_2^+ Ar_P}$ et $E_{Na_2^+}$ désignent les énergies d'équilibre de $Na_2^+Ar_P$ et Na_2^+. En combinant les résultats du tableau et ceux de cette figure, on peut distinguer trois types de systèmes :

- les **petits systèmes** ($1 \leq P \leq 12$) qui présentent une *abondance d'isomères relativement proches en énergie* (ex : P=4 ΔE_0 = +310,+42 meV et P=6 $\Delta E_0 < 10$ meV) correspondent à la zone bleue de la figure 5.7. Leurs géométries d'équilibre (C_n ou $D_{nd/nh}$ si n≥4) révèlent une *légère élongation de la distance d'équilibre* d_{equ} du Na_2^+ (jusqu'à 0.9 ua pour P=5). L'énergie E_P par atome d'argon est minimale pour $Na_2^+Ar_2$ et vaut -110 meV. Son évolution en fonction du nombre P d'argons est linéaire pour 3≤P≤12. Pour ces systèmes, on gagne environ 1 meV par atome d'argon supplémentaire.

- les **systèmes intermédiaires** auxquels nous nous sommes intéressés ($14 \leq P \leq 78$) présentent tous, exceptés $Na_2^+Ar_{P=14,16,18}$, *un site de piégeage de symétrie D_{4h}*, tout comme les gros systèmes. Cependant, *l'effet de cage de ces systèmes est proportionnel à la taille de l'agrégat d'argon*, comme l'indique la figure 5.7. Ils présentent une *légère diminution de la distance d'équilibre de Na_2^+*, qui va de 0.05 ua pour $Na_2^+Ar_{14}$, à 0.19 ua pour $Na_2^+Ar_{78}$. Ces systèmes intermédiaires appartiennent à la zone jaune de la figure 5.7. Le raccourcissement de la liaison intervient lorsque l'on place des atomes médians entre les couronnes d'argon entourant chaque atome de Na_2^+. L'évolution de la distance d'équilibre et de l'énergie E_P par argon, indique que leur taille est insuffisante pour représenter correctement les effets d'une matrice infinie. Pour ces systèmes, l'énergie par atome d'argon tend à se rapprocher de l'énergie de cohésion. Elle passe de -85 meV pour le plus petit (P=14), à -74 meV pour le plus gros (P=78), de cette série. Ainsi, on gagne encore moins d'énergie par atome d'argon supplémentaire que pour les plus petits.

- les **gros systèmes** (134 ≤P≤ 958) présentent tous *un site de piégeage de symétrie D_{4h}* mais contrairement aux systèmes intermédiaires, *l'effet de cage est constant et indépendant de la taille du système*. En effet, à partir d'une taille critique (P=134) la pression exercée par la matrice sur le Na_2^+ devient presque constante, conduisant à une distance d'équilibre de 6.53 ua pour ce dernier (correspondant à la zone orangée de la figure 5.7). Pour les plus petits de ces systèmes, l'énergie E_P est légèrement supérieure (de 6 meV) à l'énergie de cohésion d'une matrice infinie. Mais pour le plus gros d'entre eux $Na_2^+Ar_{958}$, cette énergie vaut environ -81 meV, ce qui nous permet de la comparer à celle d'une matrice infinie (-83.8 meV).

Nous allons voir dans la section suivante que ces résultats sont corrélés aux propriétés spectrales d'absorption de $Na_2^+Ar_P$.

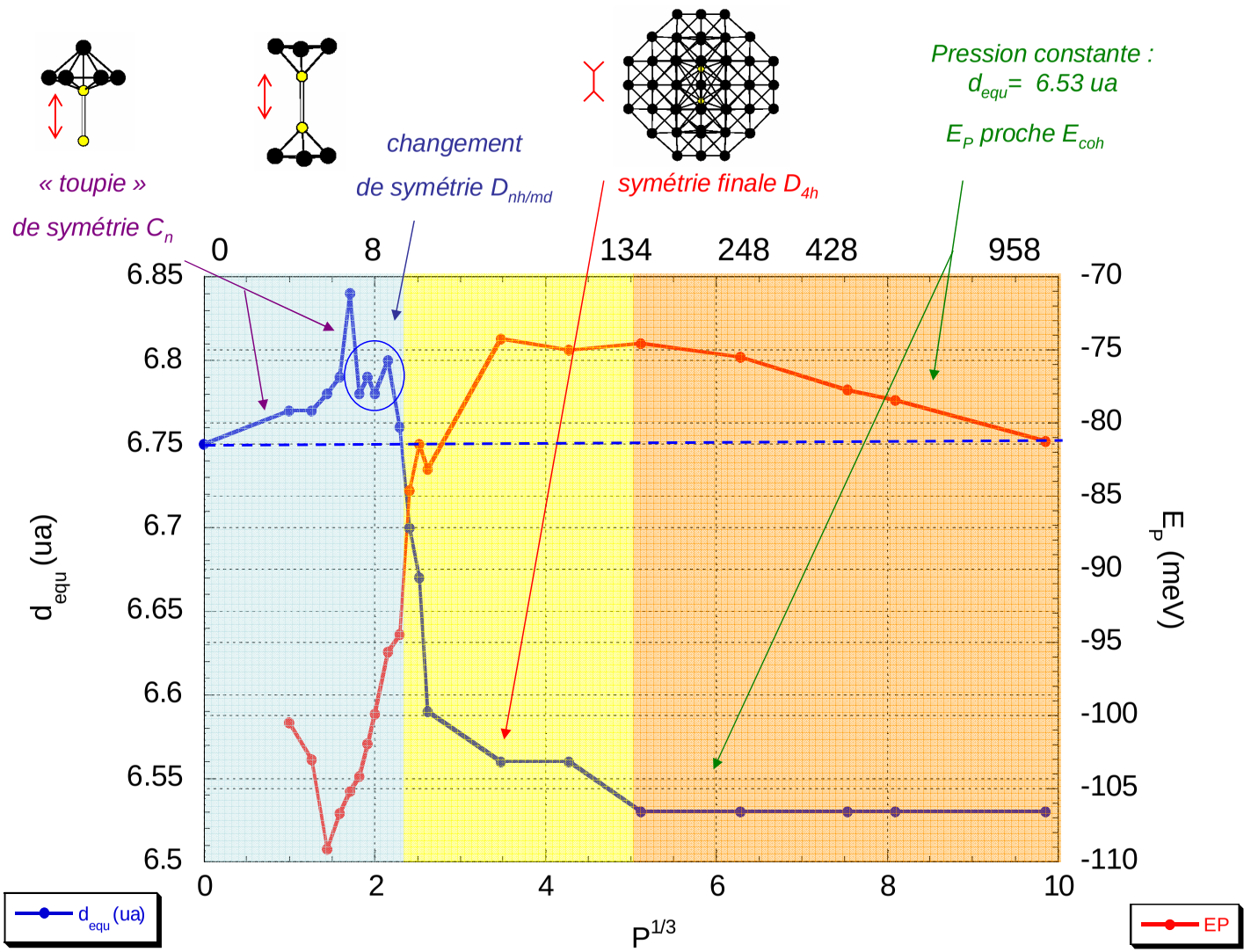


FIG. 5.7 – *Energie E_P par atome d'argon et distance d'équilibre d_{equ} des systèmes $Na_2^+Ar_P$ en fonction de la grandeur $P^{\frac{1}{3}}$ proportionnelle au rayon de matrice (échelle du bas) ou du nombre P d'atomes (échelle du haut). La ligne discontinue représente la distance d'équilibre du Na_2^+ libre.*

5.2.2 Propriétés spectrales d'absorption

En effet, une analyse fine de l'évolution des énergies d'absorption T_1 ($X^2\Sigma_g^+ \rightarrow A^2\Sigma_u^+$) et T_2 ($X^2\Sigma_g^+ \rightarrow B^2\Pi_u$), en fonction de la taille de la matrice, corrobore les résultats précédents. Nous identifions les énergies de transitions associées à ces transitions verticales en calculant les moments dipolaires de transition :

$$D_i = \left\langle \Psi_{\text{el}}^X \middle| d_i \middle| \Psi_{\text{el}}^k \right\rangle \quad \text{avec i=X,Y,Z} \tag{5.4}$$

entre la fonction d'onde de l'état fondamental X et d'un état excité k. Pour la première transition ($X^2\Sigma_g^+ \rightarrow A^2\Sigma_u^+$), l'élément dipolaire D_Z est non nul (où Z est l'axe moléculaire du Na_2^+). Ainsi, connaissant les règles de sélection, on peut aisément identifier ces énergies de transition T_1 et T_2. En ce qui concerne la seconde transition verticale ($X^2\Sigma_g^+ \rightarrow B^2\Pi_u$), il convient de préciser qu'elle est dégénérée dans le cas libre. Or le site de piégeage étant de symétrie D_{4h}, la présence de la matrice ne permet pas de lever la dégénérescence de cette transition. Cependant, dès que l'on confère au système une certaine température, la symétrie est brisée et, par conséquent, la dégénérescence est levée. Pour les structures de symétrie moins élevée, j'ai retenu la moins énergétique des deux transitions (X→B et X→B').

La figure 5.8 montre que la présence d'un seul, d'une dizaine ou d'un millier d'atomes d'argon, va systématiquement décaler vers le bleu l'énergie T_1 de la première transition verticale, comparée à celle de Na_2^+ libre (T_1=2.34 eV). Sur cette figure, je n'ai représenté T_1 et T_2 que pour l'isomère le plus bas en énergie (voir le tableau 5.1). Pour les petits systèmes (P≤5) ce décalage ΔT_1 est de l'ordre de 100 meV (début de la zone bleue de la figure 5.8). Pour ces systèmes, il est remarquable que T_1 se décale vers le bleu alors que la liaison de Na_2^+ est plus longue que pour le dimère libre, ce qui, dans ce dernier cas, entraîne un décalage vers le rouge. Lorsque l'on augmente le nombre d'argons de 5 à 6, on observe un décalage ΔT_1 vers le bleu plus important. En effet, pour $Na_2^+Ar_6$, ce décalage augmente brusquement de plus de 300 meV. Ce changement de comportement s'explique par un changement de géométrie ($C_n \rightarrow D_n$) lorsque les atomes d'argon sont tous du même côté, le décalage est relativement faible. En revanche, dès que les argon se répartissent de manière équilibrée autour de Na_2^+, l'électron est confiné.

A partir des tailles intermédiaires (P≥14), l'ajoût d'argon, sous forme de couronnes médianes (atomes liant les couronnes aux extrémités) va atténuer le décalage dû à la présence de l'agrégat. En effet, on constate que pour ces systèmes, le décalage ΔT_1 vers le bleu s'atténue en fonction de la taille de l'agrégat (zone jaune de la figure 5.8), du fait de la polarisation de la matrice. Cet effet à longue portée augmente avec la taille des gros systèmes (zone orange de la figure 5.8), pour devenir quasi-constant, pour les systèmes de grande taille (P≥134). Pour la taille maximale à laquelle nous nous sommes intéressés, ce décalage ΔT_1 est de +450 meV. Pour la première transition, l'effet de la matrice est donc de décaler cette énergie T_1 de transition vers le bleu.

Pour la seconde transition ($X^2\Sigma_g^+ \rightarrow B^2\Pi_u$), le comportement des systèmes petits et intermédiaires est inversé par rapport à celui de la première transition. Pour les plus petites tailles, l'énergie T_2 de transition est déplacée vers le rouge par rapport à celle de Na_2^+ libre, pour lequel T_2=3.13 eV (zone bleue de la figure 5.8). Ce décalage vers le rouge est cette fois-ci maximum pour $Na_2^+Ar_8$ (ΔT_2=-245 meV), dont les énergies de transition T_1 et T_2 sont comparables (T_1=2.86 eV et T_2=2.88 eV). Pour les systèmes P≤18, l'excitation du dipôle électronique induit dans le plan transverse à l'axe moléculaire de Na_2^+ n'est pas gênée. Dans ce cas, seul l'effet de polarisation va jouer un rôle sur l'énergie T_2 de transition. En revanche, la présence d'atomes médians augmente le confinement du nuage électronique. Cet effet à courte portée va progressivement atténuer ce décalage vers le rouge, au profit d'un décalage vers le bleu. A partir d'une taille critique de 18 argon, cette transition est de nouveau déplacée vers le

bleu (ΔT_2=+107 meV) à cause de la pression de plus en plus forte des atomes d'argon. Lorsque l'on dépasse la centaine d'argon, la valeur T_2 de l'énergie de transition est quasiment indépendante de la taille. J'évalue pour le plus gros de ces systèmes ($Na_2^+Ar_{958}$), cette différence en énergie ΔT_2 autour de + 70 meV. Cet effet de la matrice est 6 fois moins important que celui de la première transition. Ceci peut s'expliquer en comparant la raideur des états $A^2\Sigma_u^+$ et $B^2\Pi_u$ du Na_2^+ à courte distance intermoléculaire. J'ai effectué pour chaque transition, la différence entre les énergies de Na_2^+ calculées à sa distance d'équilibre (6.75 ua) et à celle trouvée en matrice (6.53 ua). J'ai trouvé des différences en énergies ΔT_1 et ΔT_2 qui valent respectivement 100 et 10 meV. Les résultats de ce calcul indiquent que la partie répulsive de l'état A (inférieure à la distance d'équilibre) est bien plus raide que celle de l'état B.

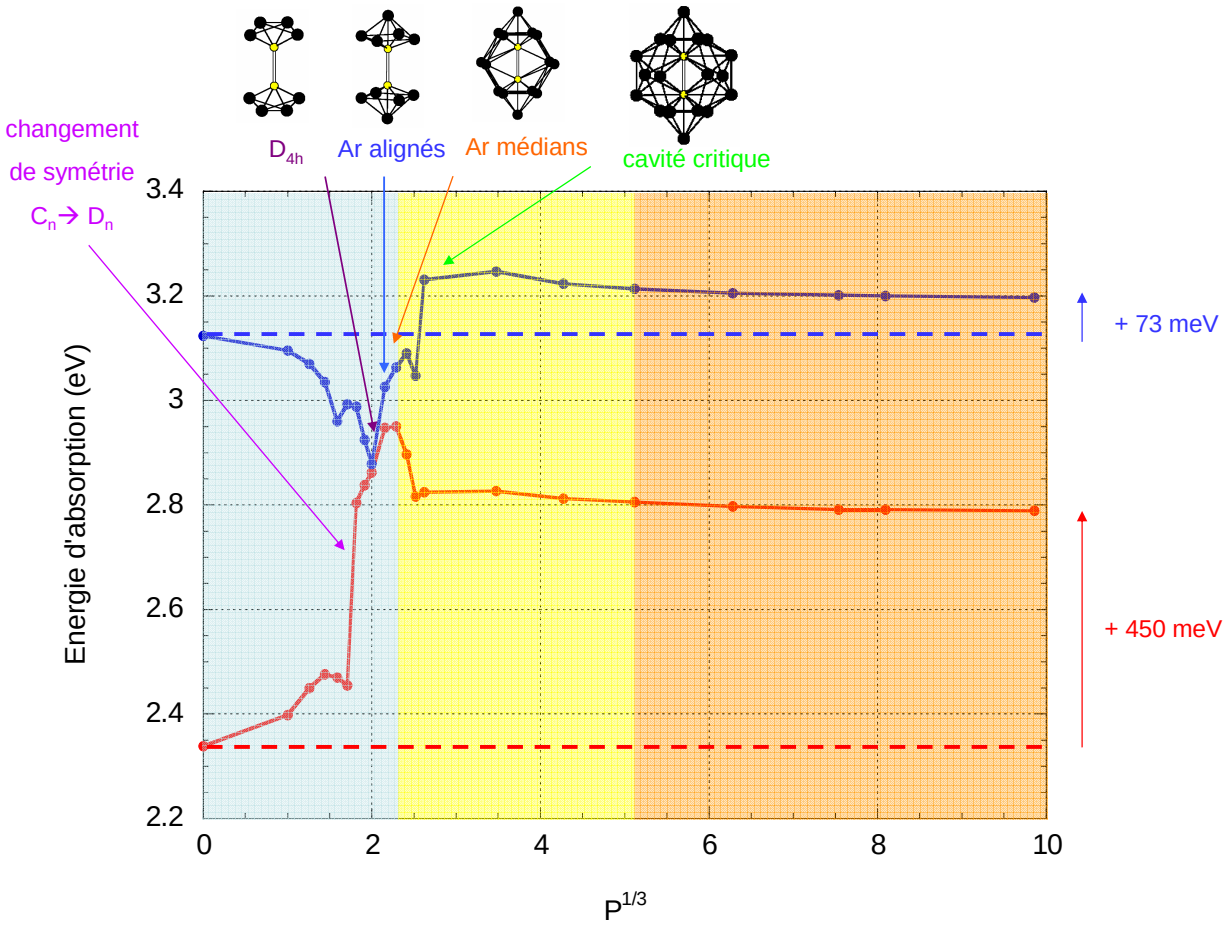


FIG. 5.8 – *Représentation pour l'isomère le plus stable des énergies de transition : T_1 (en rouge) et T_2 (en bleu) en fonction de $P^{\frac{1}{3}}$, grandeur proportionnelle au rayon de la matrice. Les lignes discontinues indiquent les valeurs pour Na_2^+ libre. Les trois zones colorées correspondent aux trois types de taille.*

En résumé, les décalages ΔT_1 et ΔT_2 sur les énergies d'absorption résultent de la compétition entre trois effets complémentaires dus à la présence de la matrice :

- un effet de raccourcissement de la distance moléculaire d'équilibre de Na_2^+,
- un effet à courte portée dû au confinement du nuage électronique, par les plus proches voisins, qui va décaler vers le bleu le pic d'énergie d'excitation de Na_2^+.
- un effet à longue portée due à la polarisabilité de la matrice, qui va décaler vers le rouge le pic d'énergie d'excitation de Na_2^+.

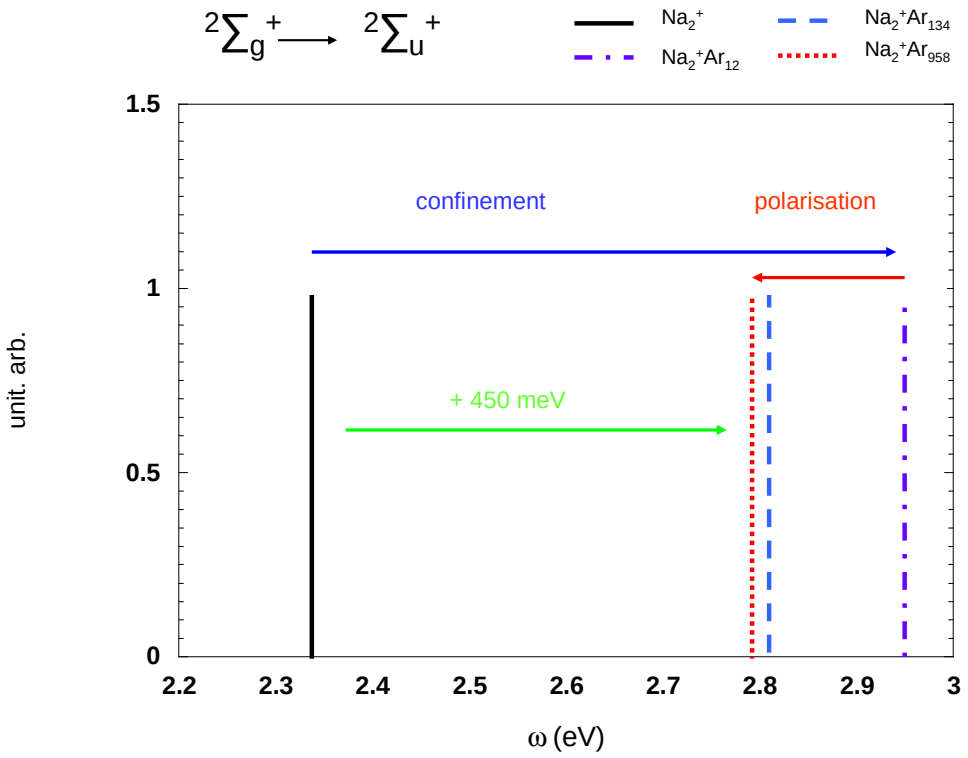


FIG. 5.9 – *Illustration des effets de confinement (courte portée) et de polarisation (longue portée) pour la première transition T_1 pour différentes tailles de système.*

La figure 5.9 illustre ces effets sur l'énergie de transition T_1, pour des matrices de 12, 134 et 958 argon. Plus la matrice est petite, plus le décalage vers le bleu est grand (supérieur à 500 meV). Ainsi pour les petits systèmes, l'effet de confinement du nuage électronique l'emporte sur l'effet de polarisation. Alors que pour les gros systèmes, ce décalage vers le bleu traduisant les effets à courte portée de la matrice va être corrigé par un déplacement vers le rouge dû aux effets à longue portée de la matrice polarisable. En effet, le pic d'excitation pour la plus grosse matrice (958 argon) est moins décalé vers le bleu que celui de la matrice de 134 atomes pour laquelle l'effet de polarisation est moins fort.

Remarques :
Nous verrons dans le chapitre 6 que la situation est complètement différente en ce qui concerne la première transition (X→A) de Na_2 en matrice [20, 21]. En effet, pour ce système les effets de confinement et de polarisation de la matrice se compensent quasiment. Ainsi la matrice modifie peu l'allure des PES pour les états X et A de Na_2.

Pour conclure cette étude sur les propriétés statiques de $Na_2^+Ar_P$, nous pouvons dire que la taille et la géométrie de la matrice influencent considérablement les propriétés spectrales de Na_2^+. Lorsqu'on extrapole nos résultats vers la limite d'une matrice infinie, nous obtenons des décalages vers le bleu pour T_1 et T_2, dont les valeurs sont respectivement de 450 et 70 meV. Etant donné que l'état $B^2\Pi_u$ est liant dans le cas libre, et que l'influence de la matrice induit un léger décalage, je n'ai pas jugé pertinent de discuter en détail les résultats de cette dynamique vibrationnelle. En effet, pour le cas libre, l'amplitude de vibration de Na_2^+ peut être grande (supérieure à 10 ua) sans qu'il y ait fragmentation de Na_2^+, alors que pour des grosses matrices ($P \geq 134$), un effet de cage réduit cette amplitude de vibration. De plus, la présence d'un croisement de niveau, entre cet état liant et l'état dissociatif $A^2\Sigma_u^+$ nécessiterait de faire un grand nombre de trajectoires, pour comprendre ce qui se passe réellement au delà de ce croisement. Pour ce premier travail, je me suis donc limitée à la première transition car elle conduit dans le cas libre à la dissociation du Na_2^+.

$Na_2^+Ar_P$	sym.	E_0(eV)	E_P(meV)	E_{ins}(eV)	d_{equ}(ua)	T_1(eV)	ΔT_1(meV)	T_2(eV)	ΔT_2(meV)
0	$D_{h\infty}$	-6.1456	-	-	6.75	2.34	-	3.13	-
1	C_∞	-6.2461	-101	-	6.77	2.40	+60	3.10	-29
2	$C_2/D_{h\infty}$	-6.3516/+120	-103	-	6.77	2.45	+111	3.07	-54
3	C_3	-6.4730	-110	-	6.78	2.48	+137	3.03	-89
4	C_2/C_3	-6.5723/+40	-107	-	6.79	2.47	+110	2.96	-170
5	C_4	-6.6716	-105	-	6.84	2.45	+116	2.99	-131
6	$D_{3d=3h}/C_5$	-6.7705/+4	-104	-	6.78	2.80	+466	2.99	-135
7		-6.8590	-102	-	6.79	2.84	+500	2.92	-199
8	D_{4d}/D_{4h}	-6.9446/+13	-100	-	6.78	2.86	+523	2.88	-245
10	D_{4d}/D_{4h}	-7.1022/+0.3	-96	-	6.80	2.95	+608	3.03	-98
12	D_{5h}/D_{5d}	-7.2792/+0.1	-94	-	6.76	2.95	+612	3.06	-61
14	D_{2h}	-7.4312	-85	-	6.70	2.90	+558	3.09	-34
16	D_{2h}	-7.4490	-81	-	6.67	2.82	+477	3.05	-77
18	D_{2h}	-7.6426	-83	-	6.59	2.82	+486	3.23	+107
42	D_{4h}	-9.2634	-74	-	6.56	2.83	+487	3.25	+123
78	D_{4h}	-11.9965	-75	-1.553	6.56	2.81	+473	3.22	+99
134	D_{4h}	-16.1359	-75	-1.568	6.53	2.81	+467	3.21	+90
248	D_{4h}	-24.8681	-75	-1.563	6.53	2.80	+458	3.21	+82
428	D_{4h}	-39.4267	-78	-1.583	6.53	2.79	+453	3.20	+77
530	D_{4h}	-47.7173	-78	-1.604	6.53	2.79	+452	3.20	+76
958	D_{4h}	-83.9794	-81	-1.645	6.53	2.79	+450	3.20	+73

TAB. 5.1 – *Tableau regroupant les propriétés statiques de $Na_2^+Ar_P$: les symétries d'équilibre des deux isomères les plus proches, l'énergie d'équilibre E_0 en eV et sa différence en énergie avec le second isomère en meV. Les énergies par atome de la matrice E_P ainsi que celle d'insertion E_{ins} du Na_2^+, sa distance d'équilibre d_{equ}, la valeur des énergies de transition T_1, T_2 et leur différence ΔT_1, ΔT_2 par rapport au cas libre.*

5.3 Dynamique associée à la première transition verticale (X⟶A)

5.3.1 Scénarios possibles

Maintenant que nous avons caractérisé les différents systèmes en fonction de leurs propriétés statiques, regardons comment évoluent leurs propriétés dynamiques. Pour le cas libre, cette première transition conduit à la dissociation (en moins de 200 fs) de Na_2^+ en Na(3s) et Na^+. La présence d'atomes périphériques de gaz rare peut conduire à différents scénarios [1, 2], selon la nature de l'espèce immergée et le nombre de degrés de liberté atomiques mis en jeu :

- une fragmentation partielle ou totale du système. Précédemment, Gerber [13] a démontré l'importance de la taille de l'agrégat hôte sur le temps de dissociation de HI piégé dans des petits agrégats de xénon ($1 \leq P \leq 12$). Il a également calculé la distribution angulaire du fragment d'hydrogène, pour la dissociation de HCl en matrice d'argon [14].

- une dissociation retardée de l'espèce immergée due à un effet de cage de la matrice, accompagnée d'un changement de site. Une étude sur la dynamique du dimère F_2 en argon [3, 4, 5] a permis d'observer un retard dans la dissociation de ce dimère, accompagné d'un changement de site pour l'un des deux atomes.

- une dissociation empêchée de l'espèce immergée due à un effet de cage de la matrice. L'exemple le plus marquant est celui de I_2, pour lequel Apkarian et Gerber ont démontré qu'un seul atome de gaz rare pouvait empêcher la dissociation du dimère [8, 102, 7]. Ces auteurs ont également observé cet effet de cage pour le dimère Cl_2 immergé dans une matrice de gaz rare [102].

- une dissociation empêchée accompagnée d'une désexcitation non radiative vers un autre état électronique (fondamental ou excité). Récemment Gerber *et al* [15] ont démontré l'importance des couplages non adiabatiques pour la dynamique de ClF@Ar, en prenant en compte une transition non adiabatique de l'état singulet vers l'état triplet. Ce retournement de spin ultra-rapide (environ 500 fs) permet d'empêcher la dissociation du ClF, par désexcitation vers l'état triplet qui est liant.

En effet, tout au long de la dynamique la matrice va, selon sa taille, modifier plus ou moins l'allure des PES. A titre d'exemple, j'ai calculé les deux PES X et A des systèmes Na_2^+ et $Na_2^+Ar_{P=1,530}$ en fonction de la distance moléculaire de Na_2^+. Pour ce calcul, j'ai maintenu les argon à leurs positions d'équilibre (figure 5.10). Cette vision simpliste des choses permet déjà avoir une idée du rôle joué par la matrice. Cette figure indique que les argon vont transformer cet état dissociatif en un état liant dont la distance d'équilibre du Na_2^+ est supérieure à celle de l'état fondamental. Mais cette vision statique à deux dimensions est trompeuse. En effet, pour Na_2^+Ar cette barrière de potentiel est fictive et ne résistera pas au cours du temps. Ce comportement est commun à la plupart des petits systèmes ($P \leq 16$). Cependant selon la taille du système, la dissociation est plus ou moins retardée. A partir de tailles intermédiaires ($P \geq 18$), les argon se comportent comme une cage élastique, dont la résistance augmente avec le nombre d'atomes d'argon. Cette rigidité due à la pression des argon extérieurs, de plus en plus nombreux va induire un fort couplage entre les mouvements de vibration de la cavité et de Na_2^+.

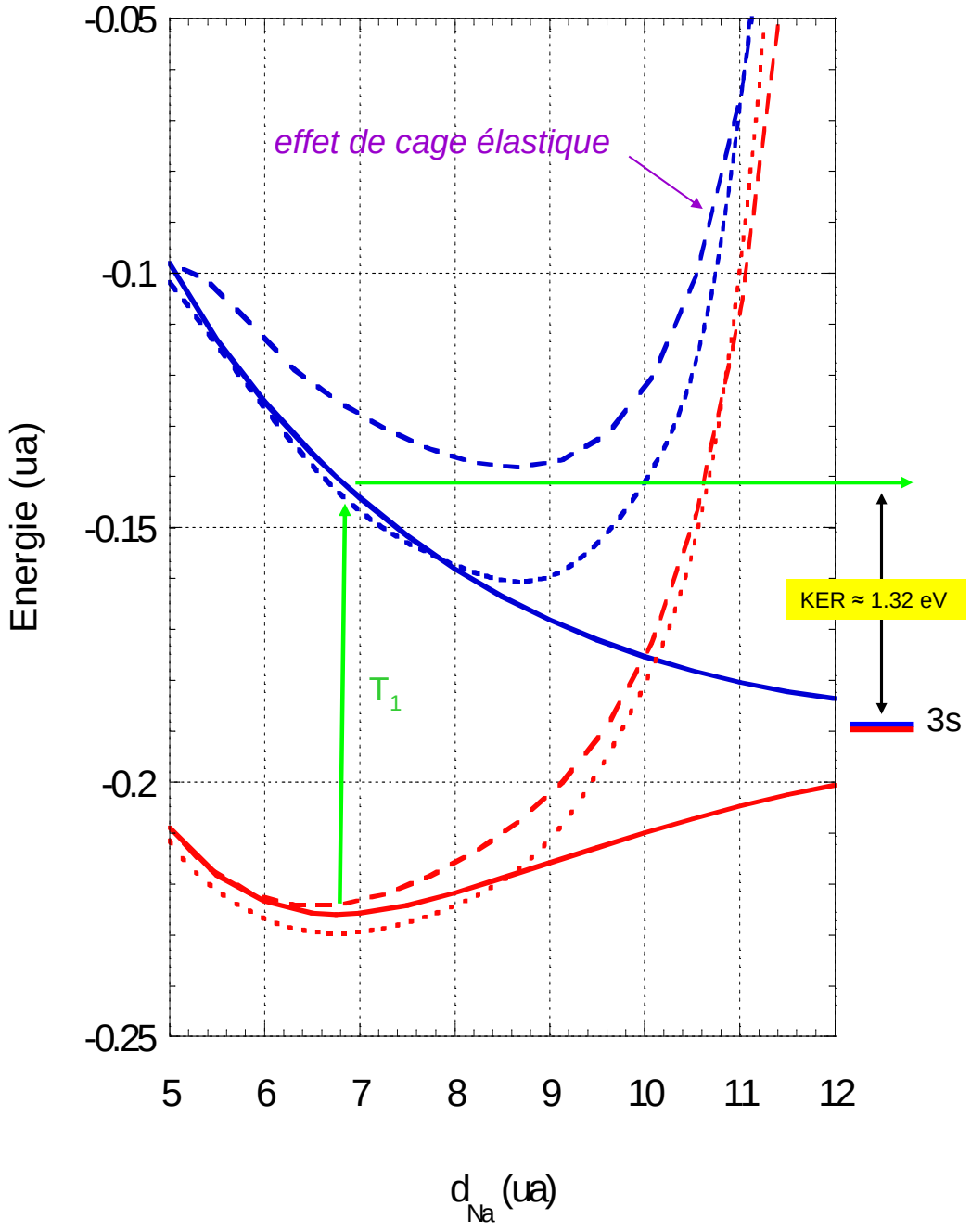


FIG. 5.10 – *Représentation des PES correspondant aux états $X^2\Sigma_g^+$ (en rouge) et $A^2\Sigma_u^+$ (en bleu), de Na_2^+ libre (continues), de Na_2^+Ar (pointillés) et de $Na_2^+Ar_{530}$ (tirets), en fonction de la distance intermoléculaire du Na_2^+. Ces PES ont été calculées en conservant les atomes d'argon à leur position d'équilibre. Les PES de $Na_2^+Ar_{530}$ ont été rehaussés de 1.53 eV, pour une comparaison plus facile à celles de Na_2^+ er Na_2^+Ar.*

L'analyse des résultats issus de cette dynamique en fonction de la taille de la matrice peut se résumer en trois comportements distincts, correspondant quasiment aux trois types de tailles mentionnés précédemment :

1. le régime purement dissociatif : 1 $\leq$P$\leq$ 16
2. le régime évaporatif : 18 $\leq$P$\leq$ 78
3. le régime absorbant : 134 $\leq$P$\leq$ 958

5.3.2 Régime dissociatif : 1 $\leq$P$\leq$ 16

Bilan réactionnel

De nombreux travaux de recherche [8, 7, 1, 10, 9, 11, 12] de Schwentner, Apkarian et Gerber ont porté sur la dynamique de photo-excitation de I_2 dans des matrices de gaz rares (Ar, Kr). Tout comme Na_2^+, la première transition verticale X$\longrightarrow$A de I_2 libre conduit à une dissociation de la molécule. Ces auteurs ont montré qu'un seul argon était suffisant à empêcher la dissociation du dimère. Dans ce système, l'énergie T_1 d'excitation est comparable à l'énergie déposée (2.40 eV) dans le cas du Na_2^+Ar et elle va être absorbée par l'atome d'argon. Ce transfert d'énergie cinétique entre le dimère et l'argon est d'autant plus efficace que la masse de l'iode est plus grande que celle de l'argon. De plus, l'état A de I_2 libre n'est pas dissociatif. La dissociation de la molécule libre s'explique par le fait que l'on est sur la partie répulsive de cet état, correspondant à un KER (énergie cinétique des fragments) de 550 meV [9]. A l'inverse de I_2Ar_P, nous verrons que la dissociation de $Na_2^+Ar_P$ est inévitable pour tous les systèmes de petite taille (P$\leq$ 16) car le nombre d'argon environnant, ainsi que leur disposition autour du Na_2^+, ne permettent pas de le piéger efficacement. Cependant, pour les plus gros d'entre eux, la dissociation va être retardée. Nous obtenons par ailleurs différents produits en fonction de la géométrie de départ. Tous les systèmes de symétrie C_n vont se fragmenter en Na+, Na(3s) et P Ar, alors qu'en ajoutant successivement des couronnes d'argon (augmentant la cohésion de l'agrégat d'argon), quelques agrégats peuvent subsister après la dissociation du Na_2^+ intervenant au-delà de la picoseconde.

Dans le cas libre, la fragmentation conduit à la formation d'un atome dans son état fondamental Na(3s) et d'un ion Na^+. Notre code permet le suivi en temps de cet atome et le calcul de la densité de charge $\rho(z)$, où z est l'axe intermoléculaire du Na_2^+. A titre d'exemple, j'ai représenté les densités de charge de $Na_2^+Ar_6$ excité, en modifiant les conditions initiales (voir figure 5.11). Ces densités de charge ont été calculées à différents instants de la dynamique (initial, localisation de la charge et final au bout de 5 picosecondes). Ainsi, deux simulations réalisées avec des conditions initiales différentes (T=0K et T=15K) donnent une localisation de l'électron sur l'un ou l'autre des noyaux du Na_2^+. La géométrie de départ à 15K a été obtenue à partir d'une dynamique sur l'état fondamental X de $Na_2^+Ar_6$, pendant 2 picosecondes après avoir échantillonné l'énergie cinétique du système correspondant à une température de 15K. Pour la simulation à T=0K, la fonction d'onde initialement symétrique ne devrait pas se localiser. C'est la pollution numérique qui fait cette localisation (voir chapitre 4). Dans ce cas, l'électron est localisé à 95% sur l'un des noyaux, au bout de 875 femtosecondes de dynamique. Mais cet effet numérique ne domine par le phénomène physique. En effet, la simulation à 15K, localise également l'électron, mais beaucoup plus rapidement (100 femtosecondes). Cette différence s'explique simplement par le fait que la température va dissymétriser le système dès le départ. Les structures de départ (à 0K et 15K) sur la figure 5.11 montrent l'influence de la température sur la géométrie de départ du système. Dans le système à 15K, c'est la brisure de sysmétrie due à l'agitation thermique (mouvement des argons) qui mélange les états u ($A^2\Sigma_u^+$) et g ($X^2\Sigma_g^+$) et permet ainsi la localisation. Lorsque la densité électronique est à 95% localisée sur l'un des noyaux du Na_2^+, nous considérons que

la dissociation est effective. Ainsi, je suis capable de donner qualitativement le temps de dissociation de chacun de ces petits systèmes.

