

50376  
1994  
123

CCO gen 2010 16 00

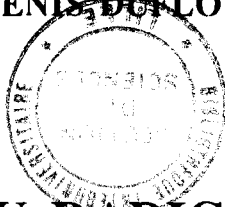
50376  
1994  
123

# THESE

présentée à  
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de  
DOCTEUR EN PHYSIQUE

par  
DENIS DUFLOT



## ETUDE AB INITIO DU RADICAL ETHYNYL ET DE LA FRAGMENTATION DU DICATION ETHYNE

Soutenance prévue le 22 février 1994

Membres du Jury :

Mme. C. DEMUYNCK	Professeur	Université de Lille I	Président
M. P. MILLIE	Directeur de Recherches	CEA Saclay	Rapporteur
M. J-C. RAYEZ	Professeur	Université de Bordeaux I	Rapporteur
M. J. DELWICHE	Chargé de Cours	Université de Liège	Examineur
M. J-P. FLAMENT	Directeur de Recherches	Ecole Polytechnique	Examineur
M. J-M. ROBBE	Professeur	Université de Lille I	Examineur



## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1 : L'APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK.....	3
I. GENERALITES .....	3
1)L'hamiltonien moléculaire .....	3
2)Approximation de Born-Oppenheimer .....	5
II. L'APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK.....	7
1)Le modèle des particules indépendantes de Hartree .....	7
2)Principe d'exclusion de Pauli et déterminant de Slater .....	8
3)L'hamiltonien de Fock .....	8
4)Méthode LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) .....	10
III. LES BASES D'ORBITALES ATOMIQUES.....	11
1)Les orbitales de Slater .....	11
2)Les fonctions gaussiennes.....	11
3)Nomenclature des bases d'orbitales atomiques.....	13
a)Base minimale (STO-LG) .....	13
b)Base double dzéta.....	13
c)Les orbitales de polarisation.....	13
BIBLIOGRAPHIE.....	14
CHAPITRE 2 : L'INTERACTION DE CONFIGURATIONS .....	16
I. PRINCIPE DE L'INTERACTION DE CONFIGURATIONS.....	16
1)Le problème de la corrélation .....	16
2)La fonction d'onde d'IC totale.....	18
3)Les IC tronquées et le problème de la "size-consistency" .....	19
4)Les orbitales naturelles .....	20
II. CORRELATION DYNAMIQUE ET NON-DYNAMIQUE .....	21
1)La corrélation dynamique .....	21
2)La corrélation non-dynamique.....	22

III. LA METHODE MCSCF/CASSCF .....	24
1)Principe du calcul MCSCF .....	24
2)La méthode de Newton-Raphson.....	25
3)La méthode CASSCF.....	29
BIBLIOGRAPHIE.....	34
CHAPITRE 3 : LA THEORIE DE PERTURBATION.....	36
I. PRINCIPE DU CALCUL DE PERTURBATION.....	36
1)Théorie de perturbation de Rayleigh-Schrödinger.....	36
2)Théorie de perturbation de Møller-Plesset (MPPT).....	37
II. L'ALGORITHME CIPSI .....	39
1)Principe de CIPSI.....	40
2)Propriétés de CIPSI.....	42
BIBLIOGRAPHIE.....	45
CHAPITRE 4 : ETUDE DU RADICAL INTERSTELLAIRE C <sub>2</sub> H.....	48
ARTICLE : AB INITIO POTENTIAL ENERGY SURFACES FOR C <sub>2</sub> H → C <sub>2</sub> + H	
PHOTODISSOCIATION .....	50
ABSTRACT.....	50
I. INTRODUCTION .....	51
II. COMPUTATIONAL METHOD .....	52
III. X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> - A <sup>2</sup> Π SYSTEM AND BOND DISSOCIATION ENERGIES.....	54
IV. VERTICAL SPECTRUM AND CORRELATION DIAGRAM .....	55
V. POTENTIAL ENERGY SURFACES .....	56
VI. DIPOLE MOMENTS .....	58
VII. CONCLUSION .....	59
BIBLIOGRAPHY.....	61
FIGURE CAPTIONS.....	67
TABLE 1 .....	68
TABLE 2.....	69
TABLE 3, TABLE 4.....	70
TABLE 5.....	71
TABLE 6.....	72
FIGURE 1 .....	73
FIGURE 2 .....	74
FIGURE 3 .....	75
FIGURE 4 .....	77