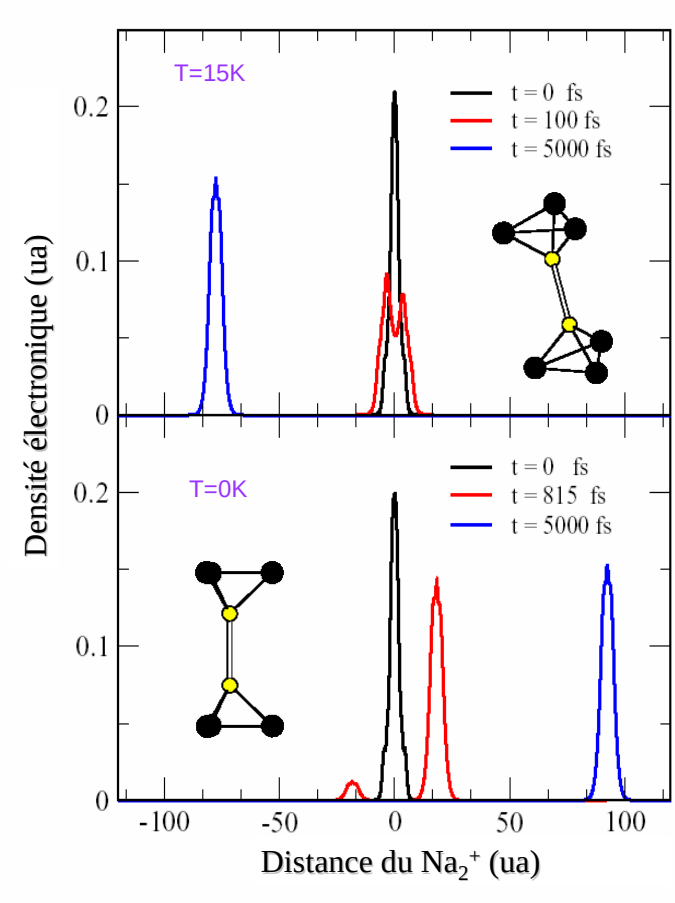


FIG. 5.11 – *Densités de charge ρ(z) pour ces deux configurations (à T=0K et T=15K) de* $Na_2^+Ar_6$. *Ces densités ont été calculées en début de dynamique (courbes en noir), au moment où l'électron se localise (courbes en rouge) et au bout de 5 picosecondes de dynamique (courbes en bleu). Les structures correspondent aux deux géométries de départ de* $Na_2^+Ar_6$.

Je vais maintenant discuter plus en détail le processus de fragmentation du système, en lui même. Dans le cas de $Na_2^+Ar_P$ ($1 \leq P \leq 16$), je retrouve un comportement similaire à celui observé par le groupe de Gerber *et al* [13] sur la dynamique de photodissociation de HI piégé dans des petits agrégats de xénon ($P \leq 12$). Les résultats de ces calculs ont souligné l'importance de la taille de l'agrégat de gaz rare ($P<5$ ou $P \geq 5$), sur le temps de dissociation du dimère. Pour $Na_2^+Ar_P$, nous allons voir qu'en-dessous de 10 argon, la géométrie est inadaptée pour retarder significativement la dissociation de Na_2^+.

Géométrie, KER et temps de dissociation

L'importante quantité d'énergie ($T_1 \approx 2.5$ à 3 eV) déposée au sein de Na_2^+ va rapidement se transformer en énergie cinétique. Dans le cas libre, cette conversion d'énergie potentielle en énergie cinétique, est maximale et correspond à plus de la moitié de l'énergie déposée T_1. Pour les systèmes en forme de *toupie* (P≤5), la géométrie permet de réduire ce transfert d'énergie au sein de Na_2^+ entre 20 et 30 %. En revanche, j'observe une importante diminution de ce transfert énergétique si le système comprend au minimum 6 atomes d'argon. Pour ces systèmes, l'énergie cinétique finale de Na_2^+ représente moins de 10% de l'énergie déposée.
Dans le cas libre, cet excès d'énergie cinétique de Na_2^+ va induire un mouvement de répulsion de ces noyaux le long de son axe moléculaire. Au bout de 200 fs, je trouve un KER de 1.3 eV pour la molécule dissociée. Selon le nombre P d'argon mis en jeu, ce mouvement de répulsion va être retardé. En effet, le KER de Na_2^+ diminue avec P, comme indiqué sur la figure 5.12. Pour les isomères en forme d'*haltères* (P≥6), l'énergie cinétique finale (2.5 ps) n'excède jamais les 300 meV (soit 4 fois moins comparativement au cas libre). Tandis que pour les isomères en forme de *toupie* (P≤5), le KER de la molécule dissociée est compris entre 600 et 800 meV.

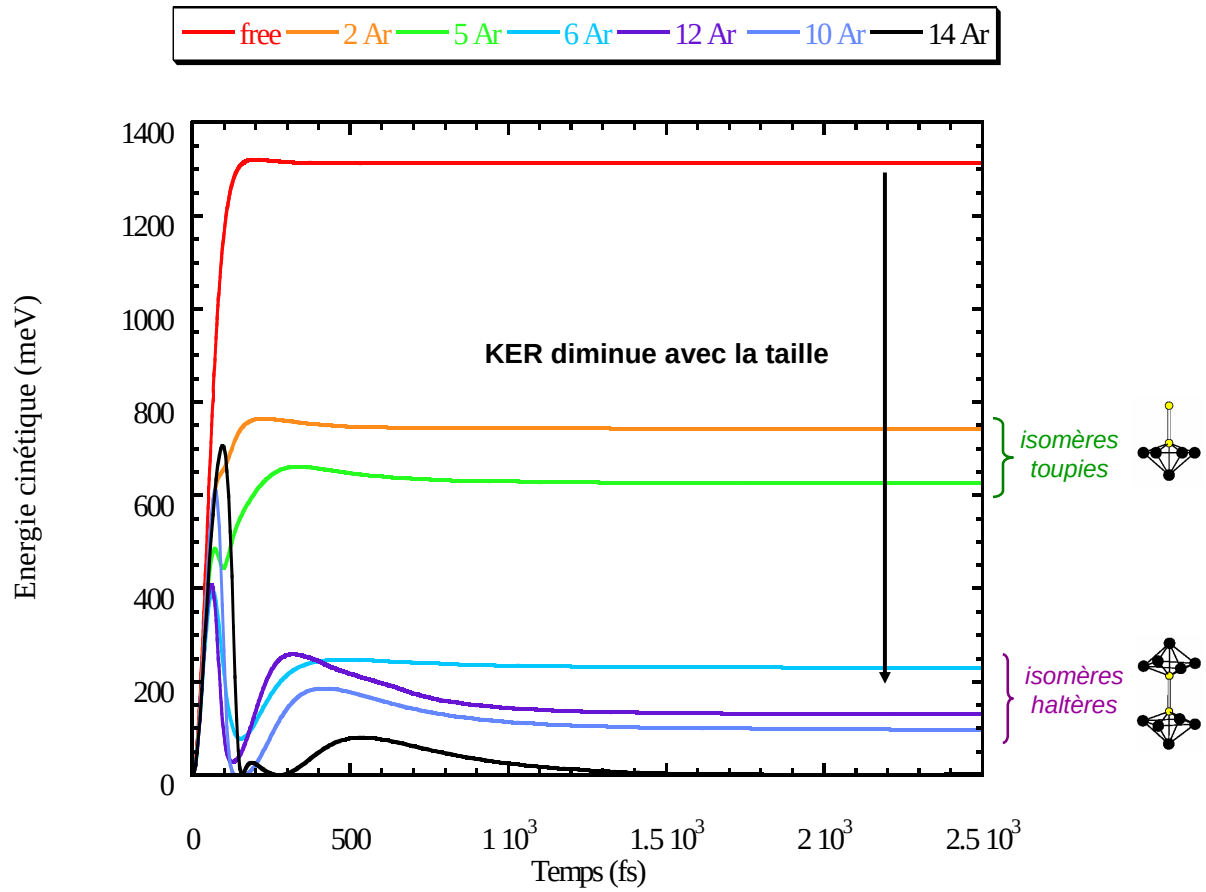


FIG. 5.12 – *Evolution de l'énergie cinétique de Na_2^+ pour le régime dissociatif.*

Cependant, cette analyse du KER en fonction de la géométrie est trompeuse. Par exemple, pour P=6 le KER de Na_2^+ est certes diminué mais ce n'est pas pour autant que la dissociation est réellement retardée. En effet, l'essentiel est que la molécule puisse céder une importante quantité d'énergie cinétique aux atomes d'argon l'avoisinant. Ces transferts d'énergie cinétique entre les deux sous-systèmes s'effectuent principalement par le biais des 2 argon situés dans la rangée d'insertion du Na_2^+. En collisionnant avec ces derniers, Na_2^+ va pouvoir leur céder toute son énergie cinétique excédentaire. Ce phénomène de collision élastique entre Na_2^+ et ces 2 atomes d'argon n'est possible qu'à partir de 10 atomes d'argon. Pour ce système et pour $Na_2^+Ar_{14}$, j'ai représenté les énergies cinétiques des sous-systèmes (molécule/agrégat d'argon) ainsi que celle des 2 atomes d'argon alignés sur la figure 5.13. Cette figure indique que la collision entre Na_2^+ et les 2 argon intervient en moins de 200 fs. Ceci permet à Na_2^+ de leur transférer toute son énergie cinétique. Cette collision engendre l'expulsion quasi-immédiate de ces 2 argon. Contrairement aux plus petits agrégats (P≤8), l'énergie cinétique de Na_2^+ devient très petite (<100 meV). Ainsi, à partir de P≥10, la dissociation de Na_2^+ va pouvoir être retardée de centaines de femtosecondes. Pour $Na_2^+Ar_{14}$, la cohésion entre les atomes d'argon est suffisante pour empêcher la dissociation de Na_2^+ au delà de la picoseconde. En effet, la présence d'atomes formant une couronne dans le plan médiateur du Na_2^+, lui permet d'être lié plus longtemps. Grâce à cette géométrie, le système augmente le nombre de liaisons Ar-Ar et surtout lie d'avantage les atomes situés de part et d'autre de ce plan.

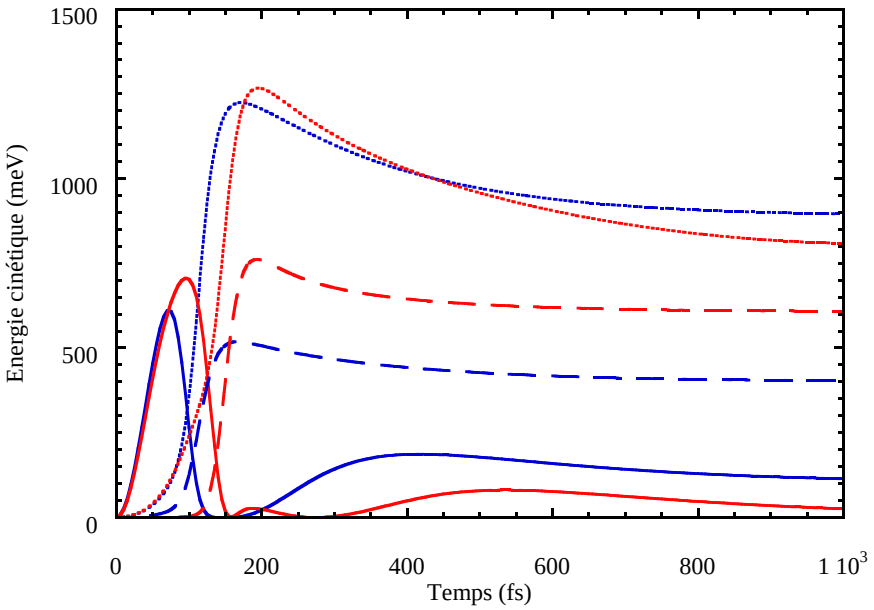


FIG. 5.13 – *Transferts d'énergies cinétiques entre Na_2^+ et les agrégats d'argon, constitués de 10 argon (courbes bleues) et de 14 argon (courbes rouges). Les énergies cinétiques de Na_2^+ sont représentées par les courbes continues, celles des 2 argon alignés par les courbes en tiret et celles de l'agrégat total, celles en pointillés.*

En conclusion, nous pouvons dire que, malgré un processus ultra-rapide de dissociation, notre modèle est capable de donner qualitativement un temps de dissociation. Pour les plus petits systèmes (P≤8), ce temps de dissociation est de l'ordre de 2 à 3 centaines de femtosecondes. Bien que très petits, ces temps de dissociation sont probablement accessibles à des expériences de type pompe-sonde. Pour les systèmes tels que P≥10, la géométrie permet un léger retard, inférieur à la picoseconde, principalement dû à une collision entre Na_2^+ et les 2 argon alignés. Pour les systèmes de symétrie D_{2h} (P≥14), la présence d'atomes liants va permettre de retarder significativement la dissociation de Na_2^+. En effet, le système $Na_2^+Ar_{14}$ permet de retarder de plus d'une picoseconde la dissociation, grâce à une cavité de plus compacte. Malgré la diversité des géométries initiales de ces petits systèmes, nous obtenons systématiquement les produits suivants Na^+ et Na(3s) accompagnés d'atomes ou d'agrégats d'argon et éventuellement la formation d'agrégats chargés $Na^+Ar_{P'}$. La figure 5.14 résume les différents fragments que nous avons observés en fonction de la géométrie de départ.

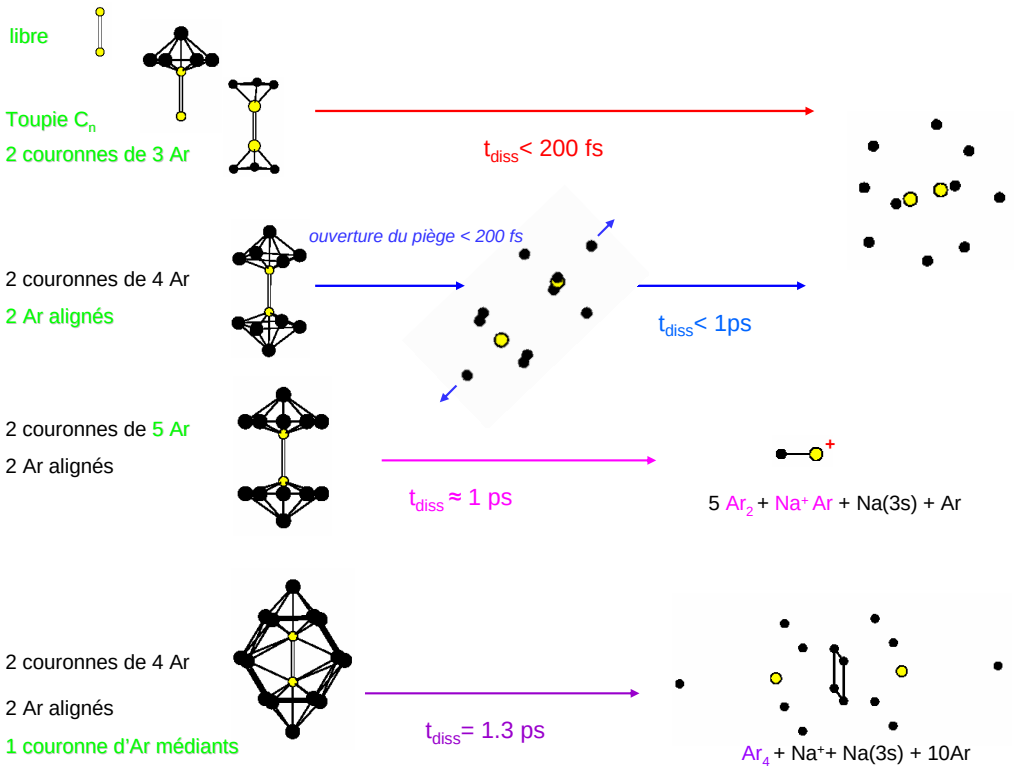


FIG. 5.14 – *Bilan réactionnel de la dynamique dissociative de $Na_2^+Ar_P$, en fonction de la géométrie de départ, pour les petits systèmes (1≤P≤16).*

Pour tous ces systèmes, les couplages non adiabatiques n'ont pas eu une influence déterminante. Pour les simulations que nous avons réalisées, nous n'avons observé aucune désexcitation non radiative de l'état excité A vers l'état fondamental X. Il est cependant possible, en particulier pour P≥14 qu'une telle recombinaison se produise avec une faible probabilité. En revanche, nous verrons qu'à partir de P=18 et au delà, la dissociation est dans la majorité des cas empêchée, grâce à une importante évaporation des argon, accompagnée d'une désexcitation électronique non adiabatique vers l'état fondamental X de Na_2^+.

5.3.3 Régime évaporatif : 18 $\leq$P$\leq$ 78

Les systèmes $Na_2^+Ar_{P=18,42,78}$ font partie du régime qualifié d'évaporatif, pour lequel, comme nous allons le voir, la dissociation de Na_2^+ sera empêchée par évaporation d'atomes d'argon et/ou par désexcitation vers l'état fondamental. Nous verrons que le système $Na_2^+Ar_{18}$ a une géométrie suffisamment compacte pour éviter cette dissociation. De plus, contrairement aux plus petites tailles, les couplages non adiabatiques entre les états X et A sont suffisamment importants pour permettre à $Na_2^+Ar_{18}$ de se désexciter vers l'état fondamental de manière non radiative. Pour ce système, notre méthode de sauts de surface va donc prendre ici tout son sens. Pour cela, j'ai simulé 100 trajectoires non adiabatiques en échantillonnant différentes conditions initiales correspondant à une température de 15K. Dans la majorité des cas, ce système va empêcher la dissociation de Na_2^+, par une atomisation de l'agrégat d'argon, accompagnée d'une désexcitation non radiative. Pour les plus grosses tailles (P=42 et 78), la dynamique est telle que nous n'avons pas observé de transitions non adiabatiques lors de 10 premières picosecondes de la dynamique. Pour ces systèmes, nous observons une simple évaporation d'argon conduisant à une brisure de sa symétrie.

Géométrie d'équilibre du $Na_2^+Ar_{18}$

L'étude précédente sur le régime dissociatif, m'a permis de comprendre que le nombre minimal d'argon permettant d'empêcher la dissociation de Na_2^+ est P=18.

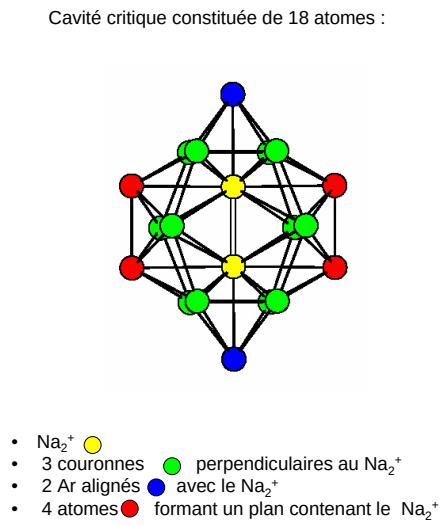


FIG. 5.15 – *Taille critique de l'agrégat permettant d'empêcher la dissociation de Na_2^+ : le $Na_2^+Ar_{18}$ de symétrie D_{2h}.*

La figure 5.15 donne une représentation de cet agrégat qui comporte :
– 3 couronnes situées dans différents plans perpendiculaires à l'axe moléculaire du Na_2^+, qui contiennent chacune 4 atomes d'argon. Ces couronnes étaient déjà présentes dans le cas de

$Na_2^+Ar_{14}$, mais sont insuffisantes pour empêcher une dissociation. Ces atomes sont également présents pour P=14.

– 2 atomes alignés le long de l'axe moléculaire du Na_2^+, qui seront encore les premiers à être éjectés, permettant à Na_2^+ d'évacuer une bonne partie de l'énergie en excès.
– 4 atomes formant un plan contenant Na_2^+ et dont la présence va être primordiale dans la dynamique. En effet, contrairement aux systèmes du régime dissociatif, ces atomes renforcent la cohésion entre les 3 couronnes des plans perpendiculaires. Ceci va permettre à l'agrégat d'argon de piéger suffisamment longtemps Na_2^+.

Ce système relaxé présente une symétrie D_{2h}, tout comme les systèmes dissociatifs $Na_2^+Ar_{14,16}$, mais avec une distance d'équilibre pour Na_2^+ légèrement plus courte (6.59 ua) indiquant un effet de pression plus important pour $Na_2^+Ar_{18}$.

Les 100 trajectoires non adiabatiques du $Na_2^+Ar_{18}$

Préparation de la dynamique :
Pour chacune de ces 100 trajectoires, je suis partie de la structure relaxée présentée sur la figure 5.15. Pour chacun des atomes, on échantillonne sa vitesse à partir d'une distribution de type Maxwell-Boltzman (T=15K). On obtient ainsi, pour chaque échantillonnage, une énergie cinétique E_{kin} :

$$E_{\text{kin}} = \sum_{a=1}^{\text{N+P}} \frac{(\mathbf{V}_a - \mathbf{V}_{CM})^2}{2M_a} \tag{5.5}$$

où $\mathbf{V}_{CM}$ représente la vitesse du centre de masse du système, et $\mathbf{V}_a$ celles de tous les (N+P) atomes du systèmes. J'ai ensuite laissé évoluer dynamiquement ce système, dans son état fondamental, pendant environ 2 picosecondes. La structure obtenue après ces 2 picosecondes de dynamique va servir de point de départ pour la transition verticale souhaitée. Ainsi, au bout de 2 picosecondes, l'énergie interne de chaque système va être différente. J'ai tracé dans la figure 5.16 la distribution de cette énergie cinétique convertie en température. En moyenne, le système $Na_2^+Ar_{18}$ reçoit une température de 9.5 K, soit légèrement moins que prévu, le reste étant converti en énergie potentielle.

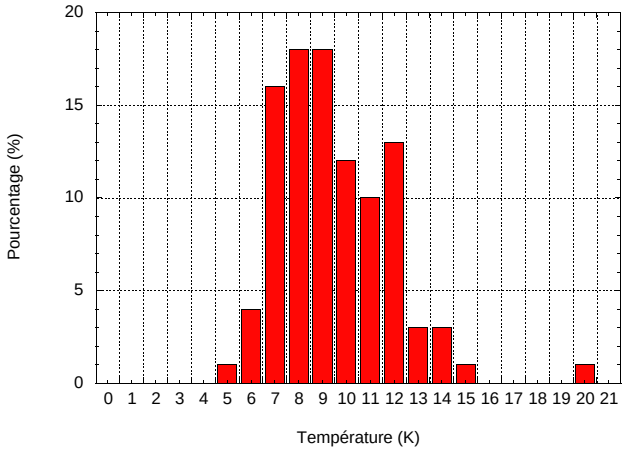


FIG. 5.16 – *Distribution de l'énergie cinétique du système convertie en température pour le système $Na_2^+Ar_{18}$ au bout de 2 picosecondes de dynamique sur le fondamental.*

Analyse de quelques trajectoires :
Parmi les 100 trajectoires non adiabatiques de $Na_2^+Ar_{18}$, j'ai choisi d'en discuter 5, représentant les différents cas de figure possibles :

- une dissociation de Na_2^+, le système restant sur la PES dissociative A
- une dissociation de Na_2^+, le système sautant sur la PES du fondamental X, avec trop d'énergie cinétique
- une dissociation empêchée due à une désexcitation non radiative

Malgré leurs différences, tous ces scénarios conduisent à une importante vaporisation de l'agrégat d'argon.

A titre d'exemple, j'ai tracé sur la figure 5.17 l'évolution temporelle de la PES sur laquelle évoluent respectivement les 5 trajectoires. Dans cette figure, j'ai retiré le terme d'énergie potentielle ionique U, afin de faciliter la lecture des résultats. Parmi ces 5 PES, deux se détachent des autres d'un point de vue énergétique (histoires 3 et 8). En particulier, la courbe associée à l'histoire 8 est bien plus haute en énergie (d'environ 1 eV) correspondant à une dynamique sur la PES dissociative A.

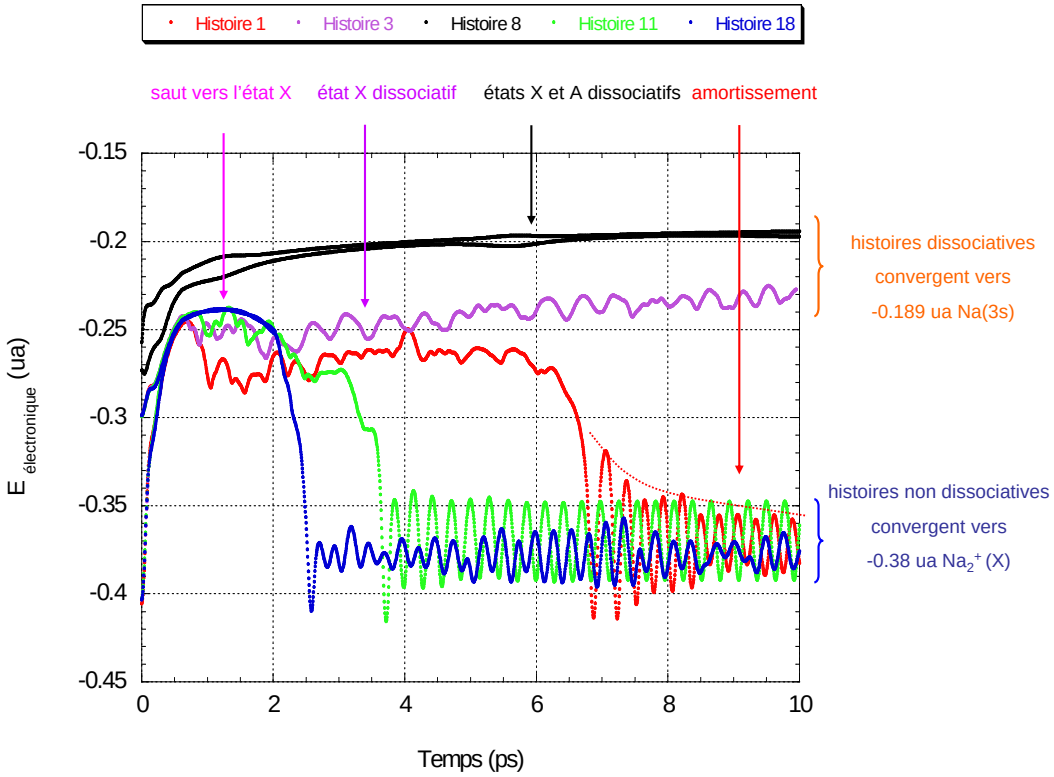


FIG. 5.17 – *Evolution temporelle de l'énergie électronique (différence entre la PES et l'énergie potentielle ionique) pour 5 trajectoires différentes.*

Les 4 autres histoires (1, 3, 11 et 18) correspondent à des trajectoires qui ont sauté sur la PES du fondamental X. Nous voyons qu'une désexcitation vers le fondamental ne suffit pas à empêcher la dissociation de Na_2^+. Sur la figure, on constate que les histoires 3 et 8 conduisent à la dissociation de $Na_2^+Ar_{18}$ évoluant soit sur la PES dissociative, correspondant à l'état excité $A^2\Sigma_u^+$ (histoire 8), soit sur la PES non dissociative correspondant à l'état fondamental $X^2\Sigma_g^+$. Pour l'histoire 3, on observe

que le passage sur une PES non dissociative ne suffit pas à empêcher la dissociation du Na_2^+, puisque dans ce cas, l'énergie cinétique est supérieure à l'énergie de liaison du dimère.

Il convient de noter que cette dissociation de Na_2^+ est relativement rapide (< 2 picosecondes) et, tout comme pour les petits systèmes, va conduire à la fragmentation du système. Dans les cas où la dissociation est empêchée (histoires 1, 11 et 18), on observe une baisse significative de l'énergie électronique (de 0.6 à 1 eV), correspondant bien à une désexcitation non radiative de Na_2^+ seul ou agrégé à quelques argon vers l'état fondamental $^2\Sigma_g^+$. Pour les histoires 1, 11 et 18, l'énergie électronique va osciller autour de l'énergie électronique du Na_2^+ libre désexcité, avec pour l'histoire 1, un amortissement traduisant le fait qu'au moment du saut ce système comporte encore quelques atomes d'argon. Ces oscillations, moins marquées pour les PES 11 et 18, indiquent une compensation des énergies potentielles électroniques et ioniques pour ces deux histoires.

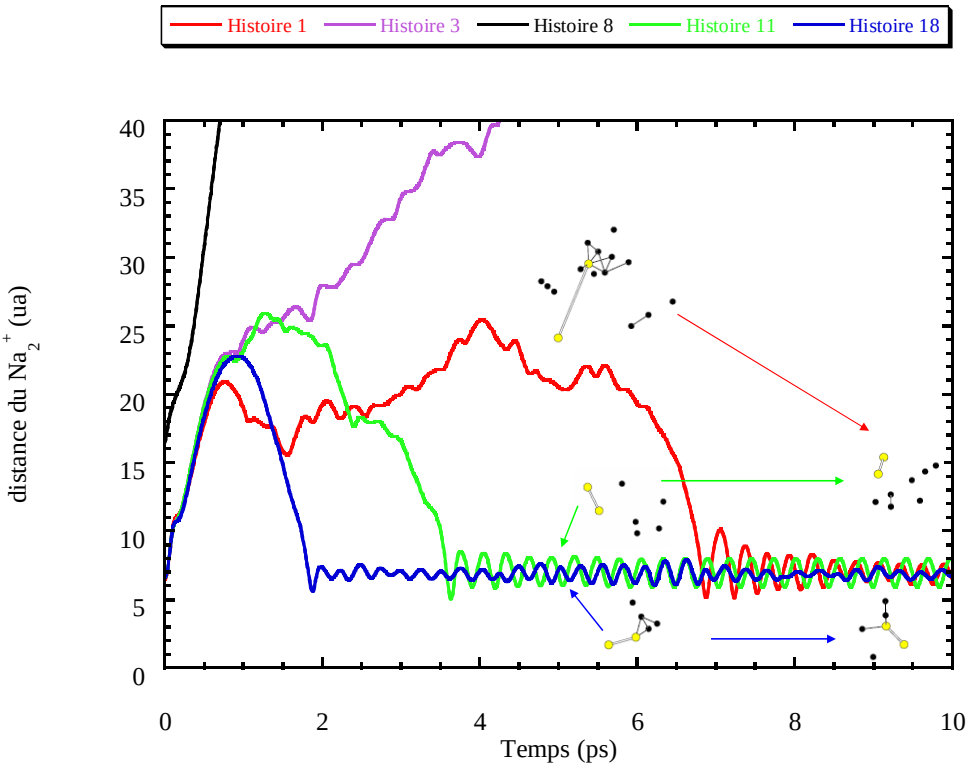


FIG. 5.18 – *Evolution temporelle de la distance intermoléculaire de Na_2^+ pour 5 trajectoires différentes. Les structures représentent la géométrie du système au bout de 5 et 10 picosecondes de dynamique.*

Cette désexcitation non radiative de $Na_2^+Ar_{18}$ est observable grâce à notre méthode de sauts de surfaces. A titre d'exemple, j'ai représenté la probabilité P_A d'évoluer sur la PES dissociative A. La figure 5.19 indique que, de manière générale, le saut de surfaces intervient dans un délai inférieur à 2 picosecondes. De plus, ce saut de surfaces peut conduire à deux histoires complètement différentes pour une même valeur de P_A. En effet, les histoires 1 (non dissociative) et 3 (dissociatives) ont, toutes deux, une probabilité P_A de l'ordre de 70%, alors qu'elles vont sauter sur la PES du fondamental qui sera dissociative ou non. Pour l'histoire 3, l'énergie cinétique du système au moment du saut, est plus grande que l'énergie de liaison du système, conduisant donc à la dissociation de Na_2^+. Ainsi, la

simple analyse sur les probabilités est insuffisante pour conclure quoi que ce soit. Nous verrons que la probabilité, moyennée sur toutes les trajectoires, est bien plus parlante.

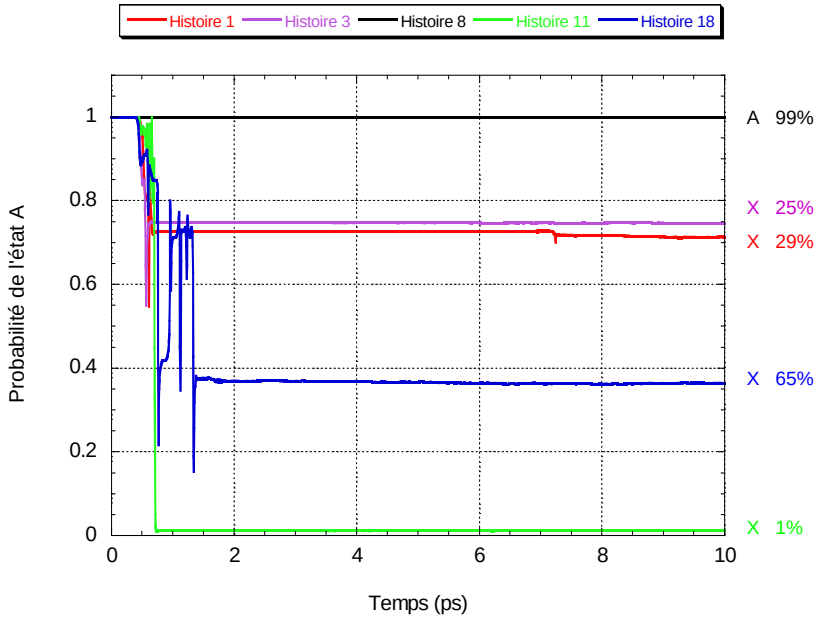


FIG. 5.19 – *Evolution temporelle de la probabilité de peupler l'état A dissociatif pour 5 trajectoires différentes. Les notations à la droite de la courbe correspondent aux probabilités finales de la PES suivie par chacune de ces trajectoires.*

Cette désexcitation électronique a une influence profonde sur l'évolution temporelle de la distance interatomique de Na_2^+, dont une représentation est donnée sur la figure 5.18. Pour les trajectoires non dissociatives (1, 11 et 18), la distance de Na_2^+ oscille autour d'une distance comparable à celle de Na_2^+ libre dans son état fondamental (de l'ordre de 6.75 ua). La différence entre ces histoires vient du fait que l'agrégat d'argon est atomisé plus ou moins rapidement selon les conditions initiales. En effet, pour les histoires 1 et 11, le mouvement de vibration du Na_2^+ peut atteindre d'importantes amplitudes, au-delà de 25 ua pour l'histoire 11, sans qu'il y ait fragmentation de ce dernier. Ceci est possible grâce à la présence d'argon autour de l'un des noyaux de Na_2^+. Dans ces cas précis, ce sont ces argon encore agrégés à Na_2^+ au moment du saut, qui vont lui permettre de se refroidir au fur et à mesure de la dynamique. De manière générale, lorsque la dissociation est empêchée, on observe une importante atomisation de l'agrégat d'argon. Dans certains cas (histoire 18), l'atomisation n'est que partielle. Dans ce cas, la période et l'amplitude de vibration de Na_2^+ diminuent, à cause du couplage entre son mouvement de vibration et celui des argon encore présents dans le système.

Dissociation empêchée dans 70% des cas :
Après analyse des 100 trajectoires de $Na_2^+Ar_{18}$, nous concluons que dans 70% des cas, la dissociation est empêchée grâce à une désexcitation non radiative vers l'état fondamental. Ainsi, nous trouvons que ce système présente une taille critique au-delà de laquelle il est plus difficile de dissocier Na_2^+. J'ai représenté sur la figure 5.20 l'évolution temporelle des taux d'occupation des états X et A. Ces taux ont été obtenus en faisant la moyenne sur 100 trajectoires non adiabatiques. Sur cette figure, on constate qu'au bout de 400 femtosecondes, l'état A commence à se dépeupler au profit de l'état

X. Après 5 picosecondes, ces probabilités sont constantes et valent respectivement 50% pour l'état de départ A et 41% pour l'état X. En effectuant la somme de ces deux probabilités moyennées, j'ai constaté qu'il en manquait 9% qui vont être distribués sur d'autres états plus excités que l'état A. Il est important de noter que le taux d'occupation moyen ne reflète pas la répartition de la population mesurée. En effet, il est tout à fait possible que la probabilité de saut soit grande alors que la variation de saut est faible. Cette situation provient du fait que la probabilité de saut dépend de la vitesse de variation du taux d'occupation, plutôt que du taux d'occupation lui même, dans la méthode TSH [26].

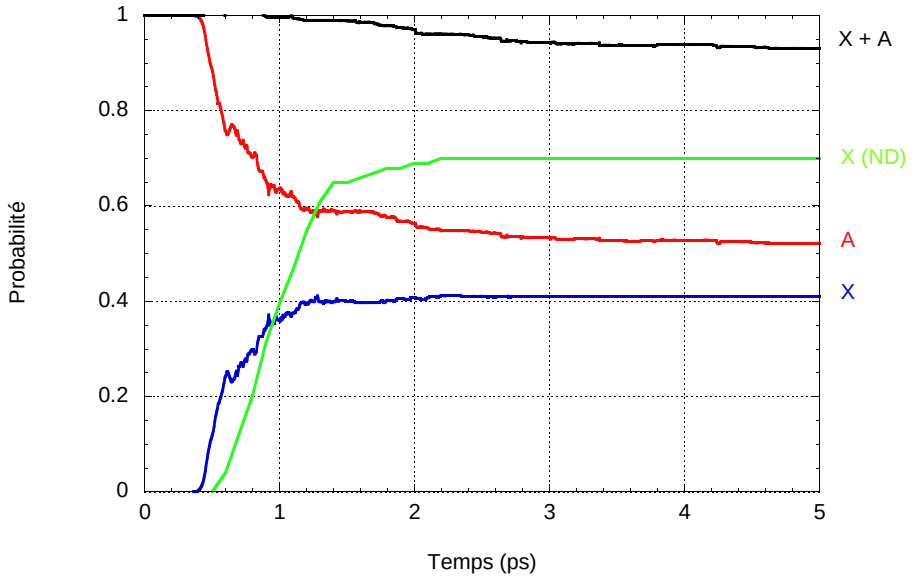


FIG. 5.20 – *Evolution temporelle des taux d'occupation ρ_{XX} (en bleu) et ρ_{AA} (en rouge) des états X et A moyennées sur 100 trajectoires, la probabilité cumulée de ces 2 états (en noir)d et la probabilité de désexcitation non radiative (en vert) pour le système $Na_2^+Ar_{18}$.*

Sur cette figure, j'ai également tracé la probabilité de peupler l'état X en évitant la dissociation de Na_2^+, c'est à dire la probabilité de désexcitation non radiative (courbe verte). Cette grandeur me permet d'avoir une estimation du temps de vie de l'état dissociatif A, pour le système $Na_2^+Ar_{18}$. Durant les 500 premières femtosecondes, il ne se passe rien, car le système continue d'évoluer sur la PES A. Ce délai correspond au temps nécessaire pour obtenir une élongation suffisamment importante de Na_2^+, permettant de rapprocher les PES X et A. Entre 500 femtosecondes et 2 picosecondes, la majorité des trajectoires vont sauter vers la PES X qui sera non dissociative. Une fois ce saut effectué, chacune de ces 70 trajectoires va conduire à une atomisation plus ou moins grande de l'agrégat d'argon. En effectuant la dérivée temporelle de cette probabilité de sauter sans dissocier, j'ai obtenu que pour 18 argon, la durée de vie non radiative de cet état dissociatif A est approximativement de 965 femtosecondes. Ainsi grâce à cette étude, nous sommes capables de déterminer le temps mis par le système $Na_2^+Ar_{18}$ pour se désexciter non radiativement vers son état fondamental X. La majeure partie de l'énergie déposée dans le système est transférée à l'agrégat d'argon qui va essentiellement être atomisé. Une faible partie de cette énergie se retrouve sous forme d'excitation vibrationnelle de la molécule.