FIGURE 5 .....	78
FIGURE 6 .....	79
FIGURE 7 .....	80

## CHAPITRE 5 : ETUDE DE LA FRAGMENTATION DU DICATION

ACETYLENE $C_2H_2^{++}$ .....	81
-------------------------------	----

### I. RESUME DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.....

1)Principe des méthodes PEPICO et PEPICICO.....	82
2)Résultats .....	83

### II. METHODE DE CALCUL.....

### III. ETUDE DU DICATION ACETYLENE.....

1)Etat fondamental .....	86
2)Spectre d'excitation verticale .....	89
3)Géométrie des états excités.....	91

### IV. PROCESSUS A DEUX CORPS .....

1)Dissociation $C_2H_2^{++} \rightarrow C_2H^+ + H^+$ .....	94
a)Etude de $C_2H^+$ .....	94
b)Courbes de potentiel de la réaction $C_2H_2^{++} \rightarrow C_2H^+ + H^+$ .....	97
2)Dissociation $C_2H_2^{++} \rightarrow CH^+ + CH^+$ .....	102
a)Etude de $CH^+$ .....	102
b)Courbes de potentiel de la réaction $C_2H_2^{++} \rightarrow CH^+ + CH^+$ .....	102
3)Dissociation $C_2H_2^{++} \rightarrow H_2CC^{++} \rightarrow CH_2^+ + C^+$ .....	110
a)Isomérisation $C_2H_2^{++} \rightarrow H_2CC^{++}$ .....	112
b)Comparaison avec les ions de la famille $C_2H_2$ .....	116
c)Dissociation $H_2CC^{++} \rightarrow CH_2^+ + C^+$ .....	120
d)Bilan de la réaction de dissociation $C_2H_2^{++} \rightarrow H_2CC^{++} \rightarrow CH_2^+ + C^+$ .....	123

### V. PROCESSUS A TROIS CORPS .....

1)Dissociation $C_2H_2^{++} \rightarrow C_2^+ + H + H^+$ .....	125
2)Dissociation $C_2H_2^{++} \rightarrow C^+ + H + CH^+$ .....	127
3)Dissociation $C_2H_2^{++} \rightarrow C + H^+ + CH^+$ .....	127

### VI. SYNTHÈSE ET CONCLUSION .....

BIBLIOGRAPHIE.....	135
--------------------	-----

CONCLUSION.....	141
-----------------	-----

ANNEXE A : "MANY BODY PERTURBATION THEORY".....	143
---	-----

1)Représentation diagrammatique de la théorie de perturbation : les diagrammes de Goldstone .....	143
2)Le théorème "Linked-Cluster" .....	145
BIBLIOGRAPHIE.....	149
ANNEXE B : ARTICLE. DISSOCIATIONS OF THE ETHYNE DICATION	
$C_2H_2^{2+}$ .....	150

# INTRODUCTION

# INTRODUCTION

L'objectif de la chimie quantique est la description et la prédiction de divers phénomènes physico-chimiques par une approche théorique. Même si les concepts de base de cette discipline ont été posés au début des années 30 juste après l'apparition de la mécanique quantique, il a fallu attendre l'invention de l'ordinateur pour autoriser les premières applications pratiques. Au cours des dernières années, les progrès théoriques dans le domaine de la caractérisation des points singuliers des surfaces d'énergie potentielle, alliés à l'explosion des performances des ordinateurs en termes de vitesse et de capacité de mémoire, ont permis d'envisager des situations de plus en plus complexes. D'abord limités aux problèmes d'intérêt spectroscopique concernant les molécules di et triatomiques, les calculs *ab initio* s'attaquent maintenant au domaine de la réactivité (intermédiaires de réactions, barrières d'activation, états excités) en fournissant des données fiables concernant les molécules polyatomiques dont certaines sont inaccessibles aux expériences. Les travaux présentés dans cette thèse illustrent sur deux exemples les possibilités offertes par les techniques *ab initio* modernes.

Dans le cas du radical  $C_2H$  dans le milieu interstellaire, les astrophysiciens sont intéressés par la détermination de la section efficace de photodissociation de cette molécule afin de l'intégrer dans leurs modèles décrivant les réactions qui se produisent à l'intérieur des nuages. Malheureusement, du fait de la grande instabilité de  $C_2H$ , il n'est pas possible d'obtenir ces résultats au moyen d'expériences. C'est la raison pour laquelle une étude des courbes de potentiel correspondantes et des moments de transition électroniques a été entreprise dans le cadre du GDR "Physicochimie des Molécules Interstellaires". Ainsi qu'on le verra, les résultats obtenus permettent de tirer des conclusions utiles aux astrophysiciens.