Changement de processus pour $Na_2^+Ar_{42,78}$

Nous allons maintenant regarder ce qui se passe lorsque l'on augmente un peu plus la taille de l'agrégat. J'ai choisi d'étudier les systèmes $Na_2^+Ar_{42}$ et $Na_2^+Ar_{78}$, car P=18 est le premier système qui va empêcher la dissociation du Na_2^+. La distance d'équilibre de 6.56 ua pour ces systèmes relaxés indique un important effet de cage. Nous verrons que ce dernier est dominant dans le processus de non dissociation de Na_2^+.

Effet de cage suffisant

Pour ces deux systèmes, la prise en compte des couplages non adiabatiques n'a rien donné de probant. En effet, contrairement au système $Na_2^+Ar_{18}$, les trajectoires adiabatiques et non adiabatiques ont conduit au même type de résultats au bout d'une dizaine de picosecondes. Je vais donc uniquement discuter des trajectoires adiabatiques pour ces deux systèmes. Les configurations de départ (T=15K) ont été obtenues de la même façon que celles de $Na_2^+Ar_{18}$. Pour ces deux systèmes, la pression exercée par l'agrégat d'argon est suffisamment grande pour maintenir le Na_2^+ à une distance intermoléculaire avoisinant les 20 ua. Ainsi les trajectoires vont continuer d'évoluer sur la PES A qui, cette fois-ci, n'est plus dissociative pour les temps auxquels je me suis intéressée (inférieurs à 10 picosecondes). L'agrégat d'argon va ainsi exercer un effet de cage élastique lui permettant de s'adapter aux mouvements de vibration de la molécule excitée.

Echauffement de l'agrégat

Contrairement aux systèmes de plus petites tailles (P$\leq$18), la géométrie D_{4h} du système permet d'avantage au Na_2^+ de transférer toute son énergie cinétique, dont la valeur maximale est de 500 meV. En effet, en moins de 200 femtosecondes, Na_2^+ excité va perdre une bonne partie de son énergie cinétique (E_{kin} <200 meV), comparativement à celle de l'agrégat d'argon. Dès sa première collision avec les atomes avoisinants, Na_2^+ leur transfère toute son énergie cinétique, ainsi l'énergie cinétique maximum de l'agrégat est de 1eV, soit plus du tiers de l'énergie d'excitation. Cette énergie cinétique gagnée par l'agrégat sera conservée au cours du temps pour le $Na_2^+Ar_{42}$ (E_{kin}^{moy} $\approx$900 meV). Tandis que pour $Na_2^+Ar_{78}$, elle diminuera en 500 femtosecondes, autour de 400 meV. Cette différence indique que pour $Na_2^+Ar_{42}$, la géométrie de l'agrégat va être fortement perturbée, comparée à celle de $Na_2^+Ar_{78}$.

Evaporation de quelques argon

En effet ce réchauffement de l'agrégat va entraîner l'évaporation d'un certain nombre d'atomes d'argon, comme l'indique la figure 5.21. Etant donné que je n'ai effectué que deux trajectoires (adiabatique et non adiabatique), pour chacun de ces systèmes, je ne peux vraiment pas conclure sur le nombre d'argon émis. Si ce n'est qu'au bout de 10 picosecondes, on observe une importante brisure de la symétrie de la matrice pour $Na_2^+Ar_{42}$, due à une évaporation en deux étapes. La première intervient en moins de 500 femtosecondes, correspondant à l'évaporation des deux atomes directement alignés avec Na_2^+, suivie d'une seconde au delà de 5 picosecondes. Tandis que pour $Na_2^+Ar_{78}$, on observe une seule évaporation, légèrement retardée (au delà de la picoseconde), due à un effet de cage plus important. Pour ce système, j'ai obtenu une évaporation de 6 atomes, se trouvant dans un plan perpendiculaire au Na_2^+.

Pour conclure cette étude sur le régime évaporatif, je peux dire que l'énergie fournie par l'excitation électronique T_1 (supérieure à 2.80 eV) va principalement contribuer au réchauffement de l'agrégat d'argon. Ceci va permettre à Na_2^+ d'évoluer sur une PES non dissociative, soit en se désexcitant dans son état fondamental comme le fait $Na_2^+Ar_{18}$, soit en évaporant quelques atomes. En effet, à partir d'agrégats de symétrie D_{4h}, j'observe un effet de cage élastique, s'adaptant plus ou moins bien aux différentes collisions de Na_2^+. Bien que mou, cet effet de cage va empêcher la dissociation de Na_2^+ au-delà de 8 picosecondes. Cependant, nous pensons qu'à long terme, le confinement va entraîner la recombinaison non radiative, due au couplage non adiabatique de plus en plus important.

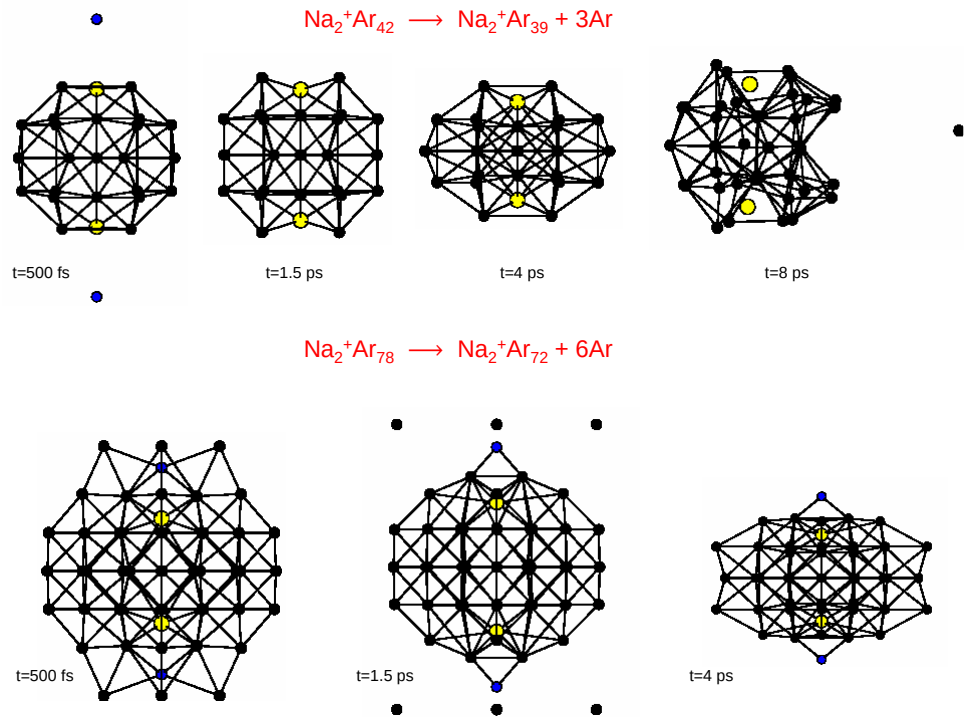


FIG. 5.21 – *Produits des systèmes évaporatifs* $Na_2^+Ar_{42}$ *et* $Na_2^+Ar_{78}$.

Nous allons voir avec les systèmes de plus grande taille que le couplage non adiabatique peut changer drastiquement la suite de la dynamique, notamment par une désexcitation non radiative vers l'état fondamental.

5.3.4 Régime absorbant : 134 $\leq$P$\leq$ 958

Lorsque le nombre P d'argon est supérieur à 134, le système est suffisamment grand pour absorber l'excès d'énergie sans émettre le moindre atome. La dissociation de Na_2^+ est également empêchée dans ces systèmes de grande taille, pour lesquels la dynamique est une succession de 3 processus distincts (voir figure 5.22). Pendant les 5 premières picosecondes, nous observons un important couplage entre les mouvements de vibration de Na_2^+ et de la cavité (18 plus proches voisins). En effet, la cavité va complètement s'adapter aux vibrations de Na_2^+, en effectuant un mouvement de respiration dû aux nombreux transferts d'énergies cinétiques entre les deux sous-systèmes. Puis, durant les 5 picosecondes suivantes, nous observons une relaxation du système vers une configuration d'équilibre possible de l'état $A^2\Sigma_u^+$, dont le rôle est déterminant pour la suite de la dynamique. Enfin, si l'on prend en compte le couplage non adiabatique, on observe une recombinaison non radiative vers l'état fondamental $X^2\Sigma_g^+$, une fois cette nouvelle configuration atteinte. La durée de vie de cet état excité est de l'ordre de 5 picosecondes pour $Na_2^+Ar_{530}$ et $Na_2^+Ar_{958}$. Ces calculs étant assez longs (plus de 15 j), il ne nous a pas été possible, dans le cadre de ce travail, de réaliser un échantillonnage statistiquement représentatif. Il convient de préciser que le comportement du plus petit de ces systèmes, $Na_2^+Ar_{134}$, est différent dans sa façon d'empêcher la dissociation de Na_2^+. Pour l'analyse de ce régime absorbant, j'ai repris celle faite sur le régime dissociatif, à savoir une analyse en temps et en fonction du nombre P d'argons.

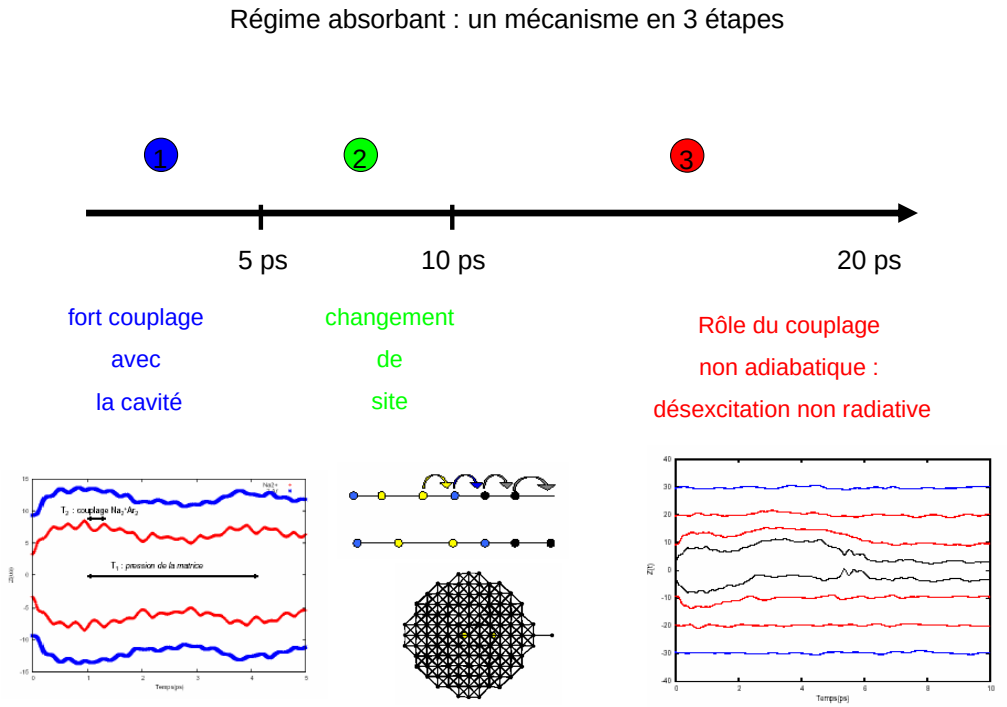


FIG. 5.22 – *Evolution temporelle de la dynamique réactionnelle des gros systèmes* $Na_2^+Ar_P$ *avec* $P \leq 248$.

Premières collisions avec la matrice

- *Multiples transferts d'énergie cinétique* :
  Au sein de Na_2^+, l'énergie déposée de 2.80 eV dépend peu de la taille de ces gros systèmes (voir le tableau 5.1). Comme précédemment, cet excès d'énergie est rapidement converti en énergie cinétique. Tout comme les systèmes $Na_2^+Ar_{42,78}$ de même symétrie, cette énergie cinétique n'excèdera jamais les 500 à 600 meV car la molécule est entourée de suffisamment d'atomes pour se refroidir. On observe un transfert d'énergie cinétique aux atomes d'argon alignés avec l'axe moléculaire de Na_2^+, qui se propage de proche en proche. Après une picoseconde, les 2 argon les plus proches de Na_2^+ sur l'axe moléculaire vont vibrer en phase avec ce dernier. Le reste de la matrice va se relaxer vibrationnellement au bout de 5 picosecondes avec une énergie cinétique moyenne de 500 meV. Cette relaxation énergétique s'effectue par conversion en énergie potentielle sans qu'il y ait évaporation du moindre atome d'argon. Il n'est cependant pas exclu qu'une évaporation survienne à des temps ultérieurs.
- *Couplage $Na_2^+Ar_2$ et effet de cage* :
  Dès les premières femtosecondes de la dynamique, on observe dans la rangée dense d'insertion du Na_2^+ une vibration de la molécule fortement couplée à celle de ses deux plus proches voisins. La figure 5.23 représente le mouvement de ce sous-système linéaire $Na_2^+Ar_2$ au sein d'une matrice de 530 atomes d'argon. Ce mouvement très particulier peut être assimilé à celui de trois ressorts couplés vibrant avec deux périodes T_1 et T_2 distinctes. Nous observons ce mouvement dès lors que la matrice possède au minimum 4 atomes dans la rangée de substitution du Na_2^+. De plus, la taille de la matrice n'a aucune influence sur la période T_2, estimée autour de 300 femtosecondes (P≥248).

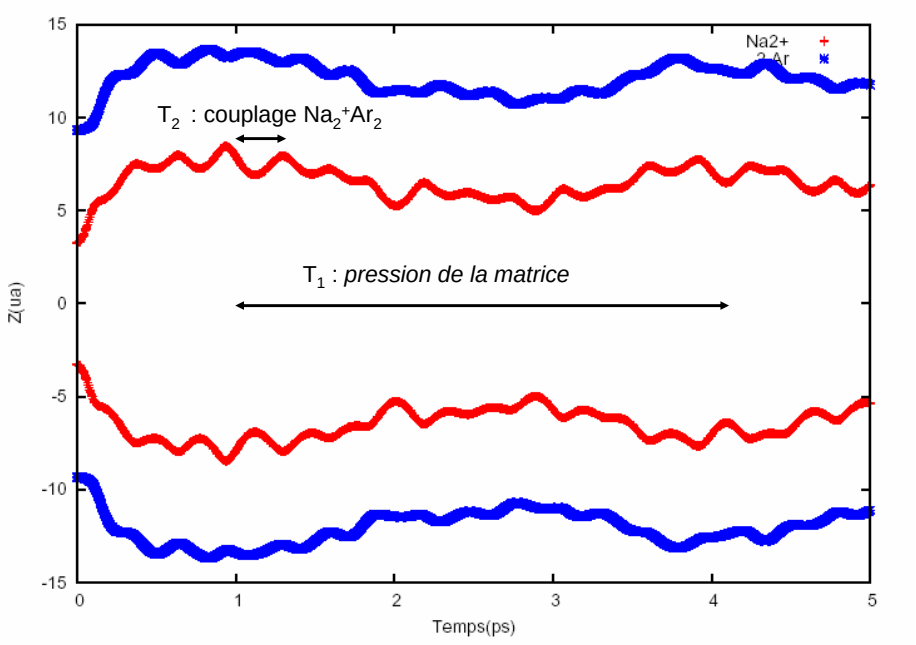


FIG. 5.23 – *Illustration du mouvement vibrationnel du $Na_2^+Ar_2$, pour le système $Na_2^+Ar_{530}$. Ce mouvement à deux périodes dure 5 picosecondes.*

En d'autres termes, cette période T_2 reflète le mouvement de vibration de Na_2^+ piégé. A l'inverse,

T_1 résulte de l'effet de contrainte exercée par la matrice sur ce sous-système $Na_2^+Ar_2$ et dont l'intensité dépend du nombre d'atomes P, comme l'indique le tableau 5.2. Ainsi les grosses matrices (P $\geq$ 530) plus rigides exercent sur Na_2^+ un effet de cage important. En effet, je relève pour ces systèmes des distances intermoléculaires pour Na_2^+ inférieures à 16 ua, soient 2 ua de moins que pour le $Na_2^+Ar_{248}$ et 9 ua de moins que le $Na_2^+Ar_{134}$. Par ailleurs, plus la matrice est rigide, plus le mouvement du Na_2^+ associé à T_1 est rapide (voir le tableau 5.2).

$Na_2^+Ar_P$	R_{max}(ua)	R^1_{zmax}(ua)	R^2_{zmax}(ua)	R^3_{zmax}(ua)	d^{max}_{Na}(ua)	T_1(ps)	T_2(fs)
134	18.57	9.27	-	-	25	6.19	1238
248	24.10	9.31	19.61	-	18.2	4.86	304
428	28.75	9.33	19.57	-	16	4.24	303
530	30.41	9.33	19.56	29.59	15.5	3.00	300
958	37.54	9.35	19.58	29.49	15	2.40	300

TAB. 5.2 – *Tableau regroupant différentes grandeurs liées à la matrice, son rayon maximum R_{max}, la distance au centre R^i_{zmax} des différents atomes alignés avec le Na_2^+, la valeur des périodes T_1 et T_2 du mouvement du sous-système $Na_2^+Ar_2$ et d^{max}_{Na}, l'élongation maximale du Na_2^+.*

Le système $Na_2^+Ar_{134}$ ne possède que 2 atomes alignés avec Na_2^+. Il a de ce fait un comportement complètement différent des autres dans sa façon d'empêcher la dissociation de Na_2^+. Le mouvement de vibration du sous-système $Na_2^+Ar_2$ est moins contraint que pour les systèmes de plus grande taille pour lesquels la pression est plus forte. Ainsi pour ce système particulier, le mouvement de Na_2^+ atteint d'importantes amplitudes (supérieures à 24 ua) sans qu'il y ait fragmentation de ce dernier. P=134 est le premier système pour lequel on observe pas d'émission d'argon pour un temps de simulation inférieur à 10 ps. Il se situe ainsi à la limite du régime d'émission rapide et d'un régime plus thermique, où l'énergie en excès ne conduit pas immédiatement à l'émission d'atome d'argon. Ces grands systèmes sont de bons candidats pour une étude statistique thermodynamique.

– *Respiration de la cavité*
En analysant plus finement le mouvement des 18 premiers voisins (ou cavité) du Na_2^+, je constate qu'ils vont s'adapter instantanément aux vibrations de ce dernier lorsque la matrice est suffisamment grande (P$\geq$248). En effet le mouvement de respiration de cette cavité, associé à la période T_1, est corrélé à celui de Na_2^+ durant les 5 premières picosecondes de la dynamique. Ce mouvement de respiration résulte de 2 mouvements de vibration déphasés, dont une représentation est donnée dans la figure 5.24 pour $Na_2^+Ar_{530}$. En effet, les 8 atomes centraux de la cavité (courbe bleue), tout comme les 2 argon alignés (courbe rouge), ont un mouvement de vibration en phase avec celui de Na_2^+ (courbe noire). Ces atomes d'argon vont donc s'adapter instantanément au mouvement de dilatation (cas b) et de contraction (cas c) du sous-système $Na_2^+Ar_2$. Alors que les 2 couronnes planaires (courbe verte), entourant chaque noyau de Na_2^+, vont au contraire être en opposition de phase. Ainsi le rayon moyen de ces couronnes est alternativement réduit (cas b) ou agrandi (cas c) en fonction de l'élongation de Na_2^+.

Pour conclure l'analyse de ce premier mécanisme, on peut dire qu'en excitant électroniquement Na_2^+, on a provoqué un mouvement de respiration de toute la cavité coordonné avec celui de Na_2^+. Ce mouvement de respiration lié à la pression de la matrice va durer pendant les 5 à 7 premières picosecondes, selon la taille de cette dernière. Après cette première phase, on observe un changement de site du Na_2^+.

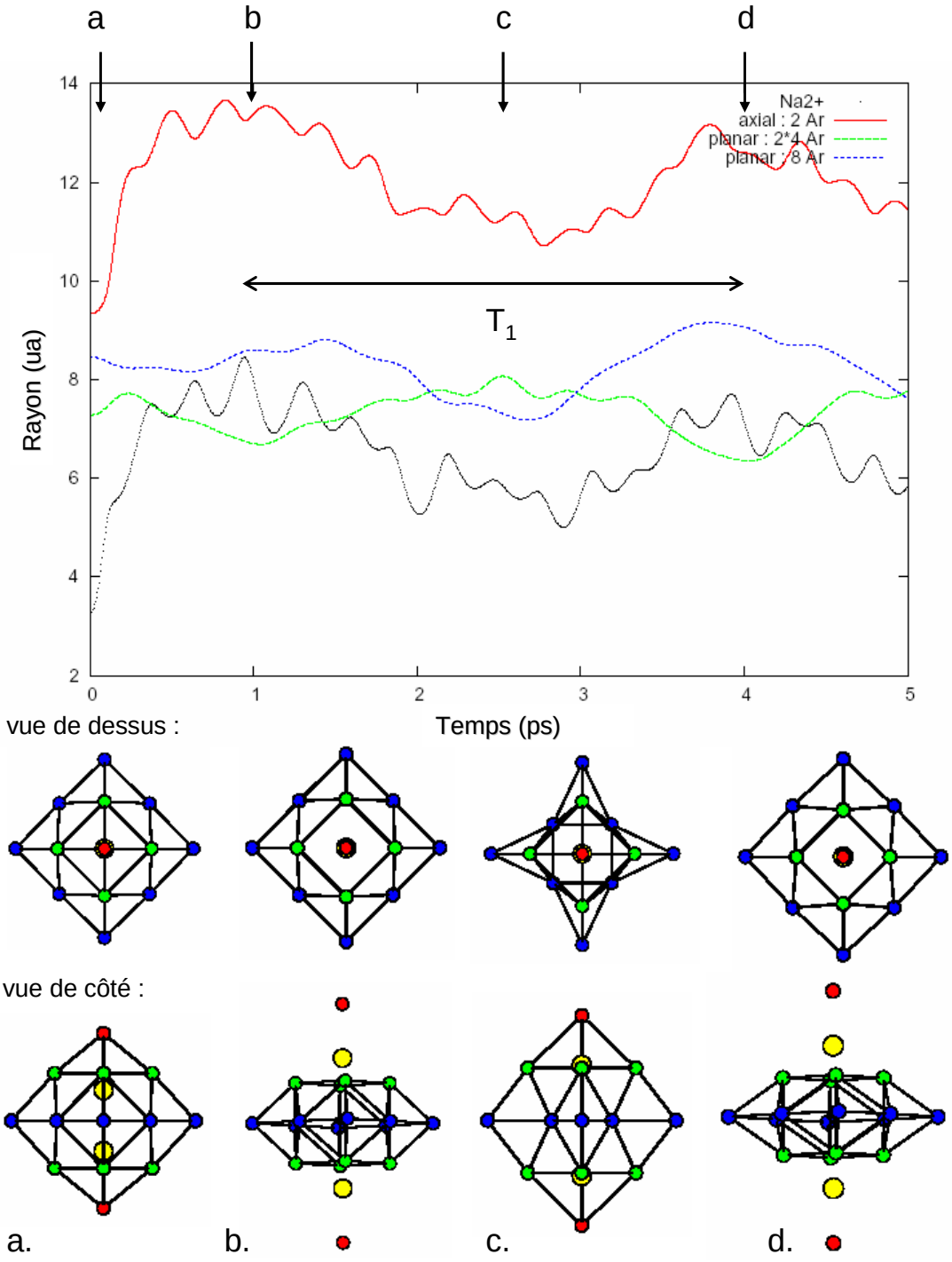


FIG. 5.24 – *Mouvement respiratoire de la cavité : en noir sur la figure et en jaune pour les structures le Na_2^+, en rouge les 2 argons alignés avec l'axe moléculaire, en vert les 2 couronnes constituées de 4 argons et en bleu, la grande couronne médiane contenant 8 argons.*

Changement de site

– *Déplacement de la rangée d'insertion de Na_2^+ :*
Les 5 à 7 picosecondes de la dynamique vont permettre aux systèmes $Na_2^+Ar_P$ (P≥248) de se relaxer vibrationnellement vers un nouveau site de piégeage pour Na_2^+. Cette nouvelle géométrie correspond à la translation d'une partie de la rangée de la matrice, dans laquelle est piégé Na_2^+. Ce mécanisme est reproduit dans la figure 5.25, pour le système $Na_2^+Ar_{530}$. D'après cette figure, on observe un allongement de 10 ua de la rangée d'insertion du Na_2^+. L'un des noyaux du Na_2^+, va en moins de 500 femtosecondes, remplacer l'atome d'argon le plus proche, qui, à son tour, va remplacer son voisin et ainsi de suite sur toute la demie-rangée. Cette brisure de symétrie se caractérise par l'apparition d'une onde de choc, se propageant le long de la rangée d'insertion du Na_2^+, de la molécule vers l'extérieur. La vitesse de propagation de cette onde de choc, pour le $Na_2^+Ar_{530}$, est estimée aux environs de 3000 m.s^{-1}. Cette vitesse est comparable à celle du son dans des systèmes solides [103].

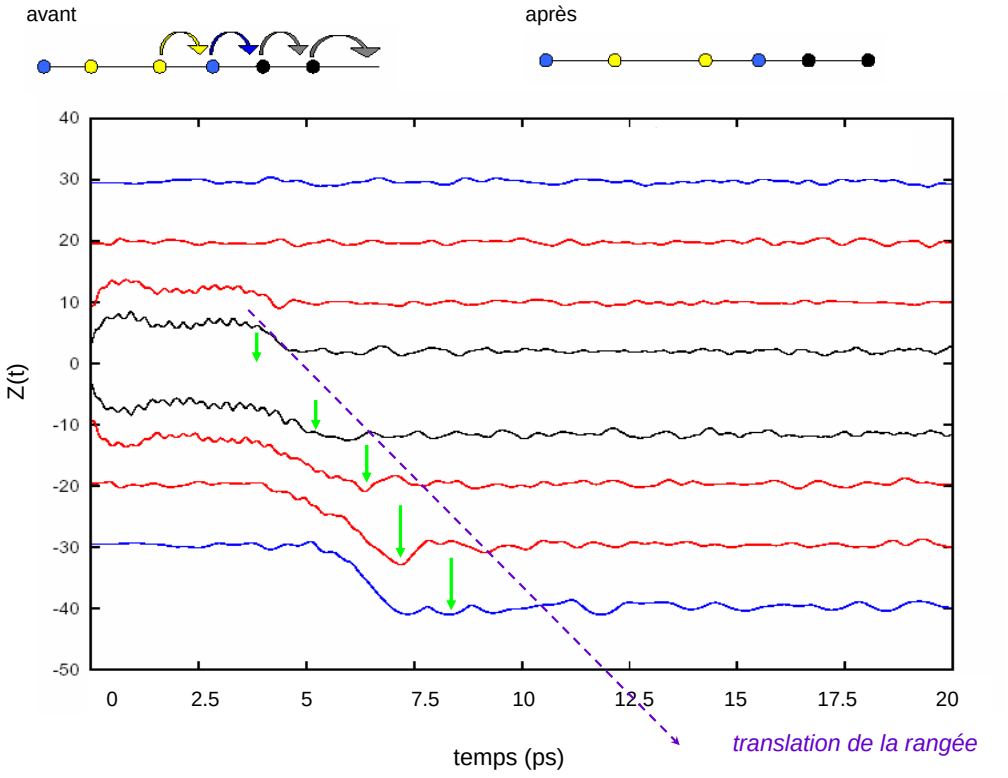


FIG. 5.25 – *Illustration du mouvement qualifié de tiroir, pour le système $Na_2^+Ar_{958}$.*

– *Nouveau site de piégeage* :
D'après les résultats des simulations adiabatiques (sans le TSH), au bout de 8 picosecondes, $Na_2^+Ar_{530}$ va osciller autour d'une nouvelle géométrie d'équilibre. Cette migration de toute une partie de la rangée d'insertion intervient en moins de 10 picosecondes. Le temps nécessaire au changement de site dépend de la pression de la matrice. Au bout de 20 picosecondes de dynamique, cette géométrie s'apparente à la géométrie d'équilibre, obtenue par notre méthode de relaxation du système dans son état excité $A^2\Sigma_u^+$. La figure 5.26 représente ces deux géométries pour le système $Na_2^+Ar_{530}$, dont les distances moléculaires de Na_2^+ sont comparables et de l'ordre de 14 ua. Pour les systèmes $Na_2^+Ar_P$ (P≥248), nous allons voir en comparant les trajectoires adiabatiques et non adiabatiques des systèmes $Na_2^+Ar_{530}$ et $Na_2^+Ar_{958}$ que ce mouvement de migration de Na_2^+ sera avorté au bout de quelques picosecondes.

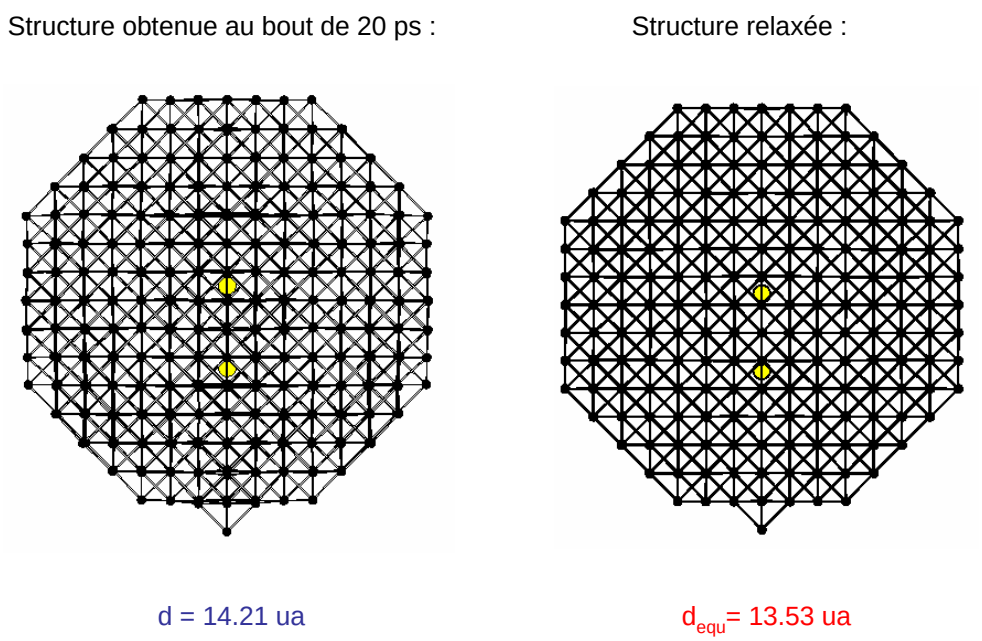


FIG. 5.26 – *Convergence entre les structures obtenues, au bout de 20 ps pour le système* $Na_2^+Ar_{958}$ *et pour une configuration d'équilibre de l'état* $^2\Sigma_u^+$*, de ce même système.*

Rôle du couplage non adiabatique

J'ai choisi de renouveller cette dynamique pour les systèmes $Na_2^+Ar_{530}$ et $Na_2^+Ar_{958}$, en introduisant le couplage non adiabatique. J'ai ainsi pu comparer l'effet de ce couplage sur le mouvement de relaxation vers un nouveau site de piégeage. J'ai procuré à chacun de ces systèmes, une certaine quantité d'énergie cinétique, comme je l'ai fait pour $Na_2^+Ar_{18}$. J'ai, ainsi, fourni une température initiale de 15 K pour $Na_2^+Ar_{530}$ et de 15 K et 30 K pour $Na_2^+Ar_{958}$. Exceptée la trajectoire de $Na_2^+Ar_{958}$ à 15 K, les deux autres ont toutes deux avorté ce mouvement de translation de Na_2^+ et de sa rangée de substitution, en moins de 10 picosecondes. La première phase de la dynamique (5 premières picosecondes) correspond à une amorce d'onde de choc, comme c'est le cas pour $Na_2^+Ar_{958}$ dans la figure 5.27. Ainsi ce début de migration de Na_2^+ va permettre un rapprochement des PES X et A, favorisant ainsi le couplage non adiabatique.

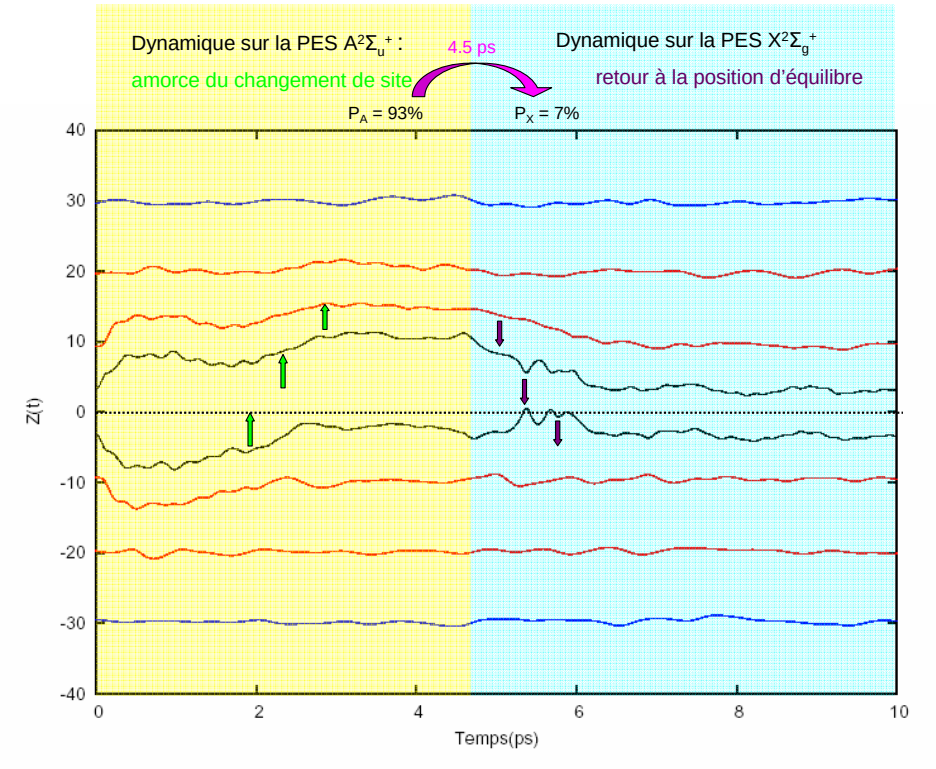


FIG. 5.27 – *Illustration de la désexcitation vibrationnelle du système $Na_2^+Ar_{958}$, par la projection selon l'axe z du mouvement atomique. La zone teintée de jaune correspond à une dynamique sur la PES A du Na_2^+ et la zone teintée de bleu, à une dynamique sur l'état X.*

Ainsi le système va changer de PES en effectuant un saut de surface vers l'état fondamental X de Na_2^+. Pour $Na_2^+Ar_{530}$, ce saut intervient plutôt que pour $Na_2^+Ar_{958}$ à 30 K (2.5 ps et 4.5 ps). Cette légère différence entre ces 2 dynamiques peut éventuellement s'expliquer par une différence du nombre de couches que contient chaque système. Cependant le manque de statistique m'empêche de conclure véritablement sur la différence entre ces deux trajectoires. Ce que l'on peut dire est que cette relaxation vers l'état fondamental va intervenir une fois que le mouvement de translation est avorté. Pour s'en rendre compte, j'ai tracé l'évolution temporelle de la projection selon l'axe z du mouvement atomique pour le système $Na_2^+Ar_{958}$. On voit clairement que le début de la dynamique ($\approx$ 5 premières picosecondes) est consacré au changement de site de Na_2^+. Il intervient deux fois plus vite par comparaison avec la dynamique adiabatique, car initialement ce système a reçu une énergie cinétique correspondant à une température de 30 K, favorisant ainsi l'agitation thermique. Puis, le système va progressivement se désexciter vibrationnellement en quelques picosecondes, pour retrouver sa configuration initiale (avant l'excitation). La figure 5.28 retrace le processus de désexcitation non radiative, que j'ai pu observer pour ces deux gros systèmes. On remarque que la géométrie d'équilibre de $Na_2^+Ar_{958}$ rapprochent les PES A et X, facilitant ainsi le saut de surface.

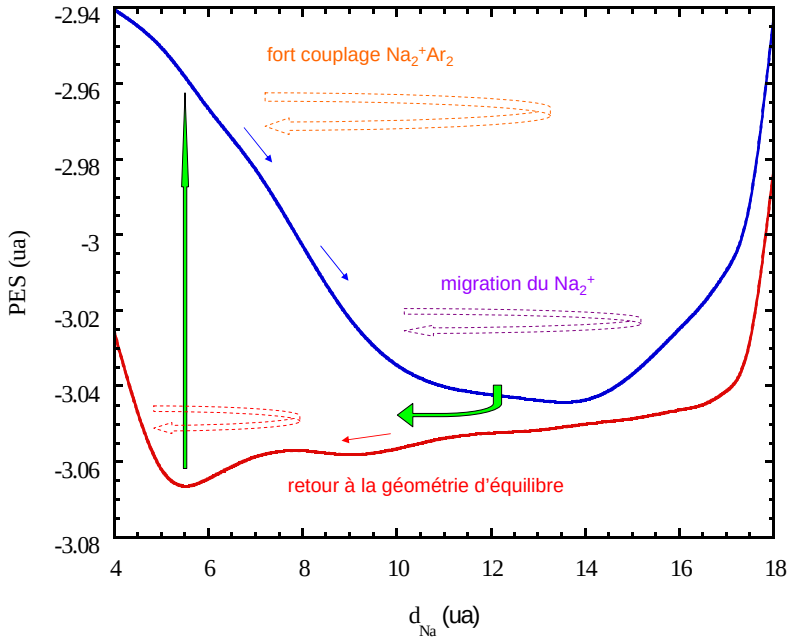


FIG. 5.28 – *Processus de désexcitation non radiative de $Na_2^+Ar_{958}$ en trois étapes. Les PES X (en rouge) et A (en bleu) de $Na_2^+Ar_{958}$ ont été calculées à partir de la géométrie d'équilibre de l'état A, en faisant varier uniquement la distance intermoléculaire de Na_2^+.*

5.4 Conclusion

Ce système modèle a 1-électron m'a permis de mettre en évidence l'influence de la taille de la matrice sur les propriétés statiques du $Na_2^+Ar_P$. Pour les petits systèmes ($P \leq 18$), il existe énormément d'isomères proches en énergie pour lesquels la distance d'équilibre du Na_2^+ est plus longue que celle du dimère libre. Pour $P \leq 5$, tous les argon vont s'agréger du même côté du Na_2^+ (symétrie C_n). A partir de $Na_2^+Ar_6$, il se produit un changement de symétrie ($C_n \longrightarrow D_n$) tendant à symétriser le système. Pour des systèmes plus gros ($P \geq 42$), le site de piégeage de Na_2^+ est un site purement substitutionnel de symétrie D_{4h}. Pour ces systèmes, la distance moléculaire d'équilibre de Na_2^+ va être réduite comparativement au cas libre, à cause du faible volume du site d'insertion. Ainsi, la matrice va fortement perturber les propriétés spectrales de Na_2^+. A ce sujet, nous avons identifier pour $Na_2^+Ar_P$ trois effets qui vont plus ou moins se compenser selon la taille de la matrice. Pour les petits systèmes ($P \leq 18$), la géométrie fait que l'énergie T_1 de la première transition verticale (dipôle parallèle au Na_2^+) va être décalée vers le bleu, alors que celle de T_2 (dipôle perpendiculaire au Na_2^+) vers le rouge. Pour ces systèmes c'est plutôt la géométrie qui gouverne les propriétés spectrales. Pour le cas, particulier de $Na_2^+Ar_8$, les énergies de transition (T_1 et T_2) sont quasiment confondues. En augmentant la taille de l'agrégat d'argon ($P \geq 18$), je n'observe que des décalages vers le bleu pour ces deux premières transitions. Ces effets dus à la présence de la matrice, résultent principalement de l'effet de confinement [20]. A partir d'une taille critique ($P=134$), les effets de la matrice à courte portée (confinement) et à longue portée (polarisation) vont se compenser. Pour le plus gros des systèmes étudiés ($Na_2^+Ar_{958}$), ces décalages ΔT_1 et ΔT_2 valent respectivement 450 meV et 73 meV, alors que pour $Na_2^+Ar_{134}$, on a ΔT_1=467 meV et ΔT_2=90 meV. Ceci traduit le fait que les effets de polarisation de la matrice induisant un décalage vers le rouge augmentent avec la taille de la matrice.
L'étude dynamique de la transition ($X \longrightarrow A$) m'a permis de distinguer 3 types de taille correspondant chacun à un scénario précis. Pour les petits systèmes à moins de 18 atomes (zone rouge de la figure 5.29), la cohésion du piège est inefficace face à l'importante quantité d'énergie cinétique de Na_2^+. Ainsi, pour ces petites tailles, on observe une dissociation plus ou moins retardée, suivie d'une importante atomisation de l'agrégat.

Pour les systèmes intermédiaires, l'étude de 100 trajectoires non adiabatiques pour $Na_2^+Ar_{18}$ conduit à une désexcitation non radiative de Na_2^+ en moins d'une picoseconde. Avec ces systèmes simples, on peut se rendre compte de l'importance des couplages non adiabatiques sur la dynamique dissociative de $Na_2^+Ar_P$. Cette dissociation empêchée oblige les systèmes intermédiaires à se débarrasser d'un certain nombre d'atomes d'argon (zone orange). Pour les gros systèmes la dissociation est systématiquement évitée, soit par une relaxation vibrationnelle autour d'une géométrie d'équilibre de l'état A de $Na_2^+Ar_P$ (correspondant au changement de site du Na_2^+), soit par une désexcitation non radiative, due à une amorce de changement site, permettant le rapprochement des PES. Pour ces gros systèmes, la taille de la matrice permet d'évaluer la durée de vie non radiative de cet état à quelques picosecondes.

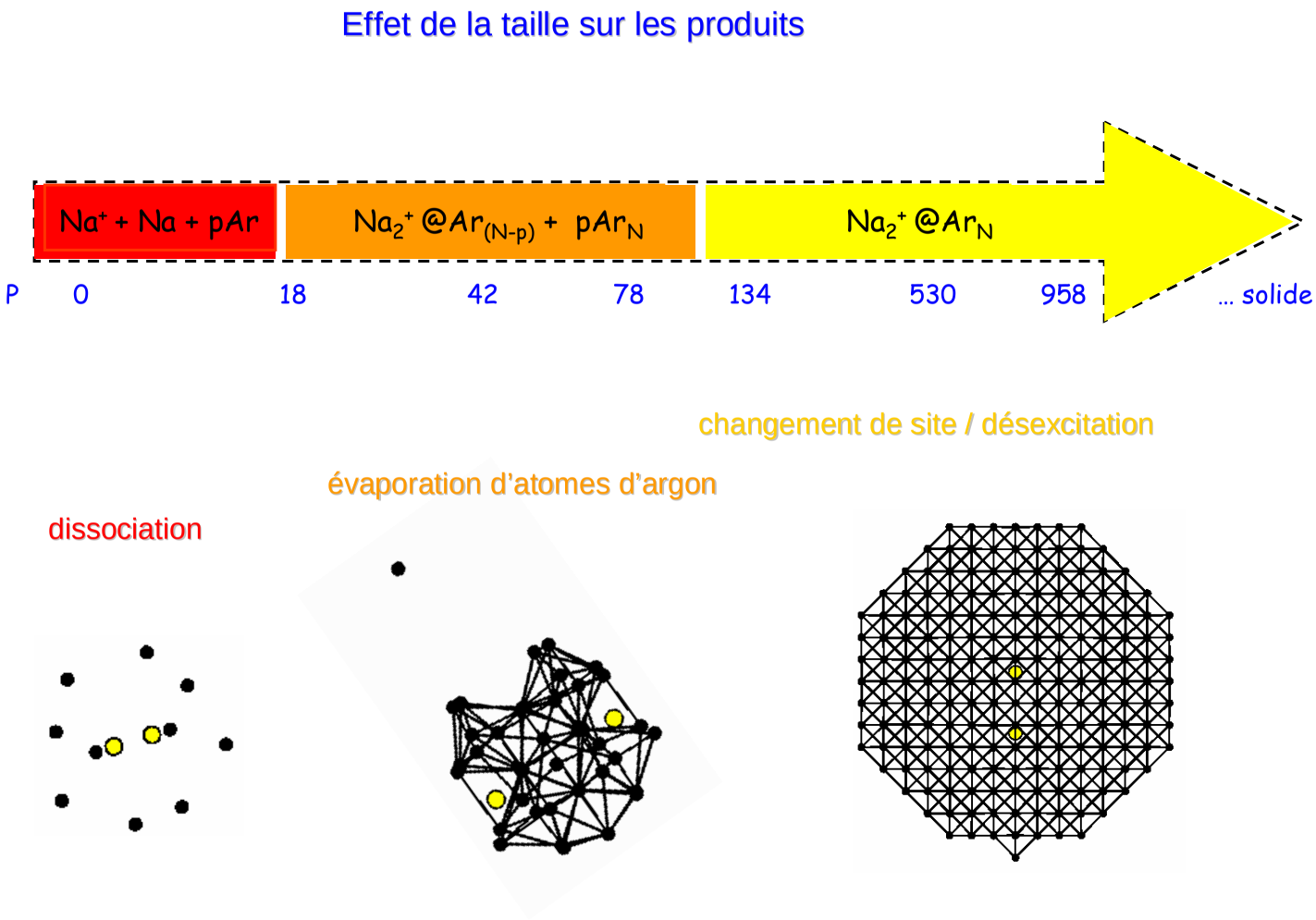


FIG. 5.29 – *Schéma bilan de la dynamique dissociative de* $Na_2^+Ar_P$*, en fonction de la taille.*

Chapitre 6

Na_2Ar_P : influence du site de piégeage

6.1 Introduction

Nous nous sommes intéressés aux systèmes à 2-électrons actifs tels que Na_2 et Na_3^+. Les résultats préliminaires sur le trimère ont démontré la viabilité de notre méthode de calcul. J'ai décidé de ne pas en discuter dans ce manuscrit car le manque de temps ne m'a pas permis de finaliser cette étude. Ainsi, j'ai choisi de présenter uniquement les résultats de Na_2Ar_P. Pour ce système, une étude approfondie des propriétés spectrales et géométriques en fonction de la taille de la matrice a déjà été réalisée en TDDFT [20, 21]. Ces travaux vont ainsi constituer une source de comparaison. D'après cette étude, le site de piégeage de Na_2 le plus vraisemblable est un site doublement substitutionnel dans lequel la molécule est insérée dans une rangée dense d'une matrice CFC d'argon. Le système relaxé présente dans ce cas une symétrie D_{2h}. Les spectres d'absorption de Na_2 immergé [57] présentent 2 bandes intenses correspondant aux transitions verticales respectivement (X⟶A) et (X⟶B) où X est l'état fondamental $^1\Sigma_g^+$ de Na_2 et A et B les états excités $^1\Sigma_u^+$ et $^1\Pi_g$. D'après le calcul en TDDFT, la matrice modifie extrêmement peu l'énergie d'absorption relative à la première transition verticale (X→A) de Na_2. En revanche, sa présence va décaler vers le bleu celle de la seconde transition (X→B). Ainsi d'un point de vue statique, il semble que la matrice ne modifie que peu les propriétés de Na_2.

Notre méthode de calcul d'interaction de configurations permet d'étudier non seulement les propriétés d'absorption, comme la TDDFT, mais aussi les propriétés d'émission. En effet, notre méthode de calcul nous permet d'obtenir, en utilisant la méthode de relaxation décrite au chapitre 4, un minimum d'énergie pour les états excités. Ainsi, en effectuant une transition verticale de ce minimum vers l'état fondamental de Na_2, nous pouvons estimer une valeur de l'énergie d'émission de Na_2 libre ou immergé dans la matrice. A ce propos, de récentes mesures expérimentales sur la luminescence de Na et Na_2 en argon ont fait l'objet d'une thèse dans le groupe de J.Mc Caffrey [57]. La section 6.3 est consacrée à l'exploitation de nos calculs sur les systèmes Na_2 libre et $Na_2Ar_{P=132,1094}$. Nous avons entrepris cette démarche dans le but de nous assurer de la bonne qualité de nos résultats, ce qui est une condition nécessaire à toute étude dynamique.

Cependant, ce dimère tout comme les autres agrégats neutres de sodium s'insère plus facilement à la surface de la matrice. J'ai donc étudié l'influence du site de piégeage de Na_2 en l'immergeant dans la matrice ou en le déposant à sa surface. Les géométries d'équilibre de ces 2 configurations sont présentées à la section 6.2 de ce chapitre.

D'un point de vue dynamique, je me suis intéressée à deux types de transitions : l'excitation (X⟶A) de Na_2 et l'ionisation de Na_2. Nous allons voir que la dynamique de Na_2 excité ou ionisé est contrôlée par la forme des PES de la molécule et par son interaction avec la matrice. La figure 6.1 représente les courbes d'énergies potentielles correspondant aux états X,A et B de Na_2 et X',A' de Na_2^+. Dans le cas libre, la molécule Na_2 présente des PES excitées parallèles à celle de l'état de l'état fondamental de Na_2. Ainsi, comme nous le verrons à la section 6.4, la dynamique de Na_2 immergé suivant la transition (X→A) ne devrait pas être trop différente de celle obtenue dans le cas libre.

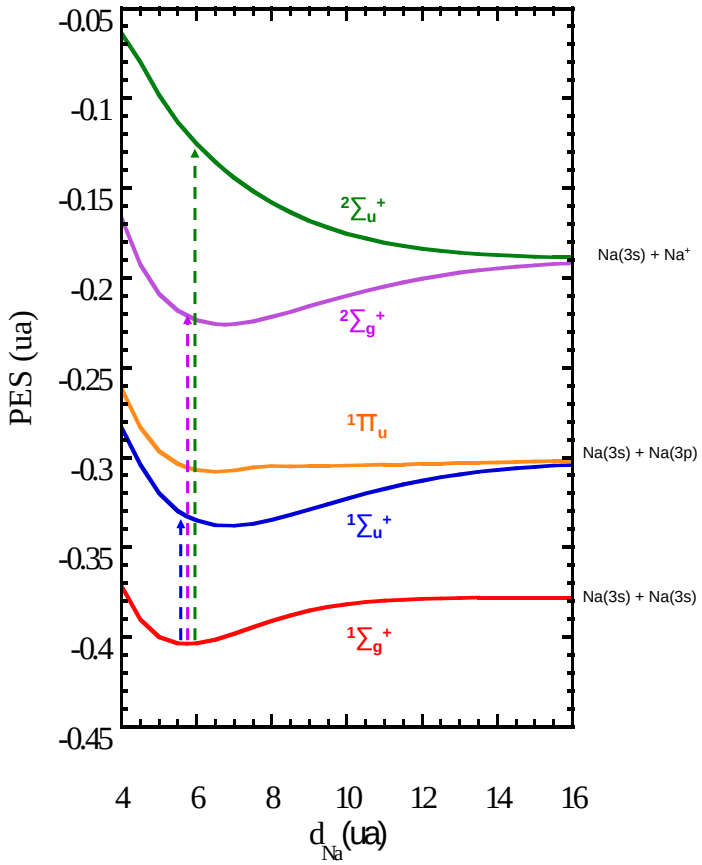


FIG. 6.1 – *Représentation des PES de Na_2 libre pour les états X,A et B et celles de Na_2^+, pour les états X et A. Les flèches indiquent les trois transitions verticales que nous avons étudiées.*

Pour l'ionisation, j'ai étudié les transitions verticales (X→X') et (X→A') où X' est l'état fondamental du Na_2^+ et A' l'état excité. Ces transitions son symbolisées par des flèches sur la figure 6.1. Du point de vue de l'interaction avec la matrice, celle de Na_2 est très différente de celle de Na_2^+, puisque ce dernier va polariser d'avantage la matrice. Si nous nous intéressons à des systèmes d'argon finis, le dimère est susceptible de se déposer à la surface de la matrice. J'ai donc étudié les dynamiques (X⟶X') et (X⟶A') pour Na_2 déposé en surface ou inserré en matrice. Les résultats de ces dyna-

miques sont présentés dans la section 6.5 pour la configuration en matrice et en section 6.6 pour la configuration en surface. Ces résultats ont été obtenus à partir d'une seule trajectoire générique qui nous permet tout de même d'illustrer qualitativement l'influence du site de piégeage.

6.2 Géométries d'équilibre

Avant d'entreprendre toute étude dynamique du Na_2Ar_P, il m'a fallu déterminer les géométries d'équilibre de Na_2 immergé (configuration en matrice) et à la surface de la matrice. J'ai utilisé pour cela la méthode de relaxation décrite au chapitre 4. Pour la configuration en matrice, je suis partie de la géométrie d'équilibre obtenue en TDDFT [20], que j'ai relaxée pour 2 tailles de matrice : P=132 et P=1094. Après un recuit numérique, j'ai obtenu pour ce site de piégeage doublement substitutionnel la même symétrie D_{2h} que le calcul en DFT. La géométrie d'équilibre de Na_2Ar_{132} correspond à une distance d'équilibre de Na_2 de 5.74 ua. Cette valeur est identique à celle de la molécule libre et comparable à celle trouvée pour la matrice de plus grande taille (P=1094) qui vaut 5.76 ua. Ainsi, pour cette configuration en matrice, le volume du site de piégeage est suffisamment grand pour accueillir Na_2. L'énergie d'insertion calculée en utilisant la formulation présentée à la section 5.2 du chapitre 5 (sans tenir compte du terme de polarisation dû à la présence d'une molécule chargée) est positive et vaut +137 meV pour le Na_2Ar_{1094}. Le fait que cette énergie soit positive indique que n'est pas la configuration la plus stable pour ce système.

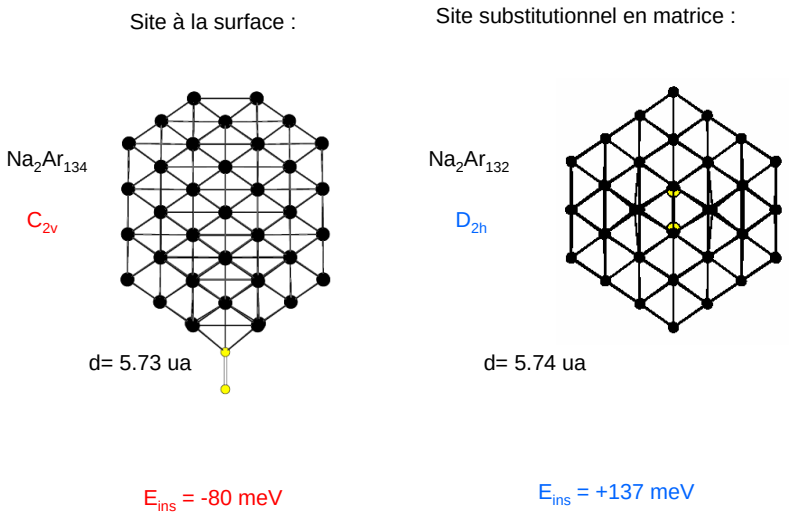


FIG. 6.2 – *Représentation des deux sites de piégeage possibles de Na_2 avec une matrice d'argon comprenant une centaine d'atomes.*

Il m'a donc fallu déterminer une géométrie d'équilibre de la configuration en surface. Après plusieurs tentatives, j'ai trouvé pour le système Na_2Ar_{134}, une géométrie d'équilibre de symétrie C_{2v}. Dans cette configuration, la géométrie relaxée est en forme de *bilboquet* dont une repésentation est donnée dans la figure 6.2. Contrairement à la configuration en matrice, la longueur d'équilibre du dimère est légèrement raccourcie (d_{equ}=5.73 ua). D'après notre calcul, l'énergie d'insertion est négative et de -80

meV pour Na_2Ar_{134}, ce qui traduit le fait que ce site de piégeage est thermodynamiquement plus stable. Pour cette configuration en surface, je n'ai pas étudié de système de plus grosse taille.

La détermination des géométries d'équilibre du Na_2, immergé ou à la surface, révèle une faible modification des propriétés statiques de l'état fondamental de Na_2. En effet, j'ai trouvé pour ces deux configurations des distances d'équilibre pour le dimère comparables à celle obtenue pour le cas libre. Cependant, notre théorie d'IC sous-estime la distance d'équilibre du Na_2 en utilisant une base *6s5p1d* (voir la section 4.3 du chapitre 4). Cela vient du fait que l'on travaille avec une base un peu petite, ce qui a pour effet de raccourcir la longueur du dimère. Par ailleurs notre pseudopotentiel souffre également de quelques petites imperfections.

6.3 Propriétés d'absorption et d'émission de Na_2Ar_P

De récentes mesures de spectroscopie [57] portant sur l'atome et le dimère de sodium piégés dans des matrices d'argon à basse température m'a permis de confronter nos prédictions, à celles de J.Mc Caffrey. Pour cela, j'ai calculé les énergies d'absorption T_{abs} et d'émission T_{em} du Na_2, pour les deux configurations de Na_2 (immergé ou en surface). Je me suis intéressée uniquement aux deux premières transitions verticales (X⟷A) et (X⟷B) du Na_2. Tous ces résultats sont regroupés sous la forme d'un tableau 6.1.

6.3.1 Transition X⟷A

Energies d'absorption

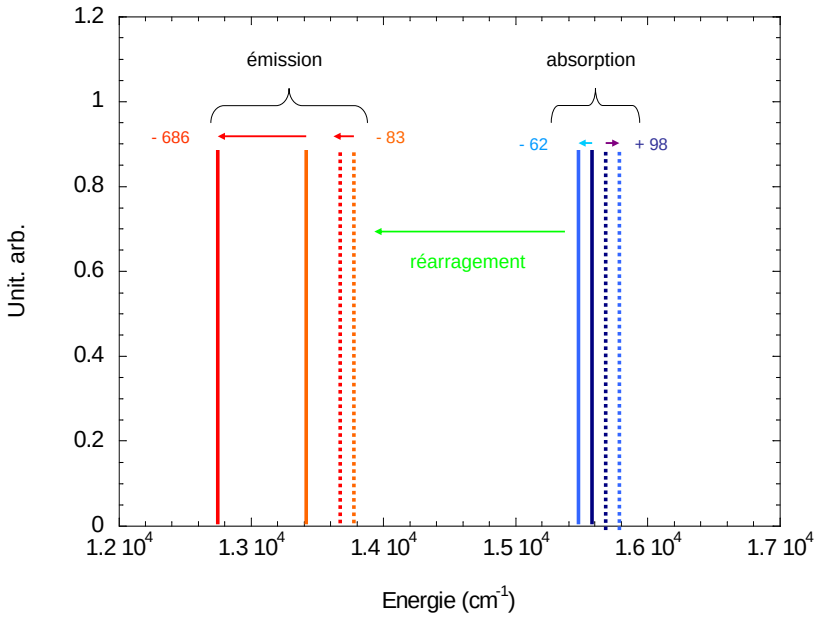


FIG. 6.3 – *Comparaison des propriétés d'absorption (X⟶A) et d'émission (A⟶X) de Na_2 libre ou en matrice. Les lignes en continue correspondent au calcul et les lignes discontinues à l'expérience de Mc Caffrey [57]. Les flèches représentent l'effet de la matrice, sur ces énergies d'absorption et d'émission.*

La première transition verticale (X→A) du Na_2 libre correspond à une énergie d'absorption de 15574 cm^{-1} d'après notre calcul en IC avec une base *6s5p1d*. Cette énergie est comparable à la valeur expérimentale de Kaminsky [80], 15652 cm^{-1}, à 100 cm^{-1} près. Pour le site doublement substitutionnel, je trouve des énergies d'absorption de 15512 cm^{-1} pour Na_2Ar_{132} et de 15021 cm^{-1} pour Na_2Ar_{1094}. Ces deux valeurs sont comparables aux mesures de J.Mc Caffrey *et al* qui situent cette première transition aux alentours de 15750 cm^{-1}. Ainsi, pour ce site de piégeage doublement substitutionnel, notre méthode d'IC prédit un léger décalage vers le rouge d'environ -500 cm^{-1}, pour le plus gros des systèmes étudiés (P=1094). Cet effet de la matrice a déjà été prédit pour différents sites de piégeage du Na_2 (voir le tableau 6.1). Il a été observé que plus le volume d'insertion est grand (en ôtant 7 ou 9 argon), plus la matrice va décaler vers le rouge l'énergie d'absorption. F. Spiegelmann et B. Gervais ont trouvé pour ces sites des décalages bien plus importants compris entre -600 et -1400 cm^{-1}. Pour le site purement substitutionnel, le calcul en DFT de B. Gervais *et al* [20] prédit un décalage vers le rouge de -25 cm^{-1}, pour une matrice ayant plus de 1000 atomes d'argon. Pour ce site, ces auteurs trouvent une énergie d'absorption pour Na_2 supérieure à celle trouvée pour le site doublement substitutionnel et concluent que ce site ne peut correspondre à celui de l'expérience.

D'un point de vue qualitatif, notre méthode de calcul en IC, associée à la base *6s5p1d/1s*, prédit pour ce site doublement substitutionnel un effet de la matrice en accord avec le spectre d'absorption de J.Mc Caffrey [57]. En effectuant la différence d'énergie ΔT_{abs} entre l'énergie d'absorption du Na_2 immergé [57] et du Na_2 libre [80], je trouve un décalage vers le bleu de +100 cm^{-1}. D'après ces expériences, l'effet de la matrice est de décaler vers le bleu l'énergie d'absorption de la transition (X→A) de Na_2. En faisant la même opération, je trouve pour Na_2Ar_{132} un décalage de -62cm^{-1}. En augmentant la taille de la matrice, je trouve un décalage vers le rouge plus important, de l'ordre de -500 cm^{-1}. Ceci vient du fait qu'en augmentant la taille de la matrice, on augmente ses effets de polarisation. Nous avions déjà constaté ce phénomène avec l'étude faite au chapitre 5 sur les propriétés spectrales de $Na_2^+Ar_P$ en fonction de P. Cette différence entre notre calcul et l'expérience provient certainement de la paramétrisation de notre pseudopotentiel qui a été effectuée avec une base trop petite. Cependant les effets de la matrice sont infimes pour cette transition (X→A) de Na_2 comparativement à Na_2^+, que nous avons jugé intéressant de comparer les propriétés dynamiques de la molécule libre et immergée. Le rôle de la matrice sera certainement moindre étant donné que l'état A n'est pas dissociatif dans le cas de Na_2 libre.

Energies d'émission

Pour estimer une valeur de l'énergie d'émission, j'ai relaxé les systèmes Na_2 et Na_2Ar_{132} pour l'état A de Na_2, impossible à faire avec une théorie de type TDDFT. Pour les géométries d'équilibre obtenues, la distance du Na_2 est de 5.74 ua pour le cas libre et de 5.74 ua pour Na_2 immergé. D'après ce résultat, on peut dire que la matrice va peut modifier la PES de l'état A de Na_2. En effectuant la transition verticale (A→X) à partir de ce minimum d'énergie pour l'état A de Na_2, je peux définir une énergie d'émission T_{em} (voir la flèche rouge de la figure 6.4).

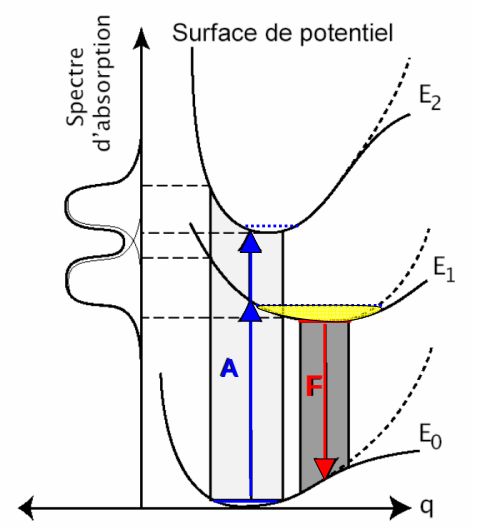


FIG. 6.4 – *Représentation schématique du phénomène d'absorption et d'émission ou fluorescence. Les courbes en pointillé indiquent la présence de la matrice.*

Pour le cas libre, je trouve T_{em}=13403 cm^{-1}, valeur relativement proche de la valeur expérimentale [80, 104] de l'ordre de 13775 cm^{-1}. Pour Na_2Ar_{132}, cette énergie est décalée vers le rouge d'environ -700 cm^{-1} comparée à celle du cas libre, et dans ce cas T_{em}=12717 cm^{-1}. Cet effet de la matrice est surestimé par rapport au décalage de -83 cm^{-1} obtenu en comparant les valeurs expérimentales de Kaminsky pour le dimère libre et de J.Mc Caffrey pour le dimère immergé. Cette différence entre nos prédictions et l'expérience vient du fait que notre méthode de calcul suppose que le système va se désexciter, lorsque son énergie potentielle est minimum. Cette vision statique des choses est représentée sur la figure 6.4. Or il n'est pas évident que le système se désexcite exactement pour cette géométrie d'équilibre. Pour s'en assurer, il aurait fallu effectuer une centaine de trajectoires sur l'état excité A de Na_2 et faire la moyenne statistique de cette énergie d'émission. Or ce travail nécessite beaucoup de temps de calcul comme nous l'avons déjà mentionné au chapitre 4.
Nos calculs tout comme l'expérience prédisent pour un même système une énergie d'émission systématiquement plus basse que celle d'absorption. Ce décalage vers le rouge de ces deux énergies provient principalement du réarrangement de Na_2 (extension de liaison) entre les 2 géométries d'équilibre. Pour le système Na_2Ar_{132}, ce décalage est d'environ -2800 cm^{-1} alors que celui déduit des mesures de J.Mc Caffrey est de -2100 cm^{-1}.

6.3.2 Transition X⟷B

L'état $B^1\Pi_u$ de Na_2 libre est dégénéré et la symétrie D_{2h} du site de piégeage permet de lever cette dégénérescence en matrice. Ainsi nous obtenons 2 états B et B' pour Na_2 immergé dont nous ne retiendrons que celui de plus basse énergie, c'est à dire l'état B.

Energies d'absorption

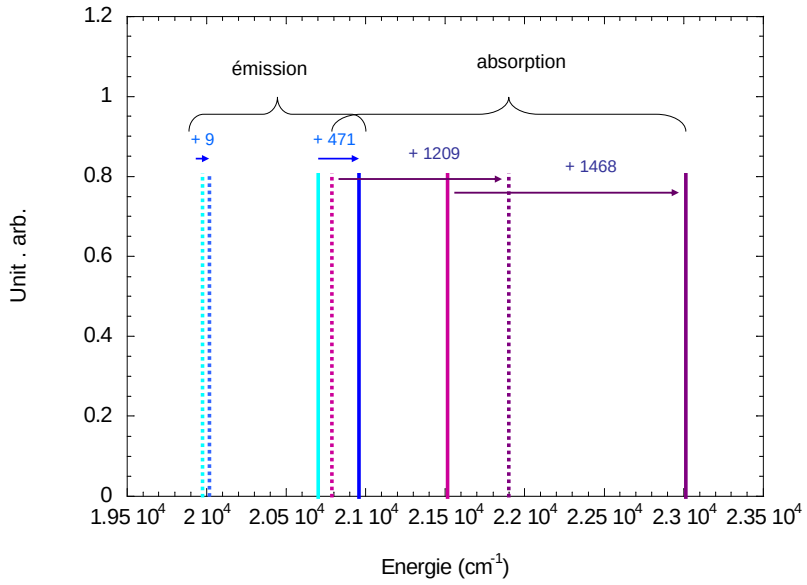


FIG. 6.5 – *Comparaison des propriétés d'absorption (X⟶B) et d'émission (B⟶X) de Na_2 libre ou en matrice. Les lignes en continue correspondent au calcul et les lignes discontinues à l'expérience de Mc Caffrey [57]. Les flèches représentent l'effet de la matrice sur ces énergies d'absorption et d'émission.*

Pour la seconde transition verticale (X⟶B) de Na_2, notre avons réalisé la même approche que pour la transition (X⟶A). Pour le cas libre, notre calcul surestime de 900-1000 cm^{-1} l'énergie d'absorption mesurée expérimentalement par Kusch [81]. Contrairement à la première transition verticale de type ($\Sigma \rightarrow \Sigma$) notre base fournit de moins bons résultats concernant les transitions de type ($\Sigma \rightarrow \Pi$) qu'un calcul de type DFT [20] (voir tableau 6.1). Notre base de GTO *6s5p1d/1s* n'est pas assez étendue pour traiter correctement les transitions de type ($\Sigma \rightarrow \Pi$). Ainsi toutes nos prédictions vont être entachées d'une erreur d'environ -1000 cm^{-1}. Pour Na_2Ar_{132}, je trouve une énergie d'absorption T_{abs} de 22900 cm^{-1}, qui sera réduite de 400 cm^{-1} pour une plus grosse matrice (P=1094), dû aux effets de polarisation. Malgré cette surestimation des énergies d'absorption, nous sommes capables de reproduire l'effet de la matrice sur cette seconde transition. Je retrouve la tendance de l'expérience, à savoir que la matrice va décaler vers le bleu l'énergie d'absorption de Na_2 libre d'environ 1000 cm^{-1} pour la plus grosse matrice (P=1094). La figure 6.5 illustre cet effet en reproduisant les énergies d'absorption et d'émission, issues de notre calcul et de l'expérience.

Energies d'émission

En ce qui concerne les énergies d'émission, j'ai également supposé que la transition (B→X) s'effectue à partir de la géométrie d'équilibre de l'état $B^1\Pi_u$ de Na_2. Pour Na_2 libre, je trouve une énergie d'émission de 20467 cm^{-1} et, pour Na_2 immergé (P=132), une énergie d'émission de 20938 cm^{-1}. Tout comme les énergies d'absorption, nos calculs surestiment les valeurs expérimentales de Kusch pour Na_2

et de J.Mc Caffrey pour Na_2 immergé. Malgré cette différence, nous retrouvons un décalage vers le bleu dû à la présence de la matrice que nous estimons à +471 cm^{-1}, pour seulement +9 cm^{-1} d'après les mesures expérimentales. Je n'ai pas fait de calcul concernant l'émission de Na_2Ar_{1094}, mais étant donné que les effets de polarisation sont plus importants pour ce système, nous pouvons supposer que cet effet sera réduit en augmentant la taille de la matrice.

Etant donné le manque de précision de notre calcul concernant cette seconde transition, je n'ai pas jugé pertinent d'étudier les propriétés dynamiques relatives à cette dernière. De plus, cette transition peut entraîner le peuplement d'autres états par la méthode de saut de surfaces. En effet, il existe des croisements entre la PES de l'état B de Na_2 et les PES des autres états excités [76]. Ainsi cette transition nécessiterait l'utilisation de l'algorithme de saut de surfaces de Tully et un grand nombre de trajectoires. Or nous avons développé cet algorithme de TSH uniquement pour des systèmes à 1-électron. Ainsi je n'ai pas jugé pertinent d'étudier les dynamiques issues des transitions (X→B) de Na_2. En revanche pour la transition (X→A), l'énergie déposée au sein de Na_2 est indépendante du système (libre, immergé et en surface), facilitant ainsi l'analyse des résultats de la dynamique. Pour conclure cette étude sur les propriétés spectrales de Na_2Ar_{132}, on peut dire que, de manière générale, l'effet de la matrice est moins important pour Na_2 que pour Na_2^+. Ceci est principalement dû au fait que ce dernier polarise d'avantage la matrice. Cependant, si nous souhaitons fournir de meilleurs résultats sur les propriétés spectrales, il nous faut retravailler notre pseudopotentiel. La précision actuelle de notre méthode est cependant suffisante pour étudier les propriétés dynamiques.

description	système	q_{Ar}	$T_{abs}(cm^{-1})$	$\Delta T_{abs}(cm^{-1})$	$T_{em}(cm^{-1})$	$\Delta T_{em}(cm^{-1})$	$E_{ins}(eV)$
$X \longleftrightarrow A$							
Expérience :							
Kaminsky [80]	Na_2		15652				
Babaky [104]	Na_2				13775		
Mc Caffrey [57]	Na_2@Ar		15750	+ 98	13672	-83	
Théorie :							
6s5p1d	Na_2		15574		13403		
6s5p1d/1s	Na_2Ar_{132}	2	15512	-62	12717	-686	+238
6s5p1d/1s	Na_2Ar_{1094}	2	15021	-535			+137
6s5p1d/1s	Na_2Ar_{134} surf		15455	-119			-80
Gervais [20]	Na_2		16600				
Gervais [20]	Na_2Ar_{132}	2	16560	-20/-250			+ 170
Gervais [20]	Na_2Ar_{134}	1	17450	+850/+700			+ 289
Gervais [20]	Na_2Ar_{128}	7	15500	-1100/-1200			+ 339
Gervais [20]	Na_2Ar_{132}	9	16200	-400/-610			+ 404
Spiegelmann [16]	Na_2		15546				
Spiegelmann [16]	Na_2Ar_{54}	9	14083	-1463			
$X \longleftrightarrow B$							
Expérience :							
Kusch [81]	Na_2		20687				
Mc Caffrey [57]	Na_2@Ar		21896	+1350	19996	+9	
Théorie :							
6s5p1d	Na_2		21522		20467		
6s5p1d/1s	Na_2Ar_{132}	2	22990	+1468	20938	+471	+238
6s5p1d/1s	Na_2Ar_{1094}	2	22541	+1019			+137
6s5p1d/1s	Na_2Ar_{134} surf		21245	-277			-77
Gervais [20]	Na_2		20600				
Gervais [20]	Na_2Ar_{132}	2	21850	+1163/+800			+ 170
Gervais [20]	Na_2Ar_{134}	1	20700	+13/-200			+ 289
Gervais [20]	Na_2Ar_{128}	7	21850	+1163+900			+ 339
Gervais [20]	Na_2Ar_{132}	9	21000	+313/0			+ 404

TAB. 6.1 – *Tableau regroupant les énergies d'absorption T_{abs} et d'émission T_{em}, du dimère de sodium libre ou piégé dans des matrices solides d'argon à basse température. ΔT_{abs} et ΔT_{em}, représentent les différences d'énergie entre les configurations en matrice/à la surface et libre. Pour comparer la stabilité des différents sites de piégeage, ce tableau contient également les énergies d'insertion E_{ins}, ainsi que le nombre d'atomes d'argon q_{Ar} à ôter.*

6.4 Transition (X→A) : une dynamique vibrationnelle non amortie

La particularité de la première transition ($X^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Sigma_u^+$) de Na_2 est que la quantité d'énergie $\hat{E}_{exc}$ déposée au sein du dimère, de l'ordre de 1.9 eV, ne dépend ni de la présence de la matrice, ni même de sa taille (voir tableau 6.1). De plus, pour les deux configurations libre ou piégé, Na_2 se trouve initialement à la même distance intermoléculaire de 5.74 ua. Pour le cas libre, cette transition électronique conduit à un mouvement de vibration de Na_2 autour d'une distance moléculaire médiane proche de celle de la géométrie d'équilibre de l'état $A^1\Sigma_u^+$. La figure du haut 6.6 représente l'évolution temporelle de la distance de Na_2 libre et piégé dans des matrices de différentes tailles. Pour le cas libre, la distance médiane du dimère est de 7.16 ua associée à une période de vibration de 295 femtosecondes. Pour les cas où la matrice est présente, on observe une légère diminution de cette distance médiane, de l'ordre de 20% pour celle de plus grosse taille (P=1094), accompagnée d'une diminution de la période de vibration jusqu'à 276 fs. Cet effet de pression de la matrice intervient dès le début de la dynamique. Il est indépendant de la taille de la matrice. En effet, pour les deux systèmes auxquels je me suis intéressée (P=132 et P=1094), la distance médiane de Na_2 est d'environ 6.9 ua. Nous voyons ainsi que le volume de ce site de piégeage doublement substitutionnel est suffisamment large pour permettre à Na_2 de vibrer librement, comme si la matrice n'existait pas.

Contrairement à Na_2^+, les transferts d'énergie cinétique entre la molécule et la matrice sont extrêmement faibles. En effet, l'énergie déposée au sein de la molécule est principalement convertie en énergie potentielle. Ainsi, quelleque soit la taille de la matrice, l'énergie cinétique de Na_2 n'excède jamais 10% de l'énergie d'excitation. Pour le cas libre, la valeur maximale de l'énergie cinétique de Na_2 est de 150 meV, en présence de la matrice (P=1094), cette valeur est légèrement réduite, à 114 meV. La figure du bas 6.6 permet de comparer les énergies cinétiques de Na_2 libre et piégé dans une matrice de grande taille. De manière générale, l'énergie cinétique moyenne de la matrice est faible, de l'ordre de 40 meV pour P=1094. Ceci correspond à une énergie cinétique moyenne par atome d'argon largement inférieure au meV. Ce comportement indique que les configurations d'équilibre du Na_2Ar_{1094} pour les états X et A du Na_2 sont très proches et, par conséquent, cela demande peu de réarrangements de la part de la matrice.

Pour cette transition, le dimère va garder la quasi-totalité de l'énergie d'excitation, principalement sous forme d'énergie potentielle, qu'il soit libre ou immergé. Au cours de la dynamique, Na_2 transforme une partie de son énergie potentielle en énergie cinétique lui permettant de vibrer librement, même en présence d'une grande matrice, où la pression des argon est plus forte. Nous constatons que l'effet de cage de la matrice est insuffisant pour amortir le mouvement de vibration du Na_2. Au début, nous avions pensé que ce non amortissement pouvait provenir de la différence de masse entre le dimère et la matrice. Ainsi, j'ai recommencé la dynamique du Na_2Ar_{132}, en ajustant les masses du sodium, à celle de l'argon, afin de faciliter les transferts d'énergies cinétiques entre les deux sous-systèmes. Ce changement de masse n'a rien donné de significatif si ce n'est une légère augmentation de l'amplitude (d'environ 0.1 ua) et de la période de vibration du Na_2, jusqu'à 370 fs (voir la figure du haut de 6.6). Dans ce cas précis, le sodium étant plus lourd, son mouvement est donc ralenti, mais sans pour autant s'amortir (pour des temps inférieurs à 20 ps). Contrairement au Na_2^+, je n'observe donc pas de couplage vibrationnel entre les deux sous-systèmes aussi marquant. Nous constatons que pour Na_2Ar_P l'effet cinématique ne domine pas la dynamique de l'état excité A de Na_2.

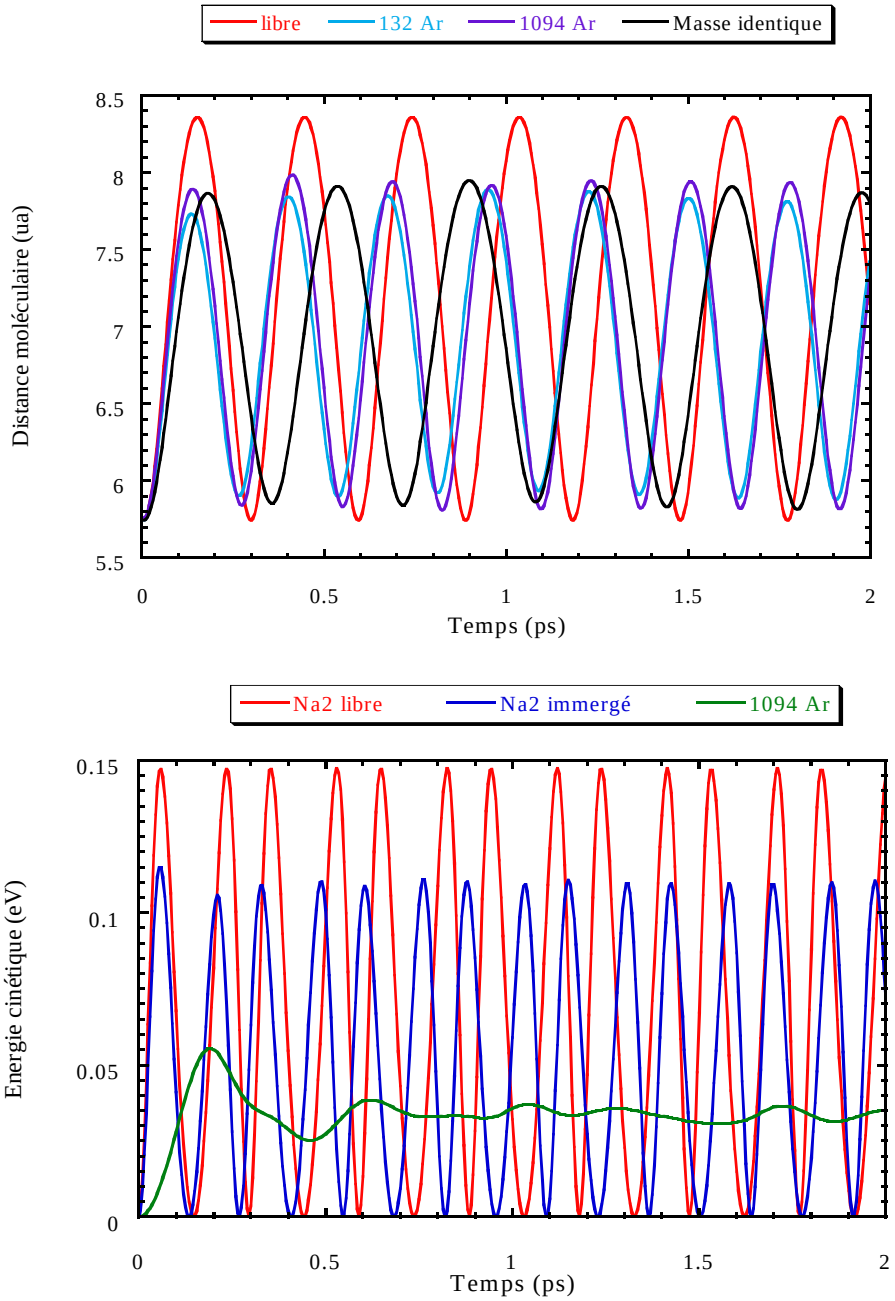


FIG. 6.6 – *Figure du haut : Evolution temporelle de la distance moléculaire de Na_2 libre, ou piégé dans une matrice de 132 (en noir en ajustant la masse du sodium à celle de l'argon)et 1094 argons, pendant les deux premières picosecondes. Ce mouvement de vibration est inchangé au delà de ces 2 picosecondes. Figure du bas : Comparaison de l'énergie cinétique de Na_2 libre ou piégé dans une matrice de 1094 argon. Cette figure indique que l'énergie gagnée par la matrice, sous forme d'énergie cinétique, est faible comparée à celle de Na_2.*

A titre d'exemple, j'ai représenté dans la figure 6.7 le mouvement de Na_2 (atomes rouges) et de quelques argon, situés soit selon l'axe moléculaire de Na_2 (atomes bleus), soit dans un plan contenant Na_2 (atomes noirs), soit dans un plan médian à Na_2 (atomes verts). Contrairement à Na_2^+, Na_2 évolue librement sans vraiment se coupler aux argon avoisinant. Ceci est dû au fait que le dimère neutre polarise bien moins la matrice que le dimère chargé. De plus le site de piégeage de Na_2 étant plus grand que celui de Na_2^+, les couplages entre Na_2 et la cavité doivent être moins importants. Les argon appartenant à la même rangée dense de la matrice que Na_2 vont vibrer beaucoup plus lentement comparativement à Na_2, tandis que les autres atomes d'argon (atomes noirs et verts) ne vont quasiment pas bouger de leur position d'équilibre. Dès que le dimère aura collisionné avec les 2 argon situés dans la même rangée de la matrice (en moins de 300 fs), il n'y aura plus vraiment d'échange d'énergie avec la matrice durant le reste de la dynamique, comme si chacun des 2 sous-systèmes vibraient indépendamment l'un de l'autre.

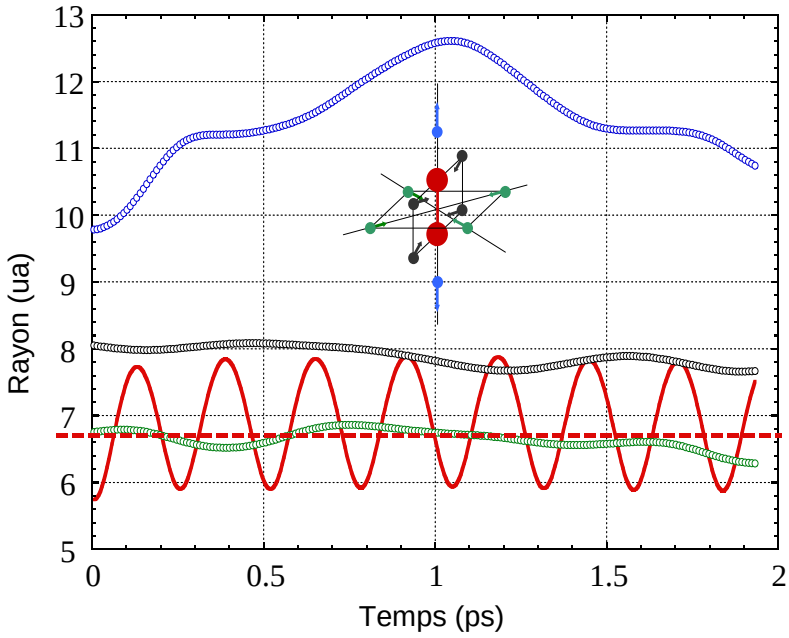


FIG. 6.7 – *Evolution temporelle de la distance moléculaire du Na_2 (courbe rouge), et des rayons de quelques argons voisins, où chaque couleur est associée à un emplacement bien précis, figurant dans la géométrie.*

Cette première dynamique vibrationnelle m'a permis de conclure que, pour ce site de piégeage, la matrice exerce un léger effet de cage constant, mais dont l'intensité sera insuffisante pour pouvoir amortir la vibration de Na_2 pour les temps auxquels je me suis intéressée (typiquement 10 picosecondes). A long terme ce système se désexcitera en émettant un photon, comme le montre l'expérience [57]. En réitérant cette dynamique sur un temps suffisamment long (environ 20 ps), nous pourrions en effectuant la différence entre les énergies des PES des états X et A de Na_2Ar_{132}, estimer une seconde valeur pour l'énergie d'émission de Na_2 immergé. Et cette fois-ci, elle serait certainement plus proche de la valeur expérimentale.

6.5 Dynamique d'ionisation de Na_2 en matrice

6.5.1 Introduction

Je vais maintenant m'intéresser à des transitions plus énergétiques qui vont permettre de déposer dans la molécule une énergie supérieure à 4 eV (voir le tableau 6.2). Les transitions (X→X') et (X→A') correspondent à une ionisation de Na_2 en peuplant les états X' et A' où X' est l'état fondamental $^2\Sigma_g^+$ de Na_2^+ et A' l'état excité $^2\Sigma_u^+$. Pour ces 2 transitions, je vais comparer le cas où Na_2 est initialement piégé en matrice ou à la surface d'une matrice contenant une centaine d'atomes. Pour cela, je suis partie des géométries d'équilibre de Na_2Ar_{132} en matrice et Na_2Ar_{134} en surface pour lesquelles j'ai effectué des dynamiques non adiabatiques, sur 10 picosecondes. Etant donné que j'ai étudié une seule trajectoire par système, je n'ai qu'une information qualitative sur le rôle de la matrice. Pour plus de clarté, j'ai décidé de discuter séparément les résultats de chacun des 2 sites de piégeage (matrice/surface) et, afin de mettre en évidence le rôle exercé par la matrice, j'ai comparé chaque dynamique à celle obtenue dans le cas libre.

système	configuration	$X \overset{eV}{\rightarrow} X'$	$X \overset{eV}{\rightarrow} A'$
Na_2	libre	4.96	7.74
Na_2Ar_{132}	en matrice	3.99	6.61
Na_2Ar_{134}	en surface	4.72	7.53

TAB. 6.2 – *Tableau regroupant des valeurs des énergies de transitions pour chacune des 2 dynamiques d'ionisation.*

6.5.2 Transition X⟶X' : changement site de Na_2^+

Cette première transition place Na_2^+ dans son état fondamental sans induire de dissociation dans le cas libre, malgré une importante quantité d'énergie déposée de 4.96 eV. Dans ce cas, Na_2^+ va osciller autour d'une distance moléculaire médiane de 7.02 ua correspondant à une période de vibration de 283 fs. Cette distance est relativement proche de celle calculée au chapitre 5 pour Na_2^+ relaxé dans son état fondamental $X^2\Sigma_g^+$ de l'ordre de 6.75 ua. En matrice, l'énergie déposée dans la molécule immergée est réduite d'un eV environ et vaut 3.99 eV pour P=132. Malgré tout cette énergie sera suffisante pour permettre à Na_2^+ de changer de site de piégeage selon un processus en deux étapes. Pour $Na_2^+Ar_{132}$, les 5 premières picosecondes sont destinées à la vibration de Na_2^+ dans sa cavité dont l'amplitude va progressivement diminuer dû à un effet de cage de la matrice de plus en plus important. Cette réduction de la distance moléculaire de Na_2^+ va lui permettre de pivoter de 45° par rapport à sa position initiale. Au bout d'une dizaine de picosecondes, le site de piégeage de Na_2^+ n'est plus de symétrie D_{2h}.

Mouvement de vibration amorti

Une partie de l'énergie d'excitation va rapidement se transformer en énergie cinétique pour Na_2^+, lui permettant de vibrer dans le cas libre autour d'une distance moléculaire médiane de 7 ua. En matrice, Na_2^+ va également vibrer mais autour d'une distance médiane plus grande que dans le cas libre. D'après la figure **??**, la distance moléculaire médiane de Na_2^+ est d'environ 8.5 ua. Cet étirement de la longueur de liaison de Na_2^+ vient de la symétrie D_{2h} du site de piégeage. En effet, au chapitre 5, j'ai mentionné le fait que pour ce site de piégeage, la distance d'équilibre de $Na_2^+Ar_P$ (avec P≥78) était quelque fois supérieure à celle de Na_2^+ libre, qui est de 6.75 ua. Ainsi dans un premier temps,

Na_2^+ immergé va osciller durant les 3 premières picosecondes, autour d'une distance supérieure à la distance d'équilibre de Na_2^+ immergé relaxé pour P=134 argon. Pendant ce délai l'effet de cage de la matrice est quasi-constant, puis entre 3 et 5 picosecondes il va devenir de plus en plus important, allant jusqu'à réduire son amplitude de vibration en comparaison avec le cas libre. Au bout de 5 ps, la distance moléculaire médiane est proche de celle trouvée pour $Na_2^+Ar_{134}$ qui est de 6.53 ua. Nous allons voir que cette réduction de la distance moléculaire de Na_2^+ va être déterminante pour la suite de la dynamique.

Importants transferts d'énergies cinétiques à la matrice

Cette vibration de Na_2 ionisé est possible, grâce à une conversion de l'énergie d'excitation en énergie cinétique, pour Na_2^+. Pour le cas libre, cette énergie cinétique vaut au maximum 130 meV, soit à peine 3% de l'énergie déposée. En revanche en présence de la matrice, cette énergie peut être légèrement supérieure jusqu'à 190 meV alors que l'énergie d'excitaion est 1 eV plus basse. Afin de se rendre compte des différents transferts entre Na_2^+ et la matrice, j'ai représenté dans la figure **??**, l'énergie cinétique de chacun des deux sous-systèmes. Pendant les 3 premières picosecondes, je constate que ces énergies cinétiques oscillent toutes les deux autour d'une valeur moyenne. Mais au bout de 2.5 à 3 picosecondes, j'observe un important amortissement de l'énergie cinétique de Na_2^+ au profit d'une augmentation de l'énergie cinétique de la matrice. Cet amortissement est dû à deux processus. Le premier est que la matrice va commencer à exercer un effet de cage plus important, réduisant ainsi la période mais aussi l'amplitude de vibration de Na_2^+ qui va permettre à Na_2^+ de pivoter de 45° afin de se déloger de la rangée dense à laquelle il appartient. Cette configuration présente des similitudes avec celle obtenue au chapitre 5 dans laquelle Na_2^+ était décentré de la matrice. Ainsi, dès qu'il est sorti de cette rangée dense, il va transférer la majeure partie de son énergie cinétique à la matrice. En effet, au bout de 5 à 6 picosecondes, l'énergie cinétique de Na_2^+ oscille autour de 10 meV, alors que celle de la matrice va augmenter progressivement. Cette augmentation de l'énergie cinétique de la matrice traduit le fait que la matrice doit se réarranger.

Migration de Na_2^+ : un processus en 2 étapes

En conclusion, pour le système $Na_2^+Ar_{132}$, j'observe un changement de site en deux étapes. La première est consacrée à la vibration de Na_2^+ autour d'une distance moléculaire moyenne (8.5 ua), plus grande que celle de Na_2 à l'équilibre. Ainsi, pendant les 2 premières picosecondes, le système conserve la symétrie initiale D_{2h}. Mais dès que l'effet de cage se fait sentir, l'amplitude de vibration va s'amortir (aux alentours de 7 ua), Na_2^+ va se mettre à pivoter de 45° par rapport à sa géométrie initiale. La figure 6.9 représente les géométries initiale et finale de $Na_2^+Ar_{132}$.

La figure 6.10 résume ce procédé en 2 étapes (zone jaune et zone verte) sur le mouvement atomique du système. Cette figure représente la projection selon l'axe moléculaire de Na_2^+ du mouvement atomique. Ainsi, à l'aide de ce simple exemple, j'ai pu confirmer le fait que les sites de piégeage de Na_2^+ et de Na_2 sont bien différents.

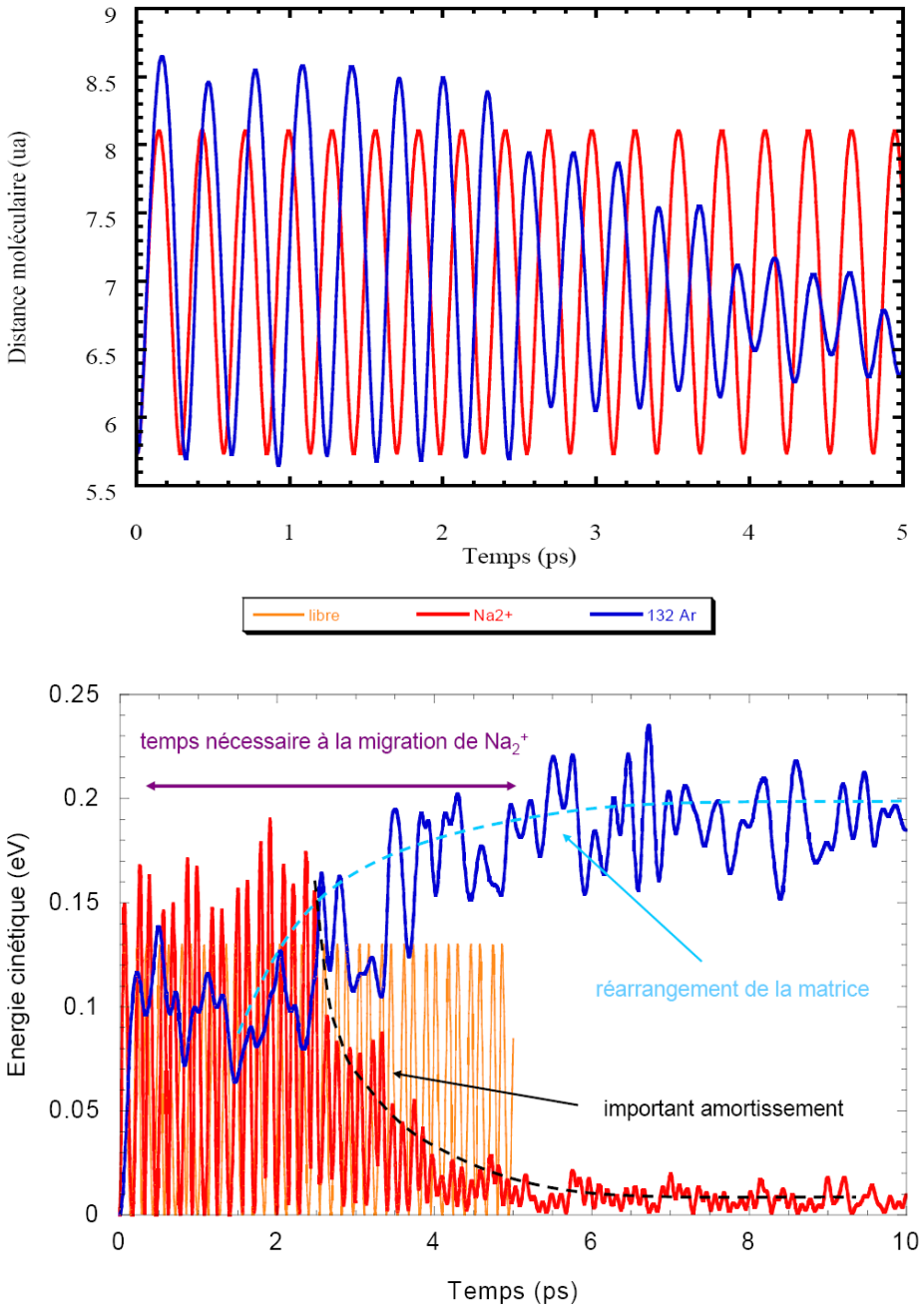


FIG. 6.8 – *Figure du haut : Comparaison entre les mouvements de vibration du Na_2^+ libre et piégé dans une matrice de 132 argons. Ces mouvements correspondent à la projection selon l'axe moléculaire de la molécule. Figure du bas : Illustration des transferts d'énergies cinétiques de la molécule vers la matrice.*

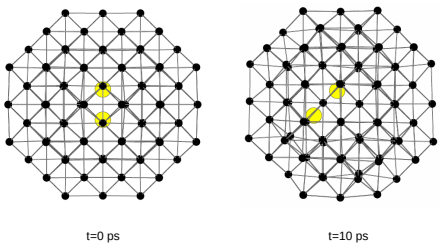


FIG. 6.9 – *Géométries initiale et finale de* $Na_2^+ Ar_{132}$.

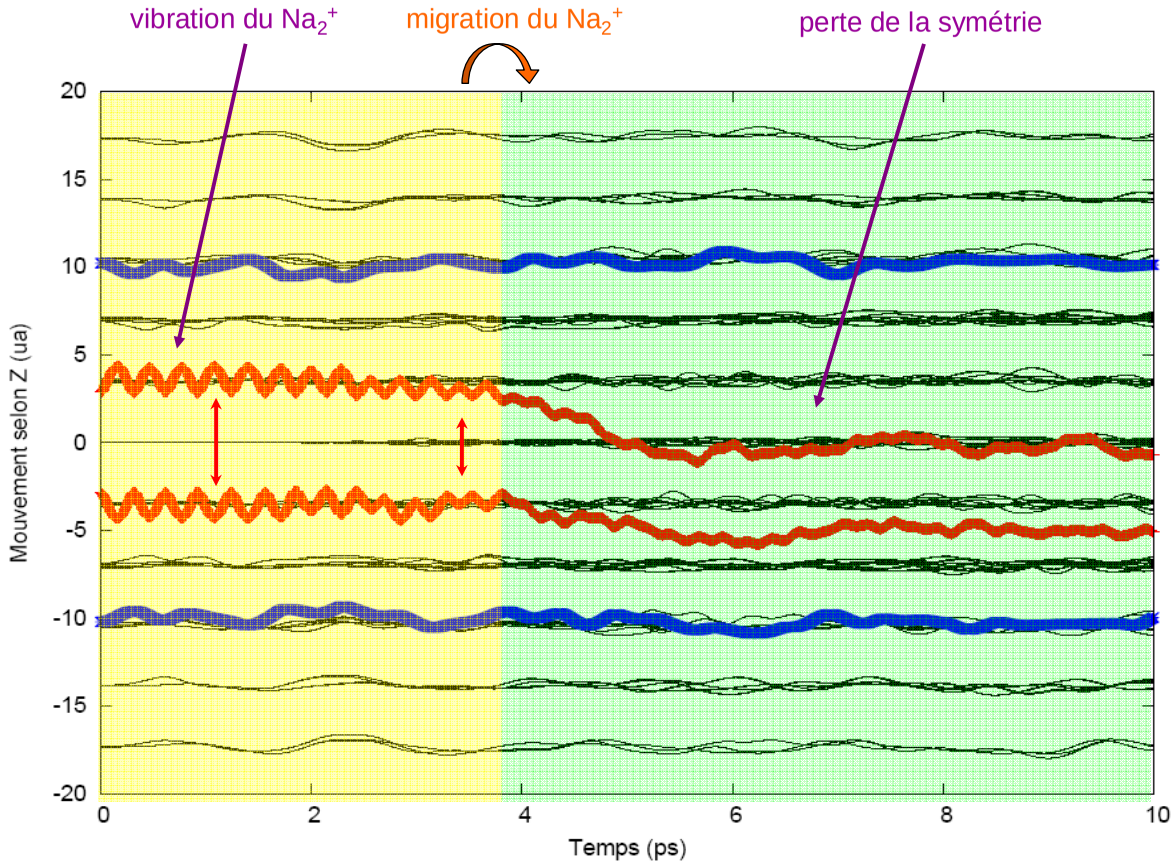


FIG. 6.10 – *Illustration du changement de site de Na_2^+ au sein de la matrice. Les zones de couleur, sont associées aux différentes étapes. La zone jaune correspond à la vibration de Na_2^+, qui va progressivement s'amortir. Cette réduction de la distance moléculaire de Na_2^+ va induire une rotation de Na_2^+ (zone verte).*

6.5.3 Transition X⟶A' : dissociation empêchée

La seconde transition (X→A') est extrêmement énergétique et vaut 6.61 eV pour $Na_2^+Ar_{132}$. Dans le cas libre, elle vaut plus de 7.5 eV et conduit à la dissociation de Na_2^+ en Na(3s) et Na^+. Dans ce cas, la dissociation est ultra-rapide (en moins de 200 femtosecondes) et correspond à un KER de 1.9 eV pour la molécule. Nous allons voir que la présence de la matrice va empêcher la dissociation de Na_2^+ en absorbant une grande partie de l'énergie cinétique de Na_2^+, puis en évaporant 2 argon trop énergétiques.

Important transfert d'énergie cinétique à la matrice
Le fait que Na_2^+ soit initialement piégé dans une rangée dense de la matrice cela va lui permettre de céder facilement une partie de son énergie cinétique à la matrice. En effet ce sont les argon alignés avec Na_2^+ qui vont absorber toute l'énergie cinétique en excès de Na_2^+. La figure 6.11 représente l'énergie cinétique de Na_2^+ (en tires), de la matrice (en bleu) et des 4 atomes d'argon alignés avec le Na_2^+ (en rouge et orange). En matrice, l'énergie cinétique maximale de Na_2^+ est inférieure à celle de Na_2^+ libre. Dans ce cas, cette valeur est de 1.35 eV et elle est rapidement cédée à la matrice. Dans un premier temps, cette énergie est donnée aux 2 plus proches voisins d'argon (en rouge) par collision élastique en moins de 100 fs. Par conséquent, l'énergie cinétique de la matrice va brusquement augmenter, pour devenir quasi-constante (≈1.3 eV) au bout de 500 fs. Cette énergie gagnée par la matrice correspond majoritairement au KER de 1.1 eV des 2 argon situés aux extrémités de la rangée dense d'insertion de Na_2^+ (courbe orange). Ainsi, après l'évaporation ultra-rapide de ces 2 argon, le nouveau système $Na_2^+Ar_{130}$ de symétrie D_{2h} va continuer d'évoluer sur la PES de l'état A' de Na_2^+ qui semble ne pas être dissociative pour les temps auxquels je me suis intéressée (10 ps). Nous verrons que pour la configuration en surface la situation est complètement différente.

Fort couplage $Na_2^+Ar_2$
Contrairement à la transition (X→X') c'est la matrice qui va absorber une partie de l'énergie déposée dans la molécule immergée. Ainsi je n'ai pas observé de changement de site pour Na_2^+ car sa collision avec les argon est telle qu'il ne lui reste pas assez d'énergie cinétique pour effectuer ce changement. Ainsi au bout d'une picoseconde, Na_2^+ vibre tout comme le reste de la matrice qui a évaporé 2 argon. La figure du bas 6.11 représente le mouvement atomique du système en matrice projeté selon l'axe moléculaire de Na_2^+. D'après cette figure, le mouvement de vibration de Na_2^+ (en rouge) est fortement couplé à celui des 2 argon les plus proches et alignés avec Na_2^+ (en bleu). Le mouvement particulier de ce sous-système linéaire $Na_2^+Ar_2$ est analogue à celui observé pour les systèmes $Na_2^+Ar_P$ de symétrie D_{4h} avec P≥248. Cependant étant donné que le système vient d'évaporer 2 argon (diminution de la pression de la matrice sur Na_2^+), ce couplage est moins prononcé que celui observé par des matrices de plus grosse taille. Malgré un important réarrangement de la matrice (une légère extension), j'ai observé ce couplage au sein de $Na_2^+Ar_2$ jusqu'à la fin de la dynamique.

Pour cette trajectoire, je n'ai pas observé de désexcitation non radiative vers l'état fondamental $X'^2\Sigma_g^+$ de Na_2^+. Il est possible que cette recombinaison interne intervienne à des temps plus longs. Il est important de noter que contrairement à la symétrie d'équilibre D_{4h} de $Na_2^+Ar_{134}$, la dissociation de Na_2^+ est moins évidente pour cette symétrie D_{2h} car l'effet de cage est plus important. Malgré un site de piégeage plus grand, Na_2^+ est inséré dans une rangée dense de la matrice, et c'est ce dernier argument qui va faire toute la différence. Ainsi Na_2^+ va pouvoir transférer de proche en proche toute son énergie cinétique, sous la formation d'une onde de choc progressive, conduisant à l'évaporation de 2 atomes d'argon. Cependant, lorsque l'on augmente la taille de la matrice, cette évaporation n'a plus lieu, car la cohésion entre les atomes de la matrice est bien plus grande, en comparaison avec l'énergie transférée.

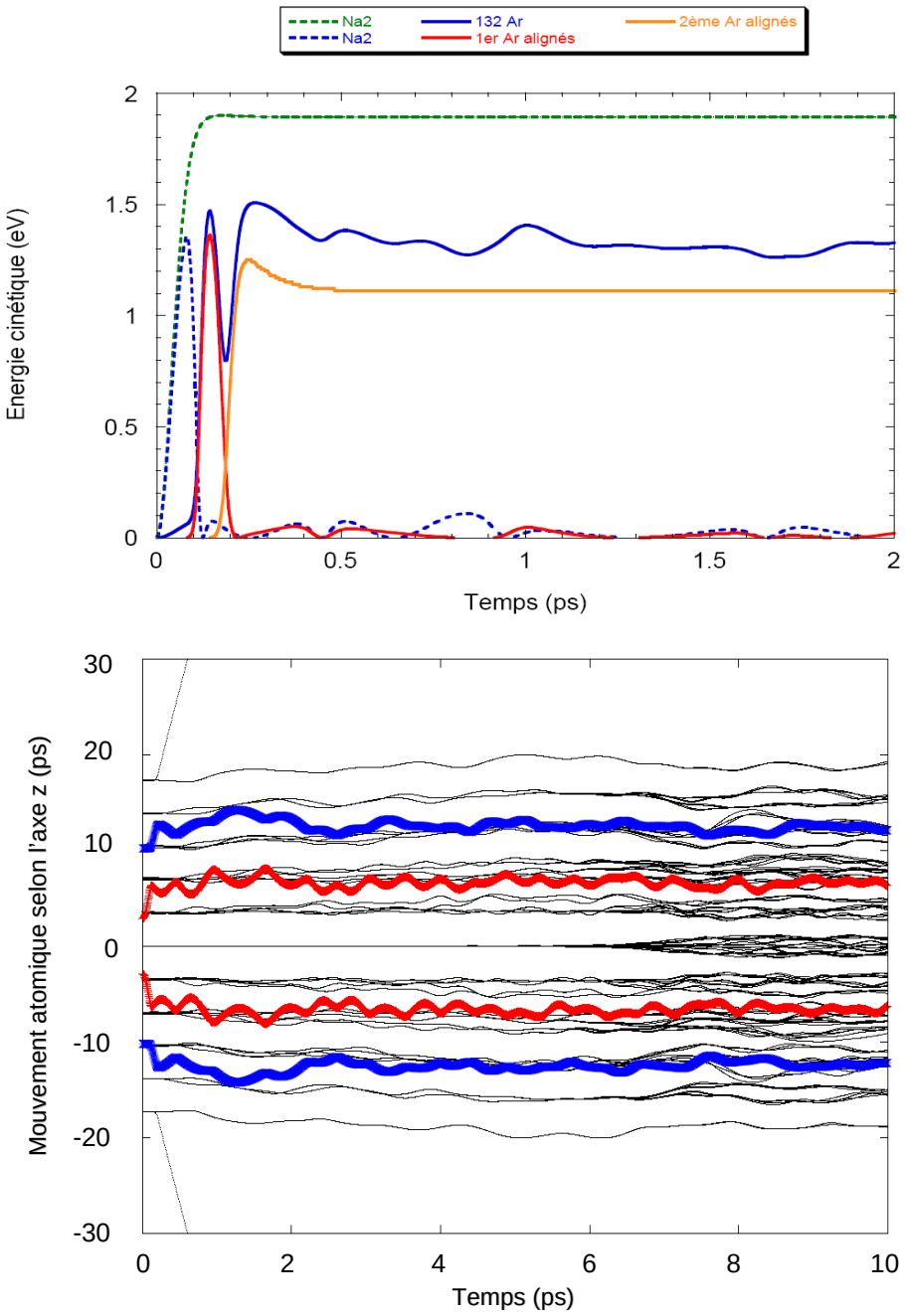


FIG. 6.11 – *Figure du haut : Transferts d'énergie cinétique entre la molécule (tirets bleues) et la matrice (courbe bleue), pour la configuration en matrice. Le cas libre est représenté par la courbe verte. Figure du bas : Projection du mouvement atomique du système* $Na_2^+Ar_{132}$ *selon l'axe moléculaire de* Na_2^+.

6.6 Dynamique d'ionisation de Na_2 à la surface

6.6.1 Transition X⟶X' : pénétration de Na_2^+

Nous venons de voir avec l'ionisation en matrice que la transition X⟶X' conduit à un changement de site pour Na_2^+ immergé. Pour la configuration en surface, l'importante quantité d'énergie déposée au sein de la molécule est comparable à celle du cas libre et vaut 4.72 eV (pour P=134). Cet excès d'énergie va permettre à l'ion Na^+ de pénétrer à l'intérieur de la matrice sans induire la dissociation du Na_2^+. Ce processus va intervenir beaucoup plus rapidement que le changement de site de Na_2^+ immergé.

Localisation de la charge

Pour cette configuration en surface, la transition X⟶X' est une parfaite illustration du pouvoir d'attraction des argons, vis à vis de cette molécule chargée. En moins d'une picoseconde, l'ion Na^+ va pénétrer à l'intérieur de la matrice (voir la figure 6.13). Ceci indique que l'électron va se localiser de préférence sur le noyau du Na_2^+ le plus éloigné de la surface de la matrice. Pour m'en assurer, j'ai calculé la densité de charge initiale et après 1 picoseconde de dynamique, pour le système $Na_2^+Ar_{134}$. D'après la figure 6.12, j'observe qu'initialement la densité de charge est maximum entre les deux noyaux de Na_2^+ (courbe bleue).

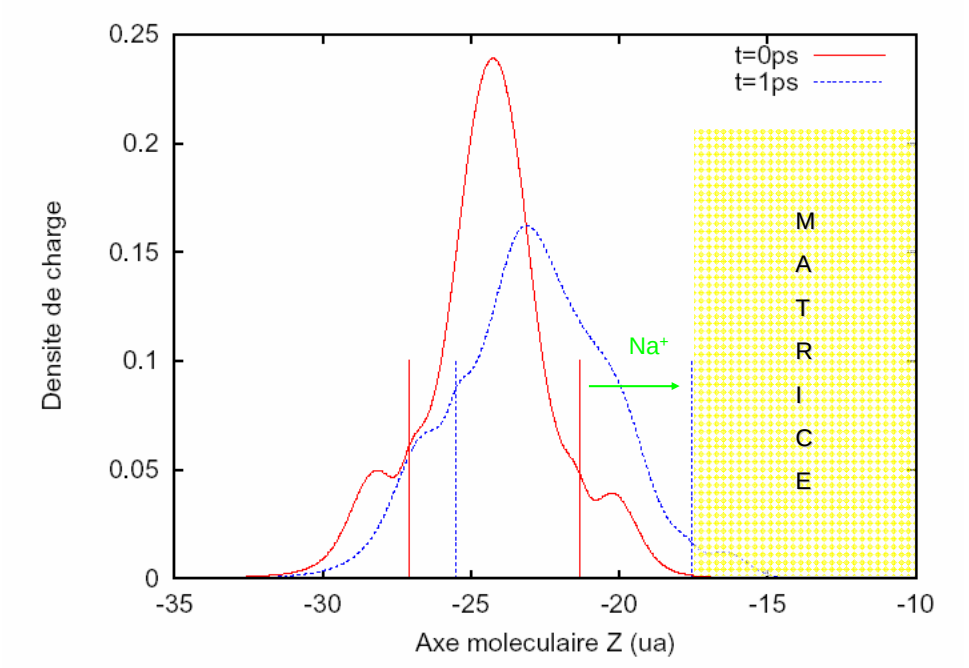


FIG. 6.12 – *Représentation de la densité de charge initiale (en bleu) et au bout d'une picoseconde (en rouge), pour le système $Na_2^+Ar_{134}$. Les positions des noyaux de Na_2^+ sont symbolisées par des traits verticaux.*

Cette densité de charge va s'étaler au fur et à mesure que Na_2^+ va s'allonger (courbe rouge). En effet, au bout d'une picoseconde, la distance intermoléculaire médiane est de l'ordre de 7 ua, due à l'attraction des argon (symbolisée par une flèche) sur l'ion Na^+. Dans ce cas précis, plus de 50% de la charge se trouve localisé sur le noyau extérieur du Na_2^+. On retrouve le fait, que pour Na_2, la

densité de charge est à symétrie sphérique, tandis que pour Na_2^+, elle est plutôt à symétrie cylindrique.

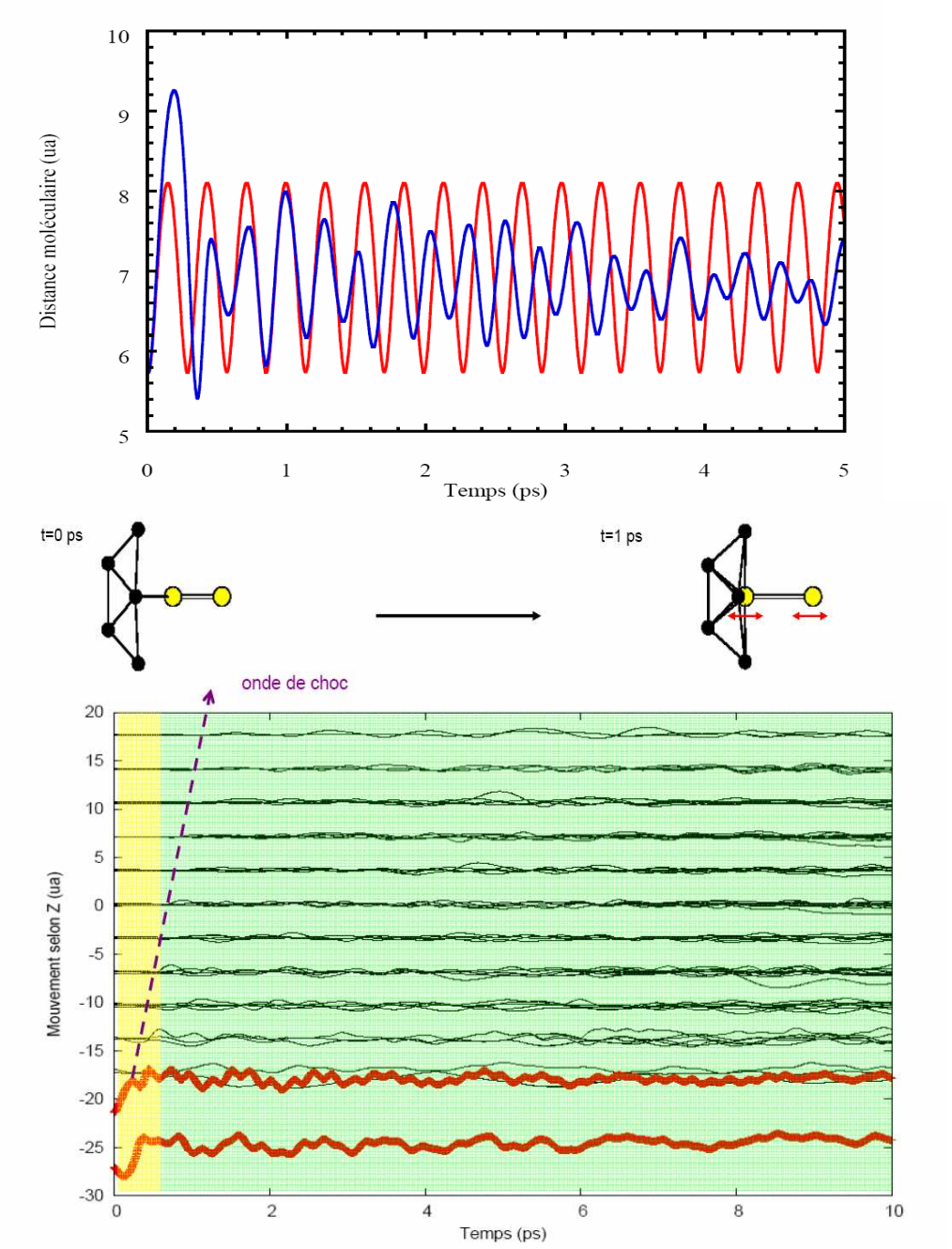


FIG. 6.13 – *Figure du haut : Evolution temporelle de la distance moléculaire de Na_2^+ libre ou bien en surface. Figure du bas : Illustration du mouvement de pénétration de Na_2^+ à la surface de la matrice en moins d'une picoseconde (zone jauge), suivi d'un mouvement de vibration autour de cette nouvelle géométrie (zone verte). Les géométries correspondent à celles de Na_2^+ et de ses 8 plus proches voisins, à t=0 et t=1 picoseconde.*

Effet de cage et pénétration du Na^+
Cette légère dissymétrie de la fonction d'onde initiale va favoriser la pénétration de Na_2^+, au sein de la matrice. La figure du bas 6.13 représente la projection du mouvement atomique du système $Na_2^+Ar_{134}$, selon l'axe moléculaire de Na_2^+. Tout comme dans le cas libre, une partie de l'énergie en excès déposée au sein de Na_2^+ va être convertie en énergie cinétique, lui permettant de vibrer. Dès sa première vibration (correspondant à une distance moléculaire de 9.26 ua), il va rebondir sur la surface engendrant une onde de choc au sein de la matrice (symbolisée par une flèche dans la figure 6.13). Cette dernière va permettre au Na_2^+ de céder une bonne partie de son énergie cinétique à la matrice. Ces différents transferts d'énergies cinétiques entre Na_2^+ et la matrice sont comparables à ceux mentionnés pour la configuration en matrice. Ce n'est qu'à la seconde vibration intervenant en moins de 500 femtosecondes, que Na_2^+ va pouvoir pénétrer au sein de la matrice.

A titre d'exemple, j'ai représenté sur la figure 6.13, les géométries initiale et au bout d'une picoseconde de Na_2^+ et de ses plus proches voisins. Sur ces schémas, on observe que Na_2 ionisé va fortement se dilater en comparaison avec Na_2 à l'équilibre. Ceci est normal, puisqu'il ne possède qu'un seul électron, induisant une répulsion des noyaux plus importante. Une fois que ce changement de site est réalisé (zone verte de la figure du bas 6.13), Na_2^+ va osciller autour de cette nouvelle position médiane (de l'ordre de 7 ua). On observe alors un effet de cage de la part de la surface de la matrice. En effet la nouvelle géométrie de $Na_2^+Ar_{134}$ correspond à une distance moléculaire médiane légèrement inférieure à celle du cas libre (voir la figure 6.13). Par conséquent la période de vibration de Na_2^+ est dans ce cas de 256 femtosecondes, soit 30 femtosecondes de moins que dans le cas libre. Cependant pour ce système, la figure indique que l'ion va osciller plus rapidement que l'atome de sodium se trouvant vers l'extérieur de la matrice.

6.6.2 Transition X⟶A' : dissociation retard de Na_2^+

Après cette transition extrêmement énergétique, Na_2^+ libre se dissocie en moins de 200 fs avec un KER de 1.9 eV. Contrairement à la configuration en matrice, la géométrie du système en surface ne peut empêcher cette dissociation de la molécule. Cependant, elle va retarder le processus de dissociation en diminuant le KER du Na_2^+ à 750 meV.

Cette diminution du KER de la molécule vient du fait que la répulsion entre les noyaux de la molécule est modifié par la présence de la matrice qui va permettre à l'ion de rebondir à sa surface. Ce mouvement de rebond va engendrer l'apparition d'une onde de choc partant du point d'impact du rebond. L'atome de sodium aura quant à lui, un mouvement répulsif uniforme dès le début de la dynamique. Cet unique rebond à la surface de la matrice va permettre à Na_2^+ de transférer plus de la moitié de son énergie cinétique (voir la figure 6.14). Par conséquent, la répulsion sera plus lente dans ce cas que dans le cas libre. Au bout de 600 fs, l'ion et l'atome de sodium sont complètement dissociés (KER=750 meV) et la matrice va progressivement se mettre à vibrer à cause de l'onde de choc. Cette énergie gagnée par la matrice va osciller entre 400 et 600 meV. Malgré ce transfert d'énergie cinétique à la matrice, la dissociation de Na_2^+ est inévitable. Elle est juste retardée de quelques centaines de femtosecondes, comparée au cas libre.
Pour ce système, on aurait pu s'attendre à d'autres scénarios, par exemple à une pénétration de Na^+ à travers la matrice accompagnée d'une émission de Na ou encore une désexcitation non radiative vers l'état fondamental X' de Na_2^+. Or la symétrie C_{2v} du système ne permet pas d'empêcher la dissociation de Na_2^+. Pour ce système on retrouve un comportement analogue à celui observé pour les systèmes de petite taille (P<18) de $Na_2^+Ar_P$ du chapitre 5.

En ce qui concerne la configuration en surface, le mouvement de Na_2 excité est totalement différent. Dès le début de la dynamique, l'atome de sodium lié à la surface d'argon va rebondir sur cette dernière. Ce mouvement de rebond va engendrer une onde de choc, partant d'une extrémité de la surface à l'autre. L'autre atome de sodium aura, quant à lui, un mouvement rectiligne uniforme, dès le début de la dynamique. Malgré ce rebond de l'ion Na^+ permettant de transférer de l'énergie à la matrice, la dissociation de la molécule est inévitable face à l'importante quantité d'énergie déposée initialement (de 7.5 eV). En effet, au bout d'une picoseconde, l'ion et l'atome de sodium seront complètement libres, alors que la matrice va progressivement se mettre à vibrer (à cause de l'onde de choc).

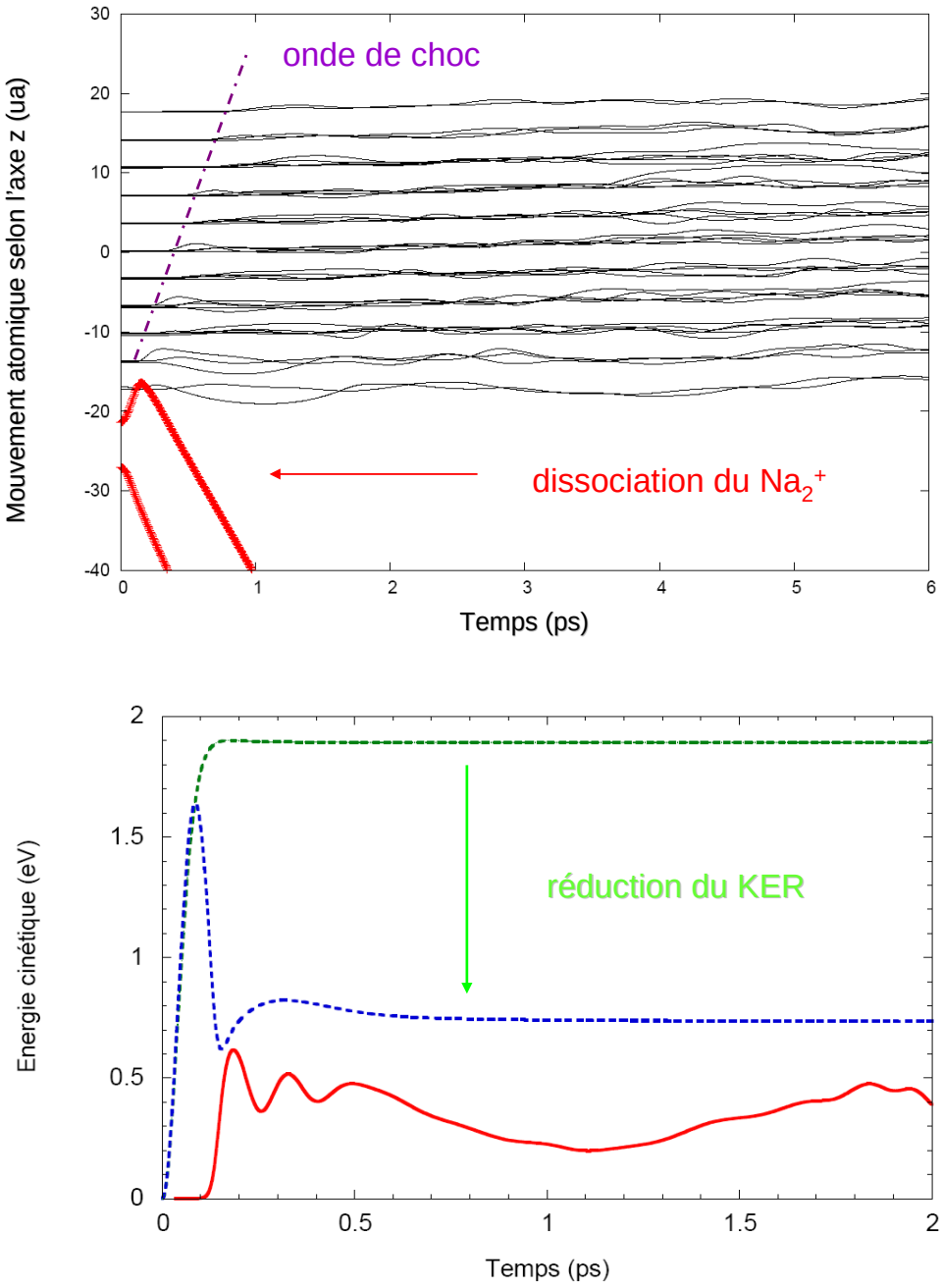


FIG. 6.14 – *Figure du haut : Mouvement dissociatif de Na_2^+. Figure du bas : Transferts d'énergie cinétique entre la molécule (courbe bleue) et la matrice (courbe rouge), pour la configuration en surface. L'énergie cinétique de la molécule libre est représentée par la courbe verte.*

6.7 Conclusion

Pour ce système modèle à 2 électrons, nous retrouvons les résultats prédits par la DFT de B. Gervais [20] *et al.* En effet, pour la configuration en matrice nous avons déterminé que le site le plus favorable est un site doublement substitutionnel et que, contrairement à Na_2^+, le dimère appartient à une rangée dense de la matrice de symétrie D_{2h}. Pour cette configuration en matrice, nos calculs révèlent un faible décalage vers le rouge de -500 cm^{-1}, pour la transition verticale $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Sigma_u^+$ du Na_2. En revanche, pour la seconde transition $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Pi_u$, l'effet de la matrice est inversé, elle va déplacer vers le bleu cette énergie d'absorption d'environ 1000 cm^{-1}. En ce qui concerne le dynamique vibrationnelle (X→A), la présence de la matrice a peu d'effet à cause du grand site de piégeage, de la faible élongation relative de Na_2 et surtout d'une faible polarisabilité de la matrice car la molécule immergée est neutre. Dans ce cas, la vibration de Na_2 est non amortie tout au long de la dynamique et ressemble beaucoup au cas de la molécule isolée. Ceci indique que la PES de l'état A de Na_2 est peu modifiée par la présence de la matrice d'argon.

Pour les dynamiques d'ionisation, la matrice va jouer un rôle essentiel dû au fait que la polarisabilité de Na_2^+ est supérieure à celle de Na_2. Pour la transition (X→X'), Na_2^+ va changer de site de piégeage soit en se délogeant de son site initial (configuration en matrice) soit en pénétrant dans la surface de la matrice. Ainsi, quelleque soit la configuration de départ de Na_2^+, j'ai pu observer de manière dynamique que Na_2 et Na_2^+ n'ont pas le même site de piégeage. Pour la transition (X→A'), j'observe cette fois-ci une différence de comportement entre les deux configurations. La configuration en matrice va permettre d'empêcher la dissociation de Na_2^+ en évaporant quelques argon appartenant à la même rangée que la molécule, si la taille de la matrice est insuffisante. En surface, Na_2^+ va se dissocier comme dans le cas libre, si ce n'est avec un KER 2 fois plus petit. Ce premier travail sur Na_2Ar_P n'est qu'un prémice, méritant encore quelques améliorations. Si nous voulons pouvoir prédire correctement les énergies d'absorption de ce système, nous devons réoptimiser notre pseudopotentiel. En ce qui concerne la dynamique, notre calcul des PES est suffisamment précis pour que l'on s'en affranchisse.

Chapitre 7

Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier l'influence d'un environnement de gaz rare sur les propriétés statiques et dynamiques de petites molécules de sodium. Les différentes approximations faites au chapitre 2 nous permettent de procéder à un traitement double du système dans lequel seuls les degrés de liberté associés aux électrons de valence de la molécule sont traités quantiquement. Nous avons développé une approche générale permettant de traiter le problème de la structure électronique par une méthode d'interaction de configurations dans laquelle les noyaux de la molécule et les atomes de gaz rare sont traités en dynamique moléculaire classique d'atomes polarisables en résolvant les équations de Newton correspondantes.

Cette méthode de calcul de l'énergie électronique (PES) est certes plus coûteuse qu'un calcul de type théorie de la fonctionnnelle de la densité dépendante du temps mais elle permet de traiter correctement la dynamique ionique s'effectuant sur une surface d'énergie potentielle d'un état excité. Dans notre cas, nous obtenons une expression analytique des forces s'exerçant sur l'édifice atomique du système. Le code numérique que nous avons développé nous permet ainsi de calculer l'énergie totale et les forces avec une bonne précision. Nous avons appliqué ce formalisme dans le cas particulier de systèmes modèles à 1 et 2 électrons, ce qui permet un certain nombre de simplifications dans l'approche numérique. Le formalisme et le code ont ensuite été appliqués à l'étude des dimères chargés (Na_2^+) et neutres (Na_2) au contact d'une matrice d'argon. Pour les systèmes à 1-électron, nous avons utilisé l'algorithme de Tully [26] de saut de surfaces en calculant les vecteurs de couplage non adiabatique entre les différents états électroniques de la molécule.

La détermination des géométries d'équilibre et des énergies d'absorption de $Na_2^+Ar_P$ ($1 \leq P \leq 958$) a permis de mettre en évidence le rôle joué par la taille de la matrice en faisant varier le nombre P d'argon de 1 à 1000. J'ai pu identifier pour ces systèmes trois types de tailles distinctes : les *petits* ($P<18$), les *intermédiaires* ($18 \leq P \leq 78$) et les *gros* ($P \geq 134$). Selon le nombre d'atomes d'argon mis en jeu dans le système, Na_2^+ est allongé ou comprimé. D'après notre calcul de relaxation, le site de piégeage mono-substitutionnel de symétrie D_{4h} est le site le plus favorable pour Na_2^+ immergé dans des matrices de grande taille ($P \geq 134$). Pour ces systèmes, la pression exercée par la matrice est importante et conduit à une réduction de la distance d'équilibre de Na_2^+. Cet effet de confinement va se traduire par un important décalage vers le bleu pour les énergies d'absorption, notamment pour la première transition $X^2\Sigma_g^+ \rightarrow A^2\Sigma_u^+$, pour laquelle ce décalage est de +450 meV. Quelleque soit la taille du système, c'est l'effet de confinement qui l'emporte pour cette transition. Dans le cas libre, elle conduit à la dissociation de la molécule en $Na(3s)+Na^+$. Lorsque le nombre d'argon P est supérieur ou égal à 18, la dissociation est empêchée par un effet de cage d'autant plus important que P est élevé. En revanche, pour les systèmes de plus petite taille, la dissociation de Na_2^+ n'est que légèrement retardée. Le retard dépend de la géométrie d'équilibre de $Na_2^+Ar_P$. Nos résultats montrent que les sauts de

surface sont particulièrement importants pour la dynamique de cet état, puisque dans la majorité des cas où la dissociation est empêchée, nous observons une désexcitation non radiative. En effet, l'analyse d'une centaine de trajectoires non adiabatiques de $Na_2^+Ar_{18}$ permet de conclure que dans 70 % des cas la dissociation est empêchée à cause d'un saut de surface de l'état excité vers l'état fondamental, s'accompagnant d'une importante atomisation de l'agrégat d'argon. Pour les systèmes de grande taille (P≥248), nous avons observé que Na_2^+ change de site de piégeage en déplaçant toute une partie de sa rangée d'insertion. Ce mouvement est avorté lorsque l'on effectue des trajectoires non adiabatiques. Dans ce cas, la durée de vie de cet état excité $A^2\Sigma_u^+$ est de 5 à 10 ps. Des expériences résolues en temps permettraient probablement d'étudier ce comportement pour Na_2^+ immergé dans des matrices d'argon à basse température.

Mon étude sur les propriétés spectrales de Na_2 immergé dans une matrice contenant P=134 ou P=1094 atomes d'argon permet d'identifier le site de piégeage responsable des raies d'absorption et d'émission observées expérimentalement [57]. Il s'agit d'un site doublement subsitutionnel, pour lequel nous avons ôté 2 atomes d'argon appartenant à une rangée dense (011) d'une matrice CFC d'argon. Ce site de piégeage pour Na_2 est de symétrie D_{2h}. Il est différent de celui de Na_2^+ car il polarise moins la matrice qu'une molécule chargée. Ainsi les propriétés spectrales de Na_2 sont peu modifiées en présence de la matrice. Pour la première transition, partant de l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ vers l'état excité $A^1\Sigma_u^+$ de Na_2, la matrice induit un léger décalage vers le rouge de -70 meV. D'après notre calcul, cet effet est inversé pour la seconde transition verticale (X→B), où B est l'état excité $^1\Pi_u$ pour laquelle le décalage est de +130 meV lorsque P=1094.

Pour Na_2 en matrice, nous avons choisi d'étudier la dynamique issue de trois transitions verticales possibles. La première est la transition (X⟶A) et les deux autres correspondent à une ionisation du Na_2 aboutissant, soit à l'état fondamental du Na_2^+ $X'^2\Sigma_g^+$, soit à l'état excité $A'^2\Sigma_u^+$. Les dynamiques sur l'état excité A de Na_2 libre et immergé ont démontré que, pour cette transition, c'est l'interaction au sein du Na_2 qui domine toute la dynamique. Ainsi cette excitation de Na_2 ne met en évidence qu'un léger effet de cage de la matrice, diminuant légèrement l'amplitude de vibration du dimère, sans pour autant l'amortir. On observe donc que l'intensité du couplage dimère-matrice induit une dynamique différente selon que le dimère soit chargé ou non.

Pour les dynamiques d'ionisation de Na_2 (X→X') et (X→A'), le rôle de la matrice va cette fois-ci être dominant, étant donné que le couplage molécule-matrice est plus important pour le dimère ionisé que pour le dimère neutre. Pour la transition $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow X'^2\Sigma_g^+$ la matrice va, dans un premier temps, exercer un effet de cage permettant d'amortir le mouvement de vibration de Na_2^+. Une fois cet amortissement effectué, on observe un changement de site par rotation de la molécule qui laisse derrière elle une lacune d'argon. A l'échelle des temps auxquelles nous travaillons, cette lacune est stable. Nous retrouvons de manière dynamique les résultats obtenus de manière statique sur le système $Na_2^+Ar_P$, à savoir que le site de piégeage du dimère chargé est différent de celui du neutre. Pour la transition ($X^1\Sigma_g^+ \rightarrow A'^2\Sigma_u^+$) de Na_2Ar_{132}, la matrice va empêcher la dissociation de Na_2^+ en évaporant 2 atomes d'argon directement alignés avec Na_2. En augmentant la taille de la matrice de 132 à 1094 atomes, cette évaporation n'a plus lieu. Pour les temps auxquels nous nous sommes intéressés, nous n'observons pas de recombinaison non radiative ni de changement de site analogue au cas précédent.

Les simulations que j'ai effectuées dans la cadre de ma thèse sur $Na_2^+Ar_P$ et Na_2Ar_P sont un premier pas vers la compréhension des phénomènes non adiabatiques. A ce propos, nous aurions pu étudier la dynamique de Na_2Ar_P sur l'état excité $B'^2\Pi_u$ car elle met en jeu davantage de croisements de niveaux.

Dans la continuité, il serait également intéressant d'étudier les voies de dissociation de Na_3^+ im-

mergé dans des agrégats d'argon de petite taille et de les comparer à celles obtenues dans le cas libre. Ainsi, nous pourrions exploiter notre méthode de saut de surfaces et mettre en évidence l'importance des couplages non adiabatiques sur ce système. Avec cette étude théorique, nous souhaiterions motiver les expérimentateurs à reproduire ce type de dynamique à l'aide par exemple d'expériences de type pompe-sonde.

Notre approche étant généralisable, nous pourrions envisager d'étudier d'autres systèmes immergés dans différents gaz rares. Par exemple, nous pourrions étudier les propriétés spectrales de petites molécules d'argent piégées dans des matrices de néon et d'argon pour lesquelles il existe déjà des résultats expérimentaux [105]. Notre méthode permet en principe d'étudier d'autres molécules que les dimères de sodium comme par exemple CO ou NO . Enfin notre code de calcul d'interaction de configurations permet d'obtenir des éléments de référence permettant de construire des hamiltoniens effectifs qui sont bien moins lourds d'un point de vue numérique.

Annexe A

Unités atomiques et ses conversions

A.1 Système d'unités atomiques

Dans un souci de clarté, j'ai utilisé dans tout le manuscrit le système des unités atomiques afin d'alléger l'écriture :

$$\hbar = e^2 = m = 1 \tag{A.1}$$

Dans ce système :

- l'unité de longueur est le Bohr $a_0 = 5.2917710^{-11}$ m
- l'unité de masse est la masse de l'électron $m_e = 9.1095310^{-31}$ kg
- l'unité de temps est $\tau_0 = 2.418910^{-17}$ s
- l'unité de charge est la charge électronique e telle que $e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$ avec $q = 1.602110^{-19}$ C
- l'unité d'énergie E_h est le Hartree ou $ua = 4.3598110^{-18}$ J, ou encore égale à deux fois le potentiel d'ionisation de l'hydrogène $= 219475cm^{-1} = 27.202eV = 627.51kcal/mole$

A.2 Conversions

Afin de comparer nos valeurs avec celles de la litérature, nous avons dû convertir certains grandeurs. Voici les principales conversions d'unités utilisées :

- pour l'énergie 1 ua = 27.2 eV où 1eV = 8065 cm^{-1}
- pour le temps 1 ua = 40 fs
- pour la longueur 1 ua = 0.529 A°

Annexe B

Eléments de matrice dans la base atomique

Dans le chapitre 3, le calcul de l'énergie nécessite l'évaluation, à cahaque pas de temps, des éléments de matrice de l'hamiltonien électronique dans la base atomique. Dans cette annexe, nous commencerons par la partie à 1-corps de cet hamiltonien en donnant l'expression analytique de $S_{\mu\nu}$ et de $T_{\mu\nu}$. Puis nous développerons la partie à 2-corps des opérateurs coulombien et de polarisation.

La matrice de recouvrement

La plus simple d'entre elles est la matrice S de recouvrement entre toutes les OA présentes dans la base. En respectant les notations précédentes, l'élément de matrice $S_{\mu\nu}$ présente la forme analytique suivante :

$$S_{\mu\nu} = C_{\mu\nu} S^X(i,i') S^Y(j,j') S^Z(k,k') \quad \text{avec} \quad C_{\mu\nu} = N_\mu N_\nu \left(\frac{\pi}{\alpha_\mu + \alpha_\nu}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\mathbf{R}^2_{\mu\nu}}{4\gamma_{\mu\nu}}} \tag{B.1}$$

qui comme $\gamma_{\mu\nu}$ représentent des constantes : $\frac{1}{4\gamma_{\mu\nu}} = \frac{\alpha_\mu \alpha_\nu}{\alpha_\mu + \alpha_\nu}$.
Chacune des fonctions $S^{X,Y,Z}$ représente respectivement la partie du recouvrement entre ces OA, selon les axes X,Y,Z du système de coordonnées. La fonction $S^X(i,i')$ se définit de la façon suivante :

$$S^X(i,i') = (-1)^i \sum_{q=0}^{i/2} s_q(i,\alpha_\mu) \sum_{l=0}^{i'/2} s_l(i',\alpha_\nu) \sum_{m=0}^{n/2} (-1)^m s_m(n,\gamma_{\mu\nu}) (X_\mu - X_\nu)^{n-2m} \tag{B.2}$$

$$\text{avec} \quad s_q(i,\alpha_\mu) = \frac{i! \alpha_\mu^q}{(2\alpha_\mu)^i (i-2q)! q!} \quad \text{et} \quad n = i + i' - 2(l+q) \tag{B.3}$$

L'opérateur d'énergie cinétique

En utilisant l'expression de la matrice de recouvrement, il est facile d'exprimer les éléments de matrice $T_{\mu\nu}$ de l'opérateur d'énergie cinétique des électrons de valence de l'agrégat :

$$T_{\mu\nu} = \frac{1}{2} C_{\mu\nu} \left[T^X(i,i') S^Y(j,j') S^Z(k,k') + S^X(i,i') T^Y(j,j') S^Z(k,k') + S^X(i,i') S^Y(j,j') T^Z(k,k') \right] \tag{B.4}$$

où la nouvelle fonction T^X est quasi-identique à celle de S^X :

$$T^X(i,i') = (-1)^{i+1} \sum_{q=0}^{i/2} s_q(i,\alpha_\mu) \sum_{l=0}^{i'/2} s_l(i',\alpha_\nu) \sum_{m=0}^{n/2} (-1)^m s_m(n,\gamma_{\mu\nu}) (X_\mu - X_\nu)^{n-2m} \tag{B.5}$$

si ce n'est le changement de définition pour l'indice n : $n = i + i' - 2(l + q - 1)$.

B.1 Les opérateurs à 2-corps

Pour l'opérateur bi-électronique $\hat{V}$, nous avons trouvé la décomposition suivante :

$$V_{\mu\nu\sigma\lambda} = V^{\text{coul}}_{\mu\nu\sigma\lambda} + V^{\text{pol 2-corps}}_{\mu\nu\sigma\lambda} \tag{B.6}$$

L'opérateur coulombien

L'expression analytique du potentiel coulombien est de la forme :

$$V^{\text{coul}}_{\mu\nu\sigma\lambda} = \frac{1}{2\pi^2} C_{\mu\sigma} C_{\nu\lambda} J \quad \text{avec} \quad J = \frac{2\pi^2}{\delta} \text{erf}\left(\frac{\delta}{2\sqrt{g}}\right) \tag{B.7}$$

? ? ?

Annexe C

Energie et forces

Cette annexe regroupe les différentes étapes de calculs non détaillées dans le chapitre 3.

C.1 Expression de l'énergie en fonction des matrices densités à 1 et 2-corps

Afin de faciliter le calcul analytique des forces, nous allons récrire l'énergie électronique $E_{\rm el}$ en fonction des matrices densité à 1-corps et 2-corps. De manière générale, pour un système à N électrons l'énergie d'un état donné, se définit comme :

$$E_{\rm el} = \int {\rm d}\mathbf{x}_1 {\rm d}\mathbf{x}_2 ... {\rm d}\mathbf{x}_{\rm N} \Psi^\star(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, ..., \mathbf{x}_{\rm N}) \hat{H}_{\rm el} \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, ..., \mathbf{x}_{\rm N}) \tag{C.1}$$

où l'intégration se fait sur les variables d'espace et de spin regroupées en une seule et même variable $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, m_{s_i})$ avec $m_{s_i} = \pm\frac{1}{2}$ pour le spin.
L'hamiltonien $\hat{H}_{\rm el}$ est la somme d'opérateurs à 1-corps $\hat{h}$ et à 2-corps $\hat{V}$ tel que :

$$\hat{H}_{\rm el} = \sum_k \hat{h}_k + \sum_{l,k<l} \hat{V}_{kl} \tag{C.2}$$

Ainsi, l'énergie va elle aussi se scinder en deux termes :

$$E_{\rm el} = E_{1-{\rm corps}} + E_{2-{\rm corps}} \tag{C.3}$$

Partie à 1-corps de l'énergie

La partie à 1-corps de l'énergie s'écrit en fonction de l'hamiltonien mono-électronique, comme :

$$E_{1-{\rm corps}} = \sum_k \int {\rm d}\mathbf{x}_{\rm k} \int {\rm d}\mathbf{x}_{\bar{\rm k}} \Psi^\star(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_{\rm k}, ..., \mathbf{x}_{\rm N}) \hat{\rm h}_{\rm k} \Psi(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_{\rm k}, ..., \mathbf{x}_{\rm N}) \quad \text{avec} \quad {\rm d}\mathbf{x}_{\rm k} {\rm d}\mathbf{x}_{\bar{\rm k}} = \prod_{\rm i=1}^{\rm N} {\rm d}\mathbf{x}_{\rm i} \tag{C.4}$$

En introduisant la relation de fermeture sur la base des OM, la fonction d'onde devient :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_k, ..., \mathbf{x}_N) = \sum_a \int d\mathbf{x}_k^{'} \Psi(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_k^{'}, ..., \mathbf{x}_N) \phi_a^\star(\mathbf{x}_k^{'}) \phi_a(\mathbf{x}_k) \tag{C.5}$$

Puis en remplaçant la fonction d'onde par cette nouvelle expression, l'énergie à 1-corps est :

$$
\begin{aligned}
E_{1-\text{corps}} &= \sum_{k} \int \mathrm{d}\mathbf{x}_{\mathrm{k}} \sum_{\mathrm{a,b}} \int \mathrm{d}\mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{'} \mathrm{d}\mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{''} \mathrm{d}\mathbf{x}_{\bar{\mathrm{k}}} \phi_{\mathrm{a}}(\mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{'}) \Psi^{\star}(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{'}, ..., \mathbf{x}_{\mathrm{N}}) \phi_{\mathrm{a}}^{\star}(\mathbf{x}_{\mathrm{k}}) \hat{\mathrm{h}}_{\mathrm{k}} \phi_{\mathrm{b}}^{\star}(\mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{''}) \Psi(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{''}, ..., \mathbf{x}_{\mathrm{N}}) \phi_{\mathrm{b}}(\mathbf{x}_{\mathrm{k}}) \\
&= \sum_{k} \sum_{a,b} \int \mathrm{d}\mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{'} \mathrm{d}\mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{''} \mathrm{d}\mathbf{x}_{\bar{\mathrm{k}}} \phi_{\mathrm{a}}(\mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{'}) \Psi^{\star}(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{'}, ..., \mathbf{x}_{\mathrm{N}}) \Psi(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{''}, ...\mathbf{x}_{\mathrm{N}}) \phi_{\mathrm{b}}^{\star}(\mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{''}) \int \mathrm{d}\mathbf{x}_{\mathrm{k}} \phi_{\mathrm{a}}^{\star}(\mathbf{x}_{\mathrm{k}}) \hat{\mathrm{h}}_{\mathrm{k}} \phi_{\mathrm{b}}(\mathbf{x}_{\mathrm{k}})
\end{aligned}
\tag{C.6}
$$

Dans un souci de clarté, la matrice densité à 1-corps sera normée par rapport au nombre d'électrons N du système. Dans la base des OM, nous la définissons comme :

$$
\rho_{ab}^{1} = N \int \mathrm{d}\mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{'} \mathrm{d}\mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{''} \mathrm{d}\mathbf{x}_{\bar{\mathrm{k}}} \phi_{\mathrm{a}}(\mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{'}) \Psi^{\star}(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{'}, ...\mathbf{x}_{\mathrm{N}}) \Psi(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{''}, ...\mathbf{x}_{\mathrm{N}}) \phi_{\mathrm{b}}^{\star}(\mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{''}) \tag{C.7}
$$

Les propriétés d'antisymétrie impliquent que $\rho_{ba}^{1} = \rho_{ab}^{1\star}$. Les éléments diagonaux ($b = a$) de cette matrice représentent les taux d'occupation de chacune des OM présentes dans les différents déterminants de Slater figurants dans la fonction d'onde du système. Tandis que les éléments non-diagonaux ($b \neq a$) désignent les cohérences [30] entre ces différentes OM.

Nous allons dans ce qui suit réduire au maximum l'expression des éléments de matrice ρ_{ab}^{1}. On commence par réxprimer la fonction d'onde comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater :

$$
\rho_{ab}^{1} = N \sum_{i,j} C_i^{\star} C_j \int \mathrm{d}\mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{'} \mathrm{d}\mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{''} \mathrm{d}\mathbf{x}_{\bar{\mathrm{k}}} \phi_{\mathrm{a}}(\mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{'}) \mathrm{D}_{\mathrm{i}}^{\star}(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{'}, ...\mathbf{x}_{\mathrm{N}}) \mathrm{D}_{\mathrm{j}}(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{''}, ...\mathbf{x}_{\mathrm{N}}) \phi_{\mathrm{b}}^{\star}(\mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{''}) \tag{C.8}
$$

où $C_i^{\star}$ et C_j désignent les coefficients des déterminants D_i et D_j présents dans la fonction d'onde.
Or le signe de chaque déterminant dépend de l'ordre dans lequel sont rangées les différentes $\{p_n\}$ OM :

$$
D_i = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{p_1}(\mathbf{x}_1) & \phi_{p_2}(\mathbf{x}_1) & ... & \phi_{p_N}(\mathbf{x}_1) \\ \phi_{p_1}(\mathbf{x}_2) & \phi_{p_2}(\mathbf{x}_2) & ... & \phi_{p_N}(\mathbf{x}_1) \\ . & . & . & . \\ . & . & . & . \\ . & . & . & . \\ \phi_{p_1}(\mathbf{x}_N) & \phi_{p_2}(\mathbf{x}_N) & ... & \phi_{p_N}(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \tag{C.9}
$$

Par convention, nous choisissons de les ranger par ordre croissant. Le signe des C_i dépend également du choix de l'ordre des $\{p_n\}$. On peut toujours développer le déterminant par rapport à la colonne k, ce qui nous permet d'écrire :

$$
D_i = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{n=1}^{N} \phi_{p_n}(x_k) (-1)^{k+n} D_{\bar{kn}} \tag{C.10}
$$

où $D_{\bar{kn}}$ est un déterminant de Slater mais de rang $N-1$ obtenu à partir du déterminant D_i auquel on a ôté la colonne k et la ligne n.
En introduisant le déterminant de Slater $D_{i_{\bar{kn}}}$, également normé à 1 et qui ne dépend que des variables $x_{\bar{k}}$, on peut en déduire une expression explicite de l'élément de matrice ρ_{ab}^{1} :

$$
\begin{aligned}
\rho_{ab}^{1} &= \sum_{ij} C_i^{\star} C_j \sum_{n=1}^{N} \sum_{m=1}^{N} (-1)^{k+n} (-1)^{k+m} \\
&\quad \int \mathrm{d}\mathbf{x}_{\mathrm{k}'} \mathrm{d}\mathbf{x}_{\mathrm{k}''} \mathrm{d}\mathbf{x}_{\bar{\mathrm{k}}} \phi_{\mathrm{a}}(\mathbf{x}_{\mathrm{k}'}) \phi_{\mathrm{p_n}}^{\star}(\mathbf{x}_{\mathrm{k}'}) \mathrm{D}_{\mathrm{i}_{\bar{\mathrm{kn}}}}(\mathbf{x}_{\bar{\mathrm{k}}}) \phi_{\mathrm{b}}^{\star}(\mathbf{x}_{\mathrm{k}''}) \phi_{\mathrm{q_m}}(\mathbf{x}_{\mathrm{k}''}) \mathrm{D}_{\mathrm{j}_{\bar{\mathrm{km}}}}(\mathbf{x}_{\bar{\mathrm{k}}})
\end{aligned}
\tag{C.11}
$$

On peut facilement séparer les intégrales qui deviennent élémentaires du fait de l'orthogonalité des orbitales moléculaires. On obtient :

$$
\rho_{ab}^{1} = \sum_{ij} C_i^{\star} C_j \sum_{n=1}^{N} \sum_{m=1}^{N} (-1)^{n+m} \delta_{ap_n} \delta_{bq_m} A_{\bar{nm}}^{ij} \tag{C.12}
$$

On retrouve la règle de sélection de l'opérateur à 1-corps : il faut que la spin-orbitale a fasse partie des spin-orbitales du déterminant D_i que la spin-orbitale b fasse partie des spin-orbitales du déterminant D_j et que toutes les autres soient identiques. Selon le choix qui a été fait pour le calcul du terme à 1-corps dans H_{ij}, les signes $(-1)^n$ et $(-1)^m$ sont compris dans les coefficients $C_i^\star$ et C_j ce qui donne pour la densité à 1-corps dans la base moléculaire, l'expression qui suit :

$$\rho^1_{ab} = \sum_{ij} C_i^\star C_j \alpha^{ij}_{ab} \quad \text{avec} \quad \alpha^{ij}_{ab} = 1 \quad \text{si} \quad \mathrm{a} \in D_i,\, \mathrm{b} \in D_j \quad \text{et} \quad D_{i_{\overline{a}}} = D_{j_{\overline{b}}} \tag{C.13}$$

$$\alpha^{ij}_{ab} = 0 \quad \text{sinon} \tag{C.14}$$

Ainsi, après normalisation de la matrice densité ρ^1, la partie à 1-corps de l'énergie du système est :

$$E_{1-\mathrm{corps}} = \sum_{ab} \rho^1_{ab} h_{ab} \tag{C.15}$$

Partie à 2-corps de l'énergie

On procède de la même manière que pour la partie à 2-corps de l'énergie :

$$E_{2-\mathrm{corps}} = \sum_{k<l} \int \mathrm{d}\mathbf{x}_\mathrm{k} \mathrm{d}\mathbf{x}_\mathrm{l} \int \mathrm{d}\mathbf{x}_{\overline{\mathrm{kl}}} \Psi^\star(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_\mathrm{k}, ..., \mathbf{x}_\mathrm{l}, ..., \mathbf{x}_\mathrm{N}) \hat{\mathrm{V}}_{\mathrm{kl}} \Psi(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_\mathrm{k}, ..., \mathbf{x}_\mathrm{l}, ..., \mathbf{x}_\mathrm{N}) \tag{C.16}$$

$$\text{avec} \quad \mathrm{d}\mathbf{x}_\mathrm{k} \mathrm{d}\mathbf{x}_\mathrm{l} \mathrm{d}\mathbf{x}_{\overline{\mathrm{kl}}} = \prod_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{N}} \mathrm{d}\mathbf{x}_\mathrm{i} \tag{C.17}$$

en récrivant Ψ en fonction de la relation de fermeture sur la base des OM :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_k, ..., \mathbf{x}_l, ..., \mathbf{x}_N) = \sum_{a,b} \int \mathrm{d}\mathbf{x}^{'}_\mathrm{k} \mathrm{d}\mathbf{x}^{'}_\mathrm{l} \Psi(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_{\mathrm{k}'}, ..., \mathbf{x}_{\mathrm{l}'}, ..., \mathbf{x}_\mathrm{N}) \phi^\star_\mathrm{a}(\mathbf{x}^{'}_\mathrm{k}) \phi^\star_\mathrm{b}(\mathbf{x}^{'}_\mathrm{l}) \phi_\mathrm{a}(\mathbf{x}_\mathrm{k}) \phi_\mathrm{b}(\mathbf{x}_\mathrm{l}) \tag{C.18}$$

que l'on peut réinjecter dans la définition de l'énergie à 2-corps, afin d'aboutir à une expression en fonction de la matrice densité à 2-corps :

$$\begin{aligned}
E_{2-\mathrm{corps}} &= \sum_{k<l} \int \mathrm{d}\mathbf{x}_\mathrm{k} \mathrm{d}\mathbf{x}_\mathrm{l} \mathrm{d}\mathbf{x}_{\overline{\mathrm{kl}}} \sum_{\mathrm{a,b,c,d}} \int \mathrm{d}\mathbf{x}^{'}_\mathrm{k} \mathrm{d}\mathbf{x}^{'}_\mathrm{l} \mathrm{d}\mathbf{x}^{''}_\mathrm{k} \mathrm{d}\mathbf{x}^{''}_\mathrm{l} \phi^\star_\mathrm{a}(\mathbf{x}_\mathrm{k}) \phi^\star_\mathrm{b}(\mathbf{x}_\mathrm{l}) \Psi^\star(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}^{'}_\mathrm{k}, ..., \mathbf{x}^{'}_\mathrm{l}, ..., \mathbf{x}_\mathrm{N}) \phi_\mathrm{a}(\mathbf{x}^{'}_\mathrm{k}) \phi_\mathrm{b}(\mathbf{x}^{'}_\mathrm{l}) \\
&\quad \hat{V}_{kl} \phi^\star_c(\mathbf{x}^{''}_k) \phi^\star_d(\mathbf{x}^{''}_l) \Psi(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}^{''}_k, ..., \mathbf{x}^{''}_l, ..., \mathbf{x}_N) \phi_c(\mathbf{x}_k) \phi_d(\mathbf{x}_l) \\
&= \sum_{k<l} \sum_{a,b,c,d} \underbrace{\int \mathrm{d}\mathbf{x}_\mathrm{k} \mathrm{d}\mathbf{x}_\mathrm{l} \mathrm{d}\mathbf{x}_{\overline{\mathrm{kl}}} \phi^\star_\mathrm{a}(\mathbf{x}_\mathrm{k}) \phi^\star_\mathrm{b}(\mathbf{x}_\mathrm{l}) \hat{\mathrm{V}}_{\mathrm{kl}} \phi_\mathrm{c}(\mathbf{x}_\mathrm{k}) \phi_\mathrm{d}(\mathbf{x}_\mathrm{l})}_{V_{abcd}} \\
&\quad \underbrace{\int \mathrm{d}\mathbf{x}^{'}_\mathrm{k} \mathrm{d}\mathbf{x}^{'}_\mathrm{l} \mathrm{d}\mathbf{x}^{''}_\mathrm{k} \mathrm{d}\mathbf{x}^{''}_\mathrm{l} \phi_\mathrm{a}(\mathbf{x}^{'}_\mathrm{k}) \phi_\mathrm{b}(\mathbf{x}^{'}_\mathrm{l}) \Psi^\star(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}^{'}_\mathrm{k}, ..., \mathbf{x}^{'}_\mathrm{l}, ..., \mathbf{x}_\mathrm{N}) \Psi(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}^{''}_\mathrm{k}, ..., \mathbf{x}^{''}_\mathrm{l}, ..., \mathbf{x}_\mathrm{N}) \phi^\star_\mathrm{c}(\mathbf{x}^{''}_\mathrm{k}) \phi^\star_\mathrm{d}(\mathbf{x}^{''}_\mathrm{l})}_{\rho^2_{abcd}} \\
&= \sum_{k<l} \sum_{a,b,c,d} \rho^2_{abcd} V_{abcd} \\
&= \frac{N(N-1)}{2} \sum_{a,b,c,d} \rho^2_{abcd} V_{abcd}
\end{aligned} \tag{C.19}$$

Dans un souci de clarté, la matrice densité à 2-corps sera elle aussi renormée :

$$\begin{aligned}
\rho^2_{abcd} &= \frac{N(N-1)}{2} \int \mathrm{d}\mathbf{x}_{\overline{\mathrm{kl}}} \mathrm{d}\mathbf{x}^{'}_\mathrm{k} \mathrm{d}\mathbf{x}^{'}_\mathrm{l} \mathrm{d}\mathbf{x}^{''}_\mathrm{k} \mathrm{d}\mathbf{x}^{''}_\mathrm{l} \phi_\mathrm{a}(\mathbf{x}^{'}_\mathrm{k}) \phi_\mathrm{b}(\mathbf{x}^{'}_\mathrm{l}) \Psi^\star(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}^{'}_\mathrm{k}, ..., \mathbf{x}^{'}_\mathrm{l}, ..., \mathbf{x}_\mathrm{N}) \\
&\qquad \Psi(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}^{''}_k, ..., \mathbf{x}^{''}_l, ..., \mathbf{x}_N) \phi^\star_c(\mathbf{x}^{''}_k) \phi^\star_d(\mathbf{x}^{''}_l)
\end{aligned} \tag{C.20}$$

Les propriétés d'antisymétrie de ρ^2_{abcd} sont les suivantes :

$$\rho^2_{bacd} = -\rho^2_{abcd} = \rho^2_{abdc} = -\rho^2_{badc} \quad \text{et} \quad \rho^2_{aaaa} = \rho^2_{aacd} = \rho^2_{abcc} = 0 \tag{C.21}$$

Comme précédemment, nous allons récrire la fonction d'onde sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater. On obtient ainsi une nouvelle expression pour les éléments de la matrice densité à 2-corps :

$$\begin{aligned}\rho^2_{abcd} &= \frac{N(N-1)}{2}\sum_{i,j} C_i^\star C_j \int \mathrm{d}\mathbf{x}_{\overline{\mathrm{kl}}}\mathrm{d}\mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{'}\mathrm{d}\mathbf{x}_{\mathrm{l}}^{'}\mathrm{d}\mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{''}\mathrm{d}\mathbf{x}_{\mathrm{l}}^{''}\,\phi_{\mathrm{a}}(\mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{'})\phi_{\mathrm{b}}(\mathbf{x}_{\mathrm{l}}^{'})\mathrm{D}_{\mathrm{i}}^{\star}(\mathbf{x}_1,...,\mathbf{x}_{\mathrm{k}}^{'},...,\mathbf{x}_{\mathrm{l}}^{'},...\mathbf{x}_{\mathrm{N}}) \\ &\qquad D_j(\mathbf{x}_1,...,\mathbf{x}_k^{''},...,\mathbf{x}_l^{''},...\mathbf{x}_N)\phi_c^\star(\mathbf{x}_k^{''})\phi_d^\star(\mathbf{x}_l^{''}) \qquad \text{(C.22)}\end{aligned}$$

dans laquelle nous développons les déterminants comme :

$$D_j = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{n=1}^{N}\phi_{p_n}(\mathbf{x}_k)(-1)^{k+n}D_{j,\overline{kn}} \qquad \text{(C.23)}$$

où $D_{j,\overline{kn}}$ peut se développer de la même manière que pour la partie à 1-corps, selon la ligne l. On peut toujours supposer sans restriction que $k<l$, avec la définition du potentiel Coulombien $\hat{V}=\sum_{k<l}\hat{V}_{kl}$. Dans ce cas la variable l apparaît en position $(l-1)$. En revanche, l'indice m apparaît en position m si $m<n$ mais en position $(m-1)$ si $m>n$. On a donc :

$$\begin{aligned}D_{j,\overline{kn}} &= \frac{1}{\sqrt{N-1}}\Big(\sum_{m=1}^{n-1}\phi_{p_m}(\mathbf{x}_l)(-1)^{l-1+m}D_{j,\overline{kn},\overline{lm}} \\ &\qquad \sum_{m=n+1}^{N}\phi_{p_m}(\mathbf{x}_l)(-1)^{l-1+m-1}\Big)D_{j,\overline{kn},\overline{lm}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N-1}}\sum_{m=1,m\neq n}^{N}\phi_{p_m}(\mathbf{x}_l)D_{j,\overline{kn},\overline{lm}}(-1)^{l-1+m}s_{mn} \qquad \text{(C.24)}\end{aligned}$$

$$\text{où}\quad s_{mn}=1 \quad \text{si } m<n, \text{ sinon} \quad s_{mn}=-1 \qquad \text{(C.25)}$$

Nous obtenons ainsi une formulation réduite pour le déterminant :

$$D_j = \frac{1}{\sqrt{N(N-1)}}\sum_{m\neq n}^{N}\phi_{p_n}(\mathbf{x}_k)\phi_{p_m}(\mathbf{x}_l)D_{j,\overline{kn}}(\mathbf{x}_{\overline{kl}})(-1)^{k+n+l+m-1}s_{mn} \qquad \text{(C.26)}$$

que l'on repporte dans l'expression C.22. En effectuant les intégrations nécessaires, on aboutit à l'expression suivante pour les éléments de matrice de la densité à 2-corps dans la base des OM :

$$\rho^2_{abcd} = \frac{1}{2}\sum_{i,j}C_i^\star C_j\sum_{m\neq n}^{N}\sum_{y\neq x}^{N}\delta_{ap_n}\delta_{bp_m}\delta_{cq_x}\delta_{dq_y}B_{ij,\overline{nmxy}}(-1)^{n+m+x+y}s_{mn}s_{xy} \qquad \text{(C.27)}$$

On retrouve là aussi les règles de sélections pour les éléments de matrice de la densité à 2-corps. Il faut que les déterminents D_i et D_j soient identiques aux orbitales a,b et c,d près. Dans la mesure où les orbitales sont rangées par ordre croissant $B^{ij}_{\overline{nmxy}}=1$ puisque $D_{i,\overline{kx},\overline{ly}}\equiv D_{j,\overline{kn},\overline{lm}}$ et que les déterminants sont normés. On peut donc récrire, comme dans le cas de la matrice densité à 1-corps :

$$\rho^2_{abcd} = \frac{1}{2}\sum_{i,j}C_i^\star C_j\beta^{ij}_{abcd} \quad \text{où} \quad \beta^{ij}_{abcd}=0,\pm 1 \qquad \text{(C.28)}$$

On peut finalement écrire l'énergie à partir des matrices densités à 1 et 2-corps calculées précédemment :

$$E=\sum_{a,b}\rho^1_{ab}h_{ab}+\sum_{a,b,c,d}\rho^2_{abcd}V_{abcd} \qquad \text{(C.29)}$$

où les indices a,b,c et d parcourent toutes les spin-orbitales. Cependant il n'est pas nécessaire de calculer tous les éléments de matrice de ces deux matrices densités. En effet pour la densité à 1-corps il est nécessaire uniquement de calculer ses éléments pour des spin-orbitales de même spin car h_{ab} agit uniquement sur les variables d'espace.

C.2 Détermination de u_{an}^X dans le cas dégénéré

On cherche à déterminer la variation des coefficients des orbitales $c_{\nu a}$ lorsqu'on fait varier X. Cette tâche devient délicate dans le cas des orbitales dégénérées, qui sont définies à une rotation près par la méthode de diagonalisation RHF. Une orbitale moléculaire s'écrit comme :

$$\phi_a = \sum_\nu c_{\nu a}\chi_\nu \tag{C.30}$$

où les χ_ν sont les fonctions de base atomiques (non orthogonales entre elles).
Les coefficients $c_{\nu a}$ sont déterminés par diagonalisation de l'opérateur d'Hartree-Fock $\hat{F}$ et par la matrice de recouvrement $\hat{S}$ des fonctions de base. En cas de dégénérescence, on peut ajouter un potentiel anisotrope $\hat{V}$ qui oriente les orbitales dans le sous-espace dégénéré.
La levée de dégénérescence entre ces OM, s'exprime par l'équation aux valeurs propres suivante :

$$\hat{V}(\mathbf{r})\phi_n(\mathbf{r}) = \lambda_n\phi_n(\mathbf{r}) \tag{C.31}$$

dans le sous-espace associé à la valeur propre ϵ_a. Pour un jeu de vecteurs propres quelconque $\{\phi_a\} = I_\epsilon$ de l'opérateur $\hat{F}$ engendrant le sous-espace dégénéré associé à ϵ_a, l'équation de définition des λ_n s'écrit :

$$\forall b \in I_\epsilon : \sum_{a\in I_\epsilon} \langle b|\,\hat{V}\,|a\rangle\, Z_{an} = \lambda_n Z_{bn} \tag{C.32}$$

avec $\phi_n(\mathbf{r}) = \sum_a Z_{an}\phi_a(\mathbf{r})$ où Z_{an} est l'élément de la matrice rotation permettant de passer de la base obtenue en diagonalisant $\hat{F}$ à celle qui diagonalise $\hat{F}$ et $\hat{V}$.
Dans la base atomique, on trouve :

$$\langle\phi_n|\,\chi_\mu\rangle = \sum_\nu c^\star_{n\nu}S_{\nu\mu} = \sum_{a,\nu} Z_{an}c^\star_{a\nu}S_{\nu\mu} \tag{C.33}$$

$$\langle\phi_n|\,\phi_b\rangle = \sum_{\mu,\nu} c^\star_{n\nu}c_{b\mu}S_{\nu\mu} = \sum_{a,\nu,\mu} Z_{an}c^\star_{a\nu}c_{b\mu}S_{\nu\mu} = Z_{bn} \tag{C.34}$$

En exprimant les éléments des matrices $\hat{V}$ et $\hat{Z}$ en fonction de $\hat{S}$ dans la base atomique, on obtient :

$$\sum_a\sum_{\lambda\sigma} c^\star_{b\lambda}V_{\lambda\sigma}c_{a\sigma}\sum_{\mu\nu} c^\star_{a\mu}c_{n\nu}S_{\mu\nu} = \lambda_n\sum_{\mu\nu} c^\star_{b\mu}c_{n\nu}S_{\mu\nu} \tag{C.35}$$

En multipliant par $c^\star_{b\omega}$, on aboutit à une première relation, en faisant apparaître les projecteurs $p^b_{\omega\lambda}, p^a_{\sigma\mu}$ et $p^b_{\omega\mu}$ dans la base atomique :

$$\sum_a\sum_{\lambda\sigma}\sum_{\mu\nu} p^b_{\omega\lambda}V_{\lambda\sigma}S_{\mu\nu}p^a_{\sigma\mu}c_{n\nu} = \lambda_n\sum_{\mu\nu} p^b_{\omega\mu}S_{\mu\nu}c_{n\nu} \quad \text{avec} \quad p^b_{\omega\lambda} = c^\star_{b\omega}c_{b\lambda} \tag{C.36}$$

Pour simplifier l'écriture, on introduit le projecteur sur le sous-espace dégénéré complet, qui est :

$$p_{\mu\nu} = \sum_a p^a_{\mu\nu} = \sum_a c^\star_{\mu a}c_{\nu a} = \sum_a\sum_{m,n} Z_{ma}Z_{na}c^\star_{m\mu}c_{\nu n} \tag{C.37}$$

Par définition de la matrice Z, on trouve :

$$p_{\mu\nu} = \sum_{m,n} c^\star_{m\mu}c_{\nu n}\delta_{mn} = \sum_m c^\star_{m\mu}c_{\nu m} \quad \text{puisque} \quad \sum_a\sum_{m,n} Z_{ma}Z_{na} = \delta_{mn} \tag{C.38}$$

On peut représenter ce projecteur sur l'ensemble du sous-espace dégénéré, par n'importe quelle décomposition sur une base orthonormée du sous-espace. On peut montrer que $\hat{p}$ est idempotant :

$$\sum_{\lambda\sigma} p_{\mu\lambda}S_{\lambda\sigma}p_{\sigma\nu} = \sum_{m,n} c^\star_{m\mu}(c_{m\lambda}S_{\lambda\sigma}c^\star_{n\sigma})c_{n\nu} = \sum_{m,n} c^\star_{m\mu}\delta_{mn}c_{n\nu} = p_{\mu\nu} \tag{C.39}$$

En effectuant la somme sur b de l'équation C.36, et en utilisant la définition du projecteur $p_{\mu\nu}$, on obtient :

$$\sum_{\lambda\sigma}\sum_{\mu\nu} V_{\lambda\sigma} S_{\mu\nu} p_{\omega\lambda} p_{\sigma\mu} c_{n\nu} = \lambda_n \sum_{\mu\nu} S_{\mu\nu} p_{\omega\mu} c_{n\nu} \tag{C.40}$$

qui en notations condensées, devient :

$$\sum_{\nu} K_{\omega\nu} c_{n\nu} = \lambda_n \sum_{\nu} U_{\omega\nu} c_{n\nu} \quad \text{avec} \quad K_{\omega\nu} = \sum_{\lambda\sigma\mu} p_{\omega\lambda} V_{\lambda\sigma} p_{\sigma\mu} S_{\mu\nu} \quad \text{et} \quad U_{\omega\nu} = \sum_{\mu} S_{\mu\nu} p_{\omega\mu} \tag{C.41}$$

On obtient ainsi une équation supplémentaire qui détermine l'orientation des OM dégénérées. Elle est formellement analogue à l'équation de départ C.32. Cette expression fait intervenir explicitement les orbiatles atomiques.

Si maintenant, on dérive cette expression par rapport à X, et que l'on réordonne les termes on obtient :

$$\sum_{\nu} (K_{\omega\nu} - \lambda_n U_{\omega\nu}) c^X_{n\nu} = -\sum_{\nu} (K^X_{\omega\nu} - \lambda_n U^X_{\omega\nu}) c_{n\nu} + \lambda^X_n \sum_{\nu} U_{\omega\nu} c_{n\nu} \tag{C.42}$$

Il reste à projetter cette équation de manière à éliminer le terme en λ^X_n pour travailler uniquement dans la base d'orbitales choisies. Pour cela, on multiplie l'équation C.42 à gauche par $\sum_{\omega\tau} c^\star_{m\tau} S_{\tau\omega}$. Le dernier terme devient :

$$\sum_{\omega\tau} c^\star_{m\tau} S_{\tau\omega} \sum_{\nu} U_{\omega\nu} c_{n\nu} = \sum_{\omega\tau} c^\star_{m\tau} S_{\tau\omega} \sum_{\nu\mu} p_{\omega\mu} S_{\mu\nu} c_{n\nu} \tag{C.43}$$

qui en exprimant le projecteur dans la base des OM $\{|m\rangle\}$ plutôt que dans la base initiale $\{|a\rangle\}$, devient :

$$\sum_{p\tau\nu} c^\star_{m\tau} S_{\tau\omega} c^\star_{p\omega} \sum_{\mu\nu} c_{p\mu} S_{\mu\nu} c_{n\nu} = \sum_{p} \delta_{mp} \delta_{pn} = \delta_{mn} \tag{C.44}$$

Ceci ne traduit rien d'autre que l'orthogonalité des OM. On obtient ainsi :

$$\sum_{\omega\tau}\sum_{\nu} c^\star_{m\tau} S_{\tau\omega} (K_{\omega\nu} - \lambda_n U_{\omega\nu}) c^X_{n\nu} = -\sum_{\omega\tau\nu} c^\star_{m\tau} S_{\tau\omega} (K^X_{\omega\nu} - \lambda_n U^X_{\omega\nu}) c_{n\nu} + \lambda^X_n \delta_{mn} \tag{C.45}$$

comme dans la cas général (non dégénéré), on développe les dérivées des coefficients des OM selon la formulation de Pople [48] :

$$c^X_{n\nu} = \sum_{p} u^X_{np} c_{p\nu} \tag{C.46}$$

ce qui donne :

$$\sum_{\omega\tau p\nu} c_{m\tau} S_{\tau\omega} (K_{\omega\nu} - \lambda_n U_{\omega\nu}) c_{p\nu} u^X_{np} = -\sum_{\omega\tau\nu} c_{m\tau} S_{\tau\omega} (K^X_{\omega\nu} - \lambda_n U^X_{\omega\nu}) c_{n\nu} + \lambda^X_n \delta_{mn} \tag{C.47}$$

En utilisant les relations C.47, C.43 et C.44, on peut simplifier le membre de gauche de cette dernière relation :

$$\sum_{\omega\tau\nu} c^\star_{m\tau} S_{\tau\omega} K_{\omega\nu} c_{p\nu} = \lambda_p \sum_{\omega\tau} c^\star_{m\tau} S_{\tau\omega} \sum_{\nu} U_{\omega\nu} c_{p\nu} = \lambda_p \delta_{mp} \tag{C.48}$$

On aboutit ainsi à l'équation suivante :

$$(\lambda_m - \lambda_n) u^X_{nm} = -\sum_{\nu\omega\tau} c^\star_{m\tau} S_{\tau m} (K^X_{\omega\tau} - \lambda_n U^X_{\omega\nu}) c_{n\nu} \quad \text{si} \quad m \neq n \tag{C.49}$$

qui se récrit comme :

$$(\lambda_m - \lambda_n) u^X_{nm} = -(K^X_{mn} - \lambda_n U^X_{mn}) \quad \text{si} \quad m \neq n \tag{C.50}$$

avec

$$U^X_{mn} = \sum_{\nu\omega\tau} c^\star_{m\tau} S_{\tau\omega} U^X_{\omega\nu} c_{n\nu} \quad \text{et} \quad K^X_{mn} = \sum_{\nu\tau\omega} c^\star_{m\tau} S_{\tau\omega} \sum_{\lambda\sigma\mu} (V_{\lambda\sigma} p_{\omega\lambda} p_{\sigma\mu} S_{\mu\nu})^X c_{n\nu} \tag{C.51}$$

Nous pouvons utiliser la relation puisque l'on a pris soin que $\hat{V}$ lève la dégénérescence, et par conséquent $\lambda_n \neq \lambda_n$. Il nous reste à évaluer les éléments de matrice U^X_{mn} et K^X_{mn}.

– Matrice U^X :
Par définition, les éléments de la matrice U^X sont :

$$\begin{aligned} U^X_{mn} &= \sum_{\nu\omega\tau} c^\star_{m\tau} S_{\tau\omega} Z^X_{\omega\nu} c_{n\nu} \\ &= \sum_{\nu\omega\tau} c^\star_{m\tau} S_{\tau\omega} \sum_{\nu} (p_{\omega\mu} S_{\mu\nu})^X c_{n\nu} \\ &= \sum_{\nu\tau} c^\star_{m\tau} c_{n\nu} \sum_{\omega\nu} (S_{\tau\omega} p^X_{\omega\mu} S_{\mu\nu} + S_{\tau\omega} p_{\omega\mu} S^X_{\mu\nu}) \end{aligned} \tag{C.52}$$

Nous devons exprimer la dérivée par rapport à la coordonnée X du projecteur $p_{\omega\mu}$. On utilise la formulation de Pulay REF utilisant la relation C.39 :

$$p^X_{\omega\mu} = \sum_{\lambda\sigma} (p^X_{\mu\lambda} S_{\lambda\sigma} p_{\sigma\nu} + p_{\mu\lambda} S^X_{\lambda\sigma} p_{\sigma\nu} + p_{\mu\lambda} S_{\lambda\sigma} p^X_{\sigma\nu}) \tag{C.53}$$

dont une solution possible est :

$$p^X_{\omega\mu} = -\sum_{\lambda\sigma} p_{\mu\lambda} S^X_{\lambda\sigma} p_{\sigma\nu} \tag{C.54}$$

En remplaçant $p^X_{\omega\mu}$ et $p_{\omega\mu}$ par leurs définitions respectives, on trouve que les éléments de la matrice U^X vont s'annuler :

$$U^X_{mn} = \sum_{\mu\nu} S^X_{\mu\nu} c^\star_{m\mu} c_{n\nu} - \sum_{\lambda\sigma} S^X_{\lambda\sigma} c^\star_{m\lambda} c_{n\sigma} = 0 \tag{C.55}$$

– Matrice K^X :
Nous allons procéder de la même manière pour la matrice K^X, en repartant de la défifnition de ses éléments :

$$\begin{aligned} K^X_{mn} &= \sum_{\nu\tau\omega} c^\star_{m\tau} S_{\tau\omega} \sum_{\lambda\sigma\mu} (V_{\lambda\sigma} p_{\omega\lambda} p_{\sigma\mu} S_{\mu\nu})^X c_{n\nu} \\ &= \sum_{\lambda\sigma} \Bigg\{ V^X_{\lambda\sigma} \sum_{\tau\omega\mu\nu} c^\star_{m\tau} S_{\tau\omega} \sum_p c^\star_{p\omega} c_{p\lambda} \sum_q c^\star_{q\sigma} c_{q\mu} S_{\mu\nu} c_{n\nu} \\ &\quad + V_{\lambda\sigma} \sum_{\tau\omega\mu\nu} c^\star_{m\tau} S_{\tau\omega} \left[(p^X_{\omega\lambda} p_{\sigma\mu} + p_{\omega\lambda} p^X_{\sigma\mu}) S_{\mu\nu} c_{n\nu} + \sum_p c^\star_{p\omega} c_{p\lambda} \sum_q c^\star_{q\sigma} c_{q\mu} S^X_{\mu\nu} c_{n\nu} \right] \Bigg\} \\ &= \sum_{\lambda\sigma} \Bigg\{ V^X_{\lambda\sigma} \sum_p \delta_{mp} c_{p\lambda} \sum_q \delta_{nq} c^\star_{q\sigma} \\ &\quad + V_{\lambda\sigma} \left[- \sum_{\tau\omega\mu\nu} c^\star_{m\tau} S_{\tau\omega} \sum_{\eta\zeta} (p_{\omega\eta} S^X_{\eta\zeta} p_{\zeta\lambda} p_{\sigma\mu} + p_{\omega\lambda} p_{\sigma\eta} S^X_{\eta\zeta} p_{\zeta\eta}) S_{\mu\nu} c_{n\nu} + \sum_p \delta_{mp} c_{p\lambda} \sum_q \delta_{nq} c^\star_{q\sigma} \sum_{\mu\nu} c_{q\mu} S^X_{\mu\nu} c_{n\nu} \right] \Bigg\} \\ &= \sum_{\lambda\sigma} \left\{ V^X_{\lambda\sigma} c_{m\lambda} c^\star_{n\sigma} - V_{\lambda\sigma} \sum_{\eta\zeta} (c_{m\eta} S^X_{\eta\zeta} c_{n\sigma} p_{\eta\lambda} + c_{m\lambda} p_{\sigma\eta} S^X_{\sigma\eta} c_{\eta\zeta}) + V_{\lambda\sigma} c_{m\lambda} \sum_q c^\star_{q\sigma} S^X_{qn} \right\} \end{aligned} \tag{C.56}$$

En utilisant la propriété C.39 et en introduisant les éléments du potentiel $\hat{V}$ dans la base atomique, on obtient que :

$$K^X_{mn} = V^X_{mn} - \sum_{\lambda\sigma} V_{\lambda\sigma} \sum_q \sum_{\eta\zeta} (c_{m\eta} S^X_{\eta\zeta} c^\star_{n\sigma} c^\star_{q\eta} c_{q\lambda} + c_{m\lambda} c^\star_{q\sigma} c_{q\eta} S^X_{\sigma\eta} c_{\eta\zeta}) + \sum_q V_{mq} S^X_{qn} \tag{C.57}$$

qui peut s'écrire sous une forme plus condensée :

$$K^X_{mn} = V^X_{mn} - \sum_q V_{mq} S^X_{qn} \quad \text{avec} \quad V^X_{mn} = \sum_{\lambda\sigma} V^X_{\lambda\sigma} c_{m\lambda} c^\star_{n\sigma} \quad \text{et} \quad V_{qn} = \sum_{\lambda\sigma} V_{\lambda\sigma} c_{m\lambda} c^\star_{q\sigma} \tag{C.58}$$

Or par définition, les OM ont été orientées telle que la matrice $\hat{V}$ soit diagonale c'est à dire que $V_{qn} = \lambda_n \delta_{nq}$. Ce qui nous conduit à l'expression finale des éléments de la matrice K^X :

$$K^X_{mn} = V^X_{mn} - \lambda_n S^X_{mn} \tag{C.59}$$

Toute l'information liée au fait que l'on diagonalise à l'intérieur du sous-espace dégénéré est pris en compte via les λ_m et les $c_{m\mu}$.

En reportant cette expression de K^X_{mn} dans C.50, on obtient :

$$u^X_{mn} = \frac{\lambda_n S^X_{mn} - V^X_{mn}}{\lambda_m - \lambda_n} \tag{C.60}$$

On retrouve ainsi l'expression obtenue dans le cas général, c'est à dire sans tenir compte de la diagonalisation dans le sous-espace dégénéré. Puisque toute l'information représentant cette diagonalisation est contenue dans les $c_{m\mu}$ et λ_n. On choisit biensûr $\hat{V}$ tel que le calcul soit le plus simple possible. Dans notre cas $\hat{V}$ est ? ? ? ?

Annexe D

Propriétés d'antisymétrie de F_{ab}^{X}

L'élément de matrice F_{ab}^{X} représente l'effet du vecteur de couplage non adiabatique. Pour un système à -électron, il se défini de la façon suivante :

$$F_{ab}^{X} = \sum_{c} S_{ac}\mathbf{V}\cdot S_{cb}^{X} \quad \text{avec} \quad S_{cb}^{X} = \sum_{\mu,\nu} c_{\mu c}c_{\nu b}S_{\mu\nu}^{X} \tag{D.1}$$

Les propriétés d'antisymétrie de F_{ab}^{X}=-F_{ba}^{X}, découlent de celles de $S_{\mu\nu}^{X} = -S_{\nu\mu}^{X}$. Ainsi, nous allons dans ce qui suit, démontrer cette propriété de la dérivée de la matrice de recouvrement. Pour cela, partons de sa définition, qui est :

$$\begin{aligned}
S_{\mu\nu}^{X} &= \int \mathrm{d}\mathbf{r}\chi_{\mu}(\mathbf{r})\nabla_{\mathbf{R}}\chi_{\nu}(\mathbf{r}) \\
&= \int \mathrm{d}\mathbf{r}\chi_{\mu}(\mathbf{r})\nabla_{\mathbf{R}}\left((\mathbf{R}-\mathbf{r})^{\nu}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\alpha_{\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{r})^{2}}\right) \\
&= \int \mathrm{d}\mathbf{r}\chi_{\mu}(\mathbf{r})\frac{\mathrm{d}\mathbf{u}}{\mathrm{d}\mathbf{R}}\nabla_{\mathbf{u}}\left(\mathbf{u}^{\nu}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\alpha_{\nu}\mathbf{u}^{2}}\right) \\
&= \left[\mathbf{u}^{\mu+\nu}e^{-i(\alpha_{\nu}-\alpha_{\mu})\mathbf{u}^{2}}\right]_{-\infty}^{+\infty} - \int \mathrm{d}\mathbf{r}\nabla_{\mathbf{R}}\chi_{\mu}(\mathbf{r})\chi_{\nu}(\mathbf{r}) \\
&= -S_{\nu\mu}^{X}
\end{aligned} \tag{D.2}$$

Ainsi, il est maintenant facile de démontrer que :

$$F_{ba}^{X} = -F_{ab}^{X} \tag{D.3}$$

Annexe E

Tableau de valeurs sur les PES de Na_2^+

R(ua)	$X^2\Sigma_g^+$	$A^2\Sigma_u^+$	$B^2\Pi_u$
4.00	-0.16634	-0.063687	-0.079386
4.5	-0.19258	-0.079752	-0.090309
5	-0.20887	-0.098122	-0.098557
5.5	-0.21825	-0.1131	-0.10424
6	-0.22344	-0.12526	-0.10791
6.5	-0.22569	-0.13545	-0.11025
6.75	-0.22594	-0.13996	-0.11109
7	-0.22572	-0.14414	-0.11177
7.5	-0.2242	-0.15162	-0.11274
8	-0.22174	-0.15803	-0.11333
8.5	-0.21883	-0.1635	-0.11365
9	-0.21578	-0.16815	-0.11378
9.5	-0.21277	-0.17206	-0.11377
10	-0.2099	-0.17534	-0.11566
10.5	-0.20721	-0.17807	-0.11772
11	-0.20472	-0.18032	-0.1194
11.5	-0.20245	-0.18216	-0.12074
12	-0.20043	-0.18366	-0.12177
12.5	-0.19864	-0.18487	-0.12252
13	-0.19709	-0.18585	-0.12304
13.5	-0.19576	-0.18663	-0.12335
14	-0.19463	-0.18724	-0.12349
14.5	-0.19368	-0.18773	-0.12348
15	-0.19288	-0.1881	-0.12332
15.5	-0.19221	-0.18839	-0.12304
16	-0.19165	-0.18861	-0.12266
16.5	-0.1912	-0.18878	-0.12219
17	-0.19082	-0.1889	-0.12164
17.5	-0.1905	-0.18899	-0.12105
18	-0.19024	-0.18906	-0.12043
18.5	-0.19003	-0.1891	-0.11979
19	-0.18986	-0.18912	-0.11916
19.5	-0.18971	-0.18914	-0.11853
20	-0.18959	-0.18914	-0.11793
100	-0.18885	-0.1885	-0.11158

FIG. E.1 – *Tableau regroupant les valeurs des énergies potentielles de Na_2^+ en ua, pour les états $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Sigma_u^+$ et $B^2\Pi_u$, calculées avec la base 6s5p1d.*

Annexe F

Tableau de valeurs sur Na_2

R(ua)	$X^1\Sigma_g^+$	$A^1\Sigma_u^+$	$B^1\Pi_u$
4	-3.7135480E-01	-2.8315810E-01	-2.6159100E-01
4.5	-3.9016690E-01	-3.0402890E-01	-2.8319580E-01
5	-3.9983160E-01	-3.2002320E-01	-2.9634240E-01
5.5	-4.0334110E-01	-3.2961820E-01	-3.0350530E-01
5.74	-4.0367730E-01	-3.3264930E-01	-3.0554570E-01
6	-4.0335830E-01	-3.3506570E-01	-3.0698210E-01
6.5	-4.0131550E-01	-3.3763100E-01	-3.0793470E-01
7	-3.9813100E-01	-3.3800650E-01	-3.0717240E-01
7.5	-3.9451630E-01	-3.3681460E-01	-3.0545920E-01
8	-3.9098260E-01	-3.3462250E-01	-3.0475740E-01
8.5	-3.8784570E-01	-3.3187790E-01	-3.0484120E-01
9	-3.8525080E-01	-3.2889500E-01	-3.0479440E-01
9.5	-3.8321300E-01	-3.2586850E-01	-3.0467260E-01
10	-3.8167140E-01	-3.2291070E-01	-3.0449920E-01
10.5	-3.8053660E-01	-3.2009040E-01	-3.0428870E-01
11	-3.7971750E-01	-3.1745580E-01	-3.0405350E-01
11.5	-3.7913460E-01	-3.1504400E-01	-3.0380480E-01
12	-3.7872370E-01	-3.1288250E-01	-3.0355230E-01
12.5	-3.7843540E-01	-3.1098710E-01	-3.0330340E-01
13	-3.7823360E-01	-3.0936070E-01	-3.0306350E-01
13.5	-3.7809190E-01	-3.0799210E-01	-3.0283650E-01
14	-3.7799200E-01	-3.0685790E-01	-3.0262460E-01
14.5	-3.7792090E-01	-3.0592750E-01	-3.0242920E-01
15	-3.7786970E-01	-3.0516740E-01	-3.0225040E-01
15.5	-3.7783230E-01	-3.0454610E-01	-3.0208790E-01
16	-3.7780450E-01	-3.0403600E-01	-3.0194100E-01
16.5	-3.7778360E-01	-3.0361450E-01	-3.0180870E-01
17	-3.7776750E-01	-3.0326350E-01	-3.0168980E-01
17.5	3.7774520E-01	-3.0271880E-01	-3.0148700E-01
18.5	-3.7773740E-01	-3.0250520E-01	-3.0140090E-01
19	-3.7773110E-01	-3.0232080E-01	-3.0132340E-01
19.5	-3.7772590E-01	-3.0216030E-01	-3.0125370E-01
20	-3.7772170E-01	-3.0201940E-01	-3.0119070E-01
50	-3.7769720E-01	-3.0050680E-01	-3.0045770E-01

FIG. F.1 – *Tableau regroupant les valeurs des énergies potentielles de Na_2 en ua, pour les états $X^1\Sigma_g^+$, $A^1\Sigma_u^+$ et $B^1\Pi_u$, calculées avec la base 6s5p1d.*

Annexe G

Tableau de valeurs sur NaAr

R (ua)	État X $^2\Sigma_{1/2}$ (ua)	État A (ua)	État B (ua)	État A $^2\Pi_{3/2}$ (ua)	État A $^2\Pi_{1/2}$ (ua)	État B $^2\Sigma_{1/2}$ (ua)
5	-0,182661	-0,113212	-0,100789	-0,113238	-0,113186	-0,100788
5,1	-0,183543	-0,113622	-0,101403	-0,113648	-0,113596	-0,101403
5,2	-0,184274	-0,113900	-0,101927	-0,113927	-0,113874	-0,101927
5,3	-0,184883	-0,114076	-0,102383	-0,114102	-0,114050	-0,102383
5,4	-0,185392	-0,114172	-0,102788	-0,114198	-0,114146	-0,102788
5,45	-0,185616	-0,114196	-0,102976	-0,114222	-0,114170	-0,102976
5,5	-0,185822	-0,114207	-0,103155	-0,114234	-0,114181	-0,103155
5,52	-0,185900	-0,114209	-0,103225	-0,114235	-0,114182	-0,103224
5,54	-0,185975	-0,114208	-0,103293	-0,114234	-0,114182	-0,103293
5,56	-0,186048	-0,114206	-0,103361	-0,114232	-0,114180	-0,103360
5,58	-0,186118	-0,114202	-0,103427	-0,114229	-0,114176	-0,103427
5,6	-0,186187	-0,114197	-0,103493	-0,114224	-0,114171	-0,103492
5,7	-0,186499	-0,114154	-0,103809	-0,114180	-0,114128	-0,103808
5,8	-0,186768	-0,114086	-0,104108	-0,114112	-0,114060	-0,104108
5,9	-0,187002	-0,114001	-0,104396	-0,114028	-0,113975	-0,104395
6	-0,187208	-0,113906	-0,104674	-0,113932	-0,113880	-0,104673
6,5	-0,187947	-0,113384	-0,105978	-0,113411	-0,113358	-0,105978
7	-0,188404	-0,112934	-0,107178	-0,112960	-0,112908	-0,107178
7,5	-0,188700	-0,112596	-0,108251	-0,112622	-0,112570	-0,108251
8	-0,188884	-0,112351	-0,109162	-0,112377	-0,112325	-0,109161
8,5	-0,188987	-0,112171	-0,109896	-0,112198	-0,112145	-0,109896
9	-0,189034	-0,112038	-0,110464	-0,112065	-0,112012	-0,110463
9,1	-0,189039	-0,112015	-0,110559	-0,112042	-0,111989	-0,110558
9,2	-0,189042	-0,111994	-0,110648	-0,112021	-0,111968	-0,110647
9,3	-0,189044	-0,111974	-0,110732	-0,112001	-0,111948	-0,110731
9,4	-0,189045	-0,111954	-0,110811	-0,111982	-0,111928	-0,110810
9,44	-0,189046	-0,111947	-0,110841	-0,111974	-0,111921	-0,110840
9,48	-0,189046	-0,111940	-0,110870	-0,111967	-0,111914	-0,110869
9,5	-0,189046	-0,111936	-0,110885	-0,111964	-0,111910	-0,110884
9,52	-0,189046	-0,111933	-0,110899	-0,111960	-0,111907	-0,110898

FIG. G.1 – *Tableau regroupant les valeurs des énergies potentielles de NaAr en ua, pour les états X, A et B sans et avec le couplage spin-orbite, calculées avec la base 6s5p1d.*

9,54	-0,189046	-0,111929	-0,110913	-0,111957	-0,111903	-0,110912
9,56	-0,189045	-0,111926	-0,110927	-0,111953	-0,111900	-0,110925
9,58	-0,189045	-0,111922	-0,110940	-0,111950	-0,111896	-0,110939
9,6	-0,189045	-0,111919	-0,110954	-0,111946	-0,111893	-0,110953
9,65	-0,189045	-0,111911	-0,110987	-0,111938	-0,111885	-0,110985
9,7	-0,189044	-0,111903	-0,111018	-0,111930	-0,111876	-0,111017
9,8	-0,189042	-0,111887	-0,111079	-0,111915	-0,111861	-0,111077
9,9	-0,189040	-0,111872	-0,111135	-0,111900	-0,111846	-0,111133
10	-0,189037	-0,111858	-0,111187	-0,111886	-0,111832	-0,111185
10,1	-0,189034	-0,111845	-0,111235	-0,111873	-0,111819	-0,111233
10,2	-0,189030	-0,111832	-0,111280	-0,111860	-0,111806	-0,111278
10,5	-0,189018	-0,111797	-0,111395	-0,111827	-0,111771	-0,111392
11	-0,188995	-0,111750	-0,111534	-0,111781	-0,111724	-0,111528
11,5	-0,188972	-0,111712	-0,111622	-0,111749	-0,111686	-0,111611
11,8	-0,188959	-0,111694	-0,111657	-0,111737	-0,111668	-0,111640
12	-0,188951	-0,111683	-0,111674	-0,111732	-0,111657	-0,111651
12,1	-0,188947	-0,111677	-0,111681	-0,111731	-0,111651	-0,111654
12,2	-0,188943	-0,111673	-0,111688	-0,111731	-0,111646	-0,111656
12,3	-0,188939	-0,111668	-0,111693	-0,111730	-0,111642	-0,111657
12,4	-0,188936	-0,111663	-0,111698	-0,111731	-0,111637	-0,111656
12,5	-0,188932	-0,111659	-0,111702	-0,111731	-0,111633	-0,111656
12,6	-0,188929	-0,111655	-0,111705	-0,111732	-0,111629	-0,111654
12,7	-0,188926	-0,111651	-0,111708	-0,111732	-0,111625	-0,111652
12,8	-0,188923	-0,111647	-0,111710	-0,111733	-0,111621	-0,111650
12,9	-0,188920	-0,111644	-0,111711	-0,111733	-0,111618	-0,111648
13	-0,188917	-0,111640	-0,111712	-0,111733	-0,111614	-0,111646
13,05	-0,188916	-0,111639	-0,111713	-0,111733	-0,111613	-0,111645
13,1	-0,188914	-0,111637	-0,111713	-0,111733	-0,111611	-0,111644
13,15	-0,188913	-0,111636	-0,111713	-0,111732	-0,111609	-0,111642
13,2	-0,188912	-0,111634	-0,111713	-0,111732	-0,111608	-0,111641
13,3	-0,188909	-0,111631	-0,111713	-0,111731	-0,111605	-0,111639
13,4	-0,188907	-0,111628	-0,111713	-0,111731	-0,111602	-0,111636
13,5	-0,188905	-0,111625	-0,111712	-0,111729	-0,111599	-0,111634

FIG. G.2 – *Tableau regroupant les valeurs des énergies potentielles de NaAr en ua, pour les états X, A et B sans et avec le couplage spin-orbite, calculées avec la base 6s5p1d.*

13,6	-0,188902	-0,111623	-0,111711	-0,111728	-0,111597	-0,111632
13,7	-0,188900	-0,111620	-0,111709	-0,111727	-0,111594	-0,111629
13,8	-0,188898	-0,111618	-0,111708	-0,111725	-0,111592	-0,111627
13,9	-0,188896	-0,111616	-0,111706	-0,111723	-0,111590	-0,111625
14,1	-0,188893	-0,111611	-0,111702	-0,111719	-0,111585	-0,111621
14,2	-0,188891	-0,111609	-0,111700	-0,111717	-0,111583	-0,111619
14,4	-0,188888	-0,111606	-0,111695	-0,111712	-0,111580	-0,111615
14,6	-0,188885	-0,111602	-0,111690	-0,111707	-0,111576	-0,111611
14,8	-0,188882	-0,111599	-0,111685	-0,111702	-0,111573	-0,111608
15	-0,188880	-0,111596	-0,111679	-0,111697	-0,111570	-0,111604
15,2	-0,188878	-0,111594	-0,111673	-0,111692	-0,111567	-0,111601
15,4	-0,188876	-0,111591	-0,111668	-0,111687	-0,111565	-0,111598
15,6	-0,188874	-0,111589	-0,111662	-0,111682	-0,111563	-0,111595
15,8	-0,188872	-0,111587	-0,111656	-0,111678	-0,111561	-0,111592
16	-0,188870	-0,111585	-0,111651	-0,111673	-0,111559	-0,111589
16,5	-0,188867	-0,111581	-0,111638	-0,111663	-0,111555	-0,111582
17	-0,188865	-0,111578	-0,111626	-0,111654	-0,111551	-0,111576
18	-0,188861	-0,111573	-0,111607	-0,111640	-0,111547	-0,111566
1000000	-0,188852	-0,111560	-0,111560	-0,111613	-0,111534	-0,111534

FIG. G.3 – *Tableau regroupant les valeurs des énergies potentielles de NaAr en ua, pour les états X, A et B sans et avec le couplage spin-orbite, calculées avec la base 6s5p1d.*

Bibliographie

[1] V.A. Apkarian and N. Schwentner. Molecular Photodynamics in Rare Gas Solids. *Chem. Rev.*, 99 :1481, 1999.

[2] V.E. Bondybey, M. Räsänen, and A. Lammers. Rare-gas matrices, their photochemistry and dynamics : recent advances in selected areas. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, 95 :331, 1999.

[3] R. Alimi, R.B. Gerber, and V.A. Apkarian. Dynamics of molecular reactions in solids : Photodissociation of F_2 in crystalline Ar. *J. Chem. Phys.*, 92 :4856, 1990.

[4] H. Kunttu, J.Feld, R. Alimi, A. Becker, and V.A. Apkarian. Charge transfer and radiative dissociation dynamics in fluorine-doped solid krypton and argon. *J. Chem. Phys.*, 92 :4856, 1990.

[5] R. Alimi, R.B. Gerber, and V.A. Apkarian. Photodissociation Dynamics of F_2 in Solid Kr : Theory versus Experiment. *Phys. Rev. Lett.*, 66 :1295, 1991.

[6] F. O.Ellison. A Method of Diatomics in Molecules : General Theory and Application to H_20. *J. Am. Chem. Soc.*, 85 :3540, 1963.

[7] R. Zadoyan, Z. Li, P. Ashjian, C.C. Martens, and V.A. Apkarian. Femtosecond dynamics of coherent photodissociation-recombination of I_2 isolated in matrix Ar. *Chem. Phys. Lett.*, 218 :504, 1994.

[8] M. Ovchinnikov and V.A. Apkarian. Condensed phase spectroscopy from mixed-order semiclassical molecular dynamics : Absorption, emission and resonant Raman spectra of I_2 isolated in solid Kr. *J. Chem. Phys.*, 105 :10312, 1996.

[9] Z. Li, R. Zadoyan, V.A. Apkarian, and C.C. Martens. Femtosecond Many-Body Dynamics of Caging : Experiment and Simulation of I_2 Photodissociation-Recombination in Solid Ar. *J. Phys. Chem.*, 99 :7453, 1995.

[10] Z. Bihary, R.B. Gerber, and V.A. Apkarian. Vibrational self-consistent field approach to anharmonic spectroscopy of molecules in solids : Application to iodine in argon matrix. *J. Chem. Phys.*, 115 :2695, 2001.

[11] Z. Bihary, R. Zadoya, M. Karavitis, and V.A. Apkarian. Dynamics and the breaking of a driven cage : I_2 in solid Ar. *J. Chem. Phys.*, 120 :7675, 2004.

[12] T. Kiviniemi, J. Aumanen, P. Myllyperkiö, V.A. Apkarian, and M. Pettersson. Time-resolved coherent anti-stokes Raman-scattering measurements of I_2 in solid Kr : Vibrational dephasing on the ground electronic state et 2.6-32 k. *J. Chem. Phys.*, 123 :064509, 2005.

[13] R. Alimi and B. Gerber. Solvation Effects on Chemical Reaction Dynamics in Cluster : Photodissociation of HI in Xe_NHI. *Phys. Rev. Lett.*, 64 :1453, 1990.

[14] A. Garcia-Vela, B. Gerber, D.G. Imre, and J.J. Valentini. Resonances in the Photolysis of HCl in Ar-HCl : Imaging of a Resonance Wave Function in the Photofragment Angular Distribution. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :931, 1993.

[15] M. Bargheer, N.Y. Niv, B. Gerber, and N. Schwentner. Ultrafast Solvent-Induced Spin-Flip and Nonadiabatic Coupling : ClF in Argon Solids. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :108301, 2002.

[16] F. Spiegelman and M. Groβ. Theoretical study of spectroscopical properties of Na and Na_2 in argon clusters and matrices. *J. Chem. Phys.*, 108 :4148, 1998.

[17] B. Gervais, E. Giglio, A. Ipatov, and J. Douady. Effective numerical method for theoretical studies of small atomic clusters. *Comp. Mat. Scie.*, 35 :359, 2006.

[18] H. Partridge and C.W. Bauschlicher. *Theoret. Chim. Acta*, 83 :201, 1992.

[19] W. Kohn and L.J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133, 1965.

[20] B. Gervais, E. Giglio, E. Jacquet, A. Ipatov, P.-G. Reinhard, and E. Suraud. Simple DFT model of clusters embedded in rare gas matrix : Trapping sites and spectroscopic properties of Na embedded in Ar. *J. Chem. Phys.*, 121 :8466, 2004.

[21] B. Gervais, E. Giglio, E. Jacquet, A. Ipatov, P.-G. Reinhard, and E. Suraud F. Fehrer. Spectroscopic properties of Na clusters embedded in a rare-gas matrix. *Phys. Rev. A*, 71 :015201, 2005.

[22] F. Fehrer, P.-G. Reinhard, E. Suraud, E. Giglio, B. Gervais, and A. Ipatov. Linear and non-linear response of embedded Na clusters. *Appl. Phys. A*, 82 :151, 2005.

[23] M. Hartmann, J. Pittner, and V. Bonancic-Koutecky. *Ab initio* nonadiabatic dynamics involving conical intersection combined with Wigner distribution approach to ultrafast spectroscopy illustrated on Na_3F_2 cluster. *J. Chem. Phys.*, 114 :2123, 2001.

[24] G. Durand, M.C. Heitz, F. Spiegelmann, C. Meier, R. Mitric, V. Bonancic-Koutecky, and J. Pittner. Different Approaches for the calculation of electronic excited states of nonstoichiometric alkali halide clusters : The example of Na_3F. *J. Chem. Phys.*, 121 :9898, 2004.

[25] M.C. Heitz, G. Durand, F. Spiegelmann, C. Meier, R. Mitric, and V. Bonancic-Koutecky. Ultrafast excited state dynamics of the Na_3F cluster : Quantum wave packet and classical trajectory calculations compared to experimental results. *J. Chem. Phys.*, 121 :9906, 2004.

[26] John C. Tully. Molecular dynamics with electronic transitions. *J. Chem. Phys.*, 93 :1061, 1990.

[27] John C. Tully. Nonadiabatic Molecular Dynamics. *Int. Journ. Quant. Chem.*, 25 :299, 1991.

[28] David Bonhommeau. Dynamique de fragmentation d'agrégats de gaz rares monochargés en phase gazeuse et à l'intérieur de nanogouttes d'hélium, soutenue le 15 juin 2006.

[29] R.F. Barrow, J. Verges, C. Effantin, K. Hussein, and J. d'Incan. Long-range potentials for the $X^1\Sigma_g^+$ and $(1)^1\Pi_g$ states and the dissociation energy of the Na_2. *Chem. Phys. Lett.*, 104 :179, 1984.

[30] Markus Gühr. Coherent dynamics of small molecules in rare gas crystals, ? ? ?2005.

[31] M. Born and R. Oppenheimer. *Annalen der Physik*, 84 :475–484, 1927.

[32] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg. *Processus d'interaction entre photons et atomes*. Editions du CNRS, Paris, 1996.

[33] C. Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod, Paris, 1983.

[34] C. Cohen-Tannoudji and F. Laloë B. Diu. *Mécanique quantique, tomes 1 et 2*. Hermann, éditeurs des sciences et des arts, Paris, 1994.

[35] P. Pulay. *Ab-initio* calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. I. Theory. *Molecular Physics*, 17 :197, 1969.

[36] J. Douady, B. Gervais, E. Giglio, A. Ipatov, and E. Jacquet. Spectroscopic properties of Na_3^+ in bulk and on the surface of Ar droplets. *J. Molecular Structure*, 786 :118, 2006.

[37] R. P. Feynman. Forces in Molecules. *Phys. Rev.*, 56 :340, 1939.

[38] J. Hellmann. *Einführung in die Quantenchemie*. Deuticke and Co, Leipzig, 1937.

[39] S. Gräfe, M. Erdmann, and V. Engel. Population tranfert in the multiphoton excitation of molecules. *Phys. Rev. A.*, 72 :013404, 2005.

[40] P.W. Atkins and R.S. Friedman. *Molecular Quantum Mechanics.* Oxford, New York, 2001.

[41] A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry.* Dover Publications, New York, 1996.

[42] Stephen Wolfram. *The MATHAMATICA, 5^{th} ed.* Wolfram Media, Cambridge University Press, 2003.

[43] K.K. Verma, J.T. Bahns, A.R. Rajaei-Rizi, W.C. Stwalley, and W.T. Zemke. First observation of bound-continuum transitions in the laser-induced $A^1\Sigma_u^+$ - $X^1\Sigma_g^+$ fluorescence of Na_2. *J. Chem. Phys.*, 78 :3599, 1983.

[44] E.R. Davidson. The Iterative Calculation of a Few of the Lowest Eigenvalues and Corresponding Eigenvectors of Large Real-Symmetric Matrices. *J. of Comp. Phys. Lett.*, 17 :87, 1975.

[45] W.H. Press, W.T. Vetterling, S.A. Teukolsky, and B.P. Flannery. *Numerical Recipies in C.* Cambridge University Press, New York, 1988.

[46] B.R. Brooks, W.D. Laidig, P. Saxe, J.D. Goddard, Y. Yamaguchi, and H.F. Schaefer. Analytic gradients from correlated wave functions via the two-particle density matrix and the unitary group approach. *J. Chem. Phys.*, 72 :4652, 1980.

[47] Y. Osamura, Y. Yamaguchi, and H.F. Schaefer. Analytic configuration interaction (CI) gradient techniques for potential energy hypersurfaces. A method for open-shell molecular wave functions. *J. Chem. Phys.*, 75 :2919, 1981.

[48] J.A. Pople, R. Krishnan, H.B. Schlegel, and J.S. Binkley. Derivative Studies in Hartree-Fock and Møller-Plesset Theory. *Int. J. Q. Chem.*, 13 :225, 1979.

[49] M. Hartmann, J. Pittner, H. van Dam, and V. Bonancic-Koutecky. Theoretical study of femtosecond pump-probe signals of nonstoichiometric alkali halide clusters. *Eur. Phys. J. D*, 9 :393, 1999.

[50] M. Hartmann, J. Pittner, and V. Bonancic-Koutecky. *Ab initio* adiabatic dynamics involving excited states combined with Wigner distribution approach to ultrafast spectroscopy illustrated on alkali halide clusters. *J. Chem. Phys.*, 114 :2106, 2001.

[51] W. Domcke, D.R. Yarkony, and H. Köppel. *Conical intersections, Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy.* World Scientific, River Edge NJ, 2004.

[52] J.Y. Fang and S. Hammes-Schiffer. Improvement of the Internel Consistency in Trajectory Surface Hopping. *J. Phys. Chem. A*, 103 :9399, 1999.

[53] L.C. Bailling, M.D. Havey, and J.F. Dawson. Absorption and emission spectra of Na atoms trapped in rare-gas matrices. *J. Chem. Phys.*, 69 :1670, 1978.

[54] L.C. Bailling, J.F. Dawson, M.D. Havey, and J.J. Wright. Optical Pumping between Levels of a Bistable of Alkali Atoms Trapped in Rare-Gas Matrices. *J. Chem. Phys.*, 43 :435, 1979.

[55] S. Tam and M.E. Fajardo. Matrix isolation spectroscopy of metal atoms generated by laser ablation. the Na/Ar, Na/Kr, and Na/Xe. *J. Chem. Phys.*, 99 :854, 1993.

[56] D.C. Silverman and M.E. Fajardo. Matrix isolation spectroscopy of Na atoms deposited as Na^+ ions. *J. Chem. Phys.*, 106 :8964, 1997.

[57] Margaret Quigley. Luminescence Spectroscopy of Sodium Atoms and Dimers in the Solid Rare Gases, November 2002.

[58] D. Beeman. Some Multistep Methods for Use in Molecular Dynamics Calculations. *J. of Comput. Physics*, 20 :130, 1976.

[59] D. Frenkel and B. Smith. *Understanding Molecular Simulation.* Academic, New York, 1996.

[60] C. Hartwigsen, S. Goedecker, , and J. Hutter. Relativistic separable dual-space gaussian pseudopotentials from H to Rn. *Phys. Rev. B*, 58 :3641, 1998.

[61] R.A. Ahlrichs, P. Penco, and C. Scoles. Intermolecular forces in simple systems. *Chem. Phys.*, 19 :119, 1977.

[62] C. Bordas, P. Labastie, J. Chevaleyre, and M. Broyer. MQDT analysis of rovibrational interactions and autoionization in Na_2, Rydberg states. *Chem. Phys.*, 129 :21, 1989.

[63] K.P. Huber and G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 4, Constants of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.

[64] R.D. Hudson. Measurements of the Molecular Absorption Cross Section and the Photoionization of Sodium Vapor between 1600 and 3700 A°. *J. Chem. Phys.*, 43 :1790, 1965.

[65] N.W. Carlson, A.J. Taylor, and A.L. Schwalow. Identification of Rydberg States in Na_2 by Two-step polarization labeling. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :18, 1980.

[66] R.F. Barrow, N. Travis, and C.V. Wright. ????????? *Nature*, 187 :141, 1960.

[67] S. Martin, J. Chevaleyre, C. Bordas, S. Valignat, and M. Broyer. Highly excited Rydberg states of Na_2 : Decoupling between electronic and nuclear motion. *J. Chem. Phys.*, 79 :4132, 1983.

[68] S. Magnier and F. Masnou-Seeuws. Model potentiel calculations for the excited and Rydberg states of the Na_2^+ molecular ion : Potentiel curves, dipole and quadrupole transition moments. *Mol. Phys.*, 89 :711, 1996.

[69] V. Bonacic-Koutecky, J. Pittner, C. Fuchs, P. Fantucci, M.G. Guest, and J. Koutecky. *Ab initio* predictions of structural and optical response properties of Na_n^+ clusters : Interpretation of depletion spectra at low temperature. *J. Chem. Phys.*, 104 :1427, 1996.

[70] A. Roach. Theoretical Ground State and Excited State Potential Energy Curves for Alkali Diatomic Molecules. *J. Mol. Spectry*, 42 :27, 1972.

[71] S. Magnier, Ph. Millié, O. Dulieu, and F. Masnou-Seeuws. Potentiel curves for the ground and excited states of the Na_2 molecule up to the (3s+5p) dissociation limit : Results of two different effective potential calculations. *J. Chem. Phys.*, 98 :7113, 1993.

[72] J.L. Martins, J. Buttet, and R. Car. Electronic and structural properties of sodium clusters. *Phys. Rev. B*, 31 :1804, 1985.

[73] W. Müller and W. Meyer. Ground-state properties of alkali dimers and their cations (including the elements Li, Na and K) from ab initio calculations with effective core polarization potentials. *J. Chem. Phys.*, 80 :3311, 1984.

[74] A. Bähring, I.V. Hertel, E. Meyer, N. Spies, and H. Schmidt. Excitation of laser state-prepared $Na^*(3p)$ to $Na^*(3d)$ in low-energy collisions with Na^+ : experiment and calculations of the potential curves of Na_2^+. *J. Phys. B*, 17 :2859, 1984.

[75] A. Henriet and F. Masnou-Seeuws. Model potential calculations for the ground, excited and rydberg $^2\Sigma$ states of Li_2^+, Na_2^+ and K_2^+ : core polarization effects. *Chem. Phys. Lett.*, 101 :535, 1983.

[76] G. Jeung. Theoretical study on low-lying electronic states of Na_2. *J. Phys. B*, 16 :4289, 1983.

[77] J. Bardsley, B. Junker, and D. Nacross. Pseudopotential calculations for Na_2^+, Na and Na_2^{-*}. *Chem. Phys. Lett.*, 37 :502, 1976.

[78] J. Flad, H. Stoll, and H. Preuss. Calculation of equilibrium geometries and ionization energies of sodium clusters up tu Na_8. *J. Chem. Phys.*, 71 :3042, 1979.

[79] W. Demtröder and M. Stock. Molecular-constants and potential curves of Na_2 from Laser Induced Fluorescence. *J. Mol. Spectro*, 55 :476, 1975.

[80] M.E. Kaminsky. New spectroscoîc constants and RKR potential for the $A^1\Sigma_u^+$ state of Na_2^*. *J. Chem. Phys.*, 66 :4951, 1977.

[81] P. Kusch and M.M. Hessel. An analysis of the $B^1\Pi_u$-$X^1\Sigma_g^+$ band system of the Na_2. *J. Chem. Phys.*, 68 :2591, 1978.

[82] W.A. de Heer. The physics of simple metal clusters : experimental aspects and simple models. *Rev. Mod. Phys.*, 65 :611, 1993.

[83] M. Foucrault and Ph. Millié J.P. Daudey. Nonperturbative method for core-valence correlation in pseudopotential calculations : Application of the Rb_2 and Cs_2 molecules. *J. Chem. Phys.*, 96 :1257, 1992.

[84] F. Spiegelman, D. Pavolini, and J.P. Daudey. Theoretical study the excited states of the heavier alkali dimers : II. The Rb_2 molecule. *J. Phys. B*, 22 :2465, 1989.

[85] D. Maynau and J.P. Daudey. Alkali Dimers Ground-State Calculations Using Pseudopoentials. *Chem. Phys. Lett.*, 81 :273, 1981.

[86] B. Gerber and R. Möller. Optical-optical double-resonance spectroscopy of high vibrational levels of the Na_2 $A^1\Sigma_u^+$ state in a molecular beam. *Chem. Phys. Lett.*, 113 :546, 1985.

[87] R. Brühl, J. Kapetanakis, and D. Zimmermann. Determination of the Na-Kr interaction potential in the $X\Sigma$ and $A\Pi$ state by laser spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 94 :5865, 1991.

[88] D. Schwarzhans and D. Zimmermann. High resolution laser spectroscopy of NaAr : Improved intercation potential for the $X^2\Sigma^+$ ground state. *Eur. Phys. J. D : Appl. Phys.*, 22 :193, 2003.

[89] M.B. El Hadj Rhouma, H. Berriche, Z.B. Lakhdar, and F. Spiegelman. One-electron pseudopotential calculations of excited states of LiAr, NaAr, and KAr. *J. Chem. Phys.*, 116 :1839, 2002.

[90] G. Aepfelbach, A. Nunneman, and D. Zimmermann. Laser spectroscopic investigation of the $X^2\Sigma_{1/2}$ state of the van der waals molecule NaAr. *Chem. Phys. Lett.*, 96 :311, 1983.

[91] J. Tellinghuisen, A. Ragone, M. Soo Kim, J. Auerbach, R.E. Smalley, L. Wharton, and D.H. Levy. Molecular dynamics with electronic transitions. *J. Chem. Phys.*, 71 :1283, 1979.

[92] R. Düren and W. Gröger. A determination of the Na-Ar ground state potential from differential cross section measurements. *Chem. Phys. Lett.*, 56 :67, 1978.

[93] R. Düren, W. Gröger, E. Hasselbrink, and R. Liedtke. Differential scattering cross sections and the A $^2\Pi$ potentials for the systems NaAr, NaKr and NaXe. *J. Chem. Phys.*, 74 :6806, 1981.

[94] R.P. Saxon and R.E. Olson. Ab-initio calculation and B. Lius for the $X^2\Sigma$, $A^2\Pi$,and $B^2\Sigma$ states for NaAr : Emission spectra and cross sections for finestructure transitions in Na-Ar collisions. *J. Chem. Phys.*, 67 :2692, 1998.

[95] L.C. Bailling and J.J. Wright. Computer simulation of site formation for Na atoms trapped in Ar and Xe solids. *J. Chem. Phys.*, 81 :675, 1984.

[96] P. Baumann, D. Zimmermann, and R. Brühl. Laser Spectroscopic Investigation of the van der Waals Molecule NaXe. *J. Mol. Spectrosc.*, 155 :277, 1992.

[97] R.E. Smalley, D.A. Auerbach, P.S.H. Fitch, D.H. Levy, and L. Wharton. Laser spectroscopic measurement of weakly attractive interatomic potentials : The Na+Ar interaction. *J. Chem. Phys.*, 66 :3778, 1977.

[98] J. Grosser, O. Hoffmann, and F. Rebenstrost. Accurate probing of the repulsive $X^2\Sigma$ and $B^2\Sigma$ potentials of the NaNe and NaAr by differential optical collision experiments. *J. Phys. B*, 33 :L577, 2000.

[99] L.C. Bailling and J.J. Wright. Computer simulation of site formation for Na atoms trapped in Ar and Xe solids. *J. Chem. Phys.*, 81 :675, 1984.

[100] B. Meyer. Absorption Spectrum of Na and K in Rare-Gas Matrices. *J. Chem. Phys.*, 43 :2986, 1965.

[101] L. Verlet. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I . Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys. Rev.*, 159 :98, 1967.

[102] M. Ovchinnikov and V.A. Apkarian. Mixed-order semiclassical dynamics in coherent state representation : The connection between phonon sidebands and guest-host dynamics. *J. Chem. Phys.*, 108 :2277, 1998.

[103] D.R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, United States, 1995-1996.

[104] O. Babaky and K. Hussein. The ground state $X^1\Sigma_g^+$ of Na_2. *Can. J. Phys.*, 67 :912, 1989.

[105] Fabien Conus. Spectroscopie optique de petits agrégats d'argent et d'or déposés dans une matrice d'argon, soutenue en Novembre 2005.

Dynamique moléculaire ab-initio de Na_2^+ et Na_2 excités et immergés dans des matrices d'argon.

Résumé

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier l'influence d'un environnement de gaz rare sur les propriétés statiques et dynamiques de petites molécules de sodium. Les différentes propriétés physicochimiques de ce système permettent une modélisation à deux niveaux dans laquelle seuls les degrés de liberté associés aux électrons de valence de la molécule sont traités quantiquement. Nous avons développé une approche générale permettant de traiter le problème de la structure électronique de la molécule immergée par une méthode d'interaction de configurations, dans laquelle ses noyaux et les atomes de gaz rare sont traités en dynamique moléculaire classique d'atomes polarisables. En adaptant ce modèle théorique, à l'atome et aux dimères de sodium immergés dans des matrices d'argon, nous avons déterminé la géométrie d'équilibre et les propriétés spectrales de ces systèmes. Le site de piégeage le plus favorable du dimère est différent selon qu'il soit chargé ou pas. Nous retrouvons ce résultat de manière dynamique si l'on procède à l'ionisation du Na_2 immergé. Pour le Na_2^+, nous avons observé l'importance de la taille de la matrice sur la dynamique dissociative associée à la première transition verticale (X$\longrightarrow$A). Nous avons ainsi déterminé un nombre critique d'argon au-delà duquel la dissociation est empêchée dû à un changement de site du Na_2^+ au sein de sa rangée d'insertion. Mais en introduisant les couplages non adiabatiques au moyen d'un algorithme de saut de surfaces, ce changement de site, observé pour les systèmes comportant plus d'une centaine d'argon, est avorté grâce à une désexcitation non radiative vers l'état fondamental au bout de quelques picosecondes.

Molecular dynamics ab-initio of Na_2^+ and Na_2 excited and isolated in argon matrix.

Abstract

BLABLAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA

Mots-clés

Interaction de Configurations - Sauts de surface - Franck Condon - Agrégats de sodium - Matrice d'argon - Désexcitation non radiative - Site de piégeage - Dissociation de dimères

Discipline

Milieux denses et matériaux

Laboratoire

Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers (CIRIL)
CIRIL-GANIL
Avenue H. Becquerel, BP 5133, 14070 Caen cedex 5