A l'inverse du cas précédent, où l'on ne dispose pas de données expérimentales, l'étude du dication acétylène  $C_2H_2^{++}$  est un exemple de collaboration entre théoriciens et expérimentateurs. L'étude des dications polyatomiques a connu récemment un essor important du fait du perfectionnement des sources de rayonnement synchrotron. Ceci permet de recueillir des informations sur les processus de fragmentation de ces molécules qui, contrairement à ce que l'on pourrait croire, sont souvent métastables. Les calculs *ab initio* effectués sur  $C_2H_2^{++}$  ont non seulement confirmé les valeurs expérimentales des seuils d'apparition des divers fragments obtenus mais aussi permis d'identifier la nature des états et de décrire les mécanismes impliqués. La réunion des informations obtenues permet de construire un schéma complet et détaillé de la dissociation de ce dication.

Le premier chapitre de ce mémoire constitue un rappel des généralités et des concepts de base de la chimie quantique, en particulier l'approximation de Hartree-Fock et son application sous la forme des calculs SCF-LCAO-MO. Le chapitre 2 traite de divers aspects du problème de la corrélation électronique : IC totale, "size-consistency" et distinction entre corrélation dynamique et non-dynamique. On introduit aussi la technique MCSCF/CASSCF qui a été largement utilisée pour les calculs présentés ici. Enfin, le troisième chapitre est consacré à la théorie de perturbation et à la description du programme CIPSI, une annexe étant consacrée à la représentation diagrammatique.

Ces rappels ne prétendent nullement à une description exhaustive des diverses méthodes de la chimie quantique. Au contraire, l'accent a plutôt été mis sur les techniques de calcul qui ont été mises en oeuvre dans cette thèse, avec leurs avantages et leurs inconvénients. Toutefois, pour ne pas donner lieu à des développements trop longs, les techniques d'exploration des hypersurfaces d'énergie potentielle (recherche des minima et des états de transition, calcul et analyse de la hessienne et des fréquences de vibration), qui ont été utilisées pour la première fois au sein du laboratoire dans le cadre de l'étude du dication acétylène, ne sont pas abordées.

Les chapitres 4 et 5 regroupent la présentation des résultats proprement dits. Le chapitre 4 est constitué en fait de l'article consacré à la photodissociation de  $C_2H$  qui doit paraître prochainement au Journal of Chemical Physics. Les détails des calculs concernant l'étude du dication acétylène sont présentés dans le chapitre 5, avec en annexe l'article publié en commun avec les expérimentateurs au Journal of Chemical Physics.



# CHAPITRE 1

## L'APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK

# L'APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK

Le but de la chimie quantique est de retrouver les propriétés des molécules en utilisant la théorie quantique. Le fait de ne pas introduire de données expérimentales est à l'origine de l'appellation *ab initio* donnée à ces méthodes. L'origine de cette discipline, qui jette un pont entre la physique et la chimie, remonte à 1927, lorsque Heitler et London [1.1], appliquèrent à la molécule  $H_2$  le formalisme quantique qui venait tout juste d'être mis au point. Ceci permit de comprendre pour la première fois comment les atomes se liaient entre eux, ce qui jusque-là constituait un mystère (voir par exemple [1.2] pour un résumé historique sur la liaison chimique) et d'expliquer un grand nombre de concepts empiriques des chimistes. C'est au cours des quelques années suivantes que les concepts fondamentaux de la chimie quantique furent posés : approximation de Born-Oppenheimer [1.3], principe de Pauli [1.4], modèle du champ auto-cohérent de Hartree-Fock [1.5-1.7], orbitales moléculaires [1.8]. Mais c'est seulement à partir de 1951, avec le développement des premiers ordinateurs et les équations de Roothaan [1.9], que les calculs *ab initio* prirent leur essor.

La méthode de Hartree-Fock (HF), qui fait l'objet du présent chapitre, occupe encore une place centrale dans les méthodes de la chimie quantique. Elle constitue en effet la plupart du temps la première étape du calcul et sert de point de départ aux méthodes plus perfectionnées qui ont été développées par la suite et dont on parlera dans les chapitres suivants. De plus, dès que le nombre d'atomes de la molécule s'accroît, c'est-à-dire dès que le nombre d'électrons devient grand, elle reste encore la seule technique praticable.

## I. GENERALITES

### 1) L'hamiltonien moléculaire

On considère une molécule constituée de  $N$  noyaux et  $n$  électrons (voir figure I.1). L'hamiltonien total  $H$  de ce système peut s'écrire :

$$H = T_N + V_{NN} + T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (I.1)$$

avec, dans le système d'unités atomiques :

$$T_N = - \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{2M_A} \quad \text{énergie cinétique des noyaux}$$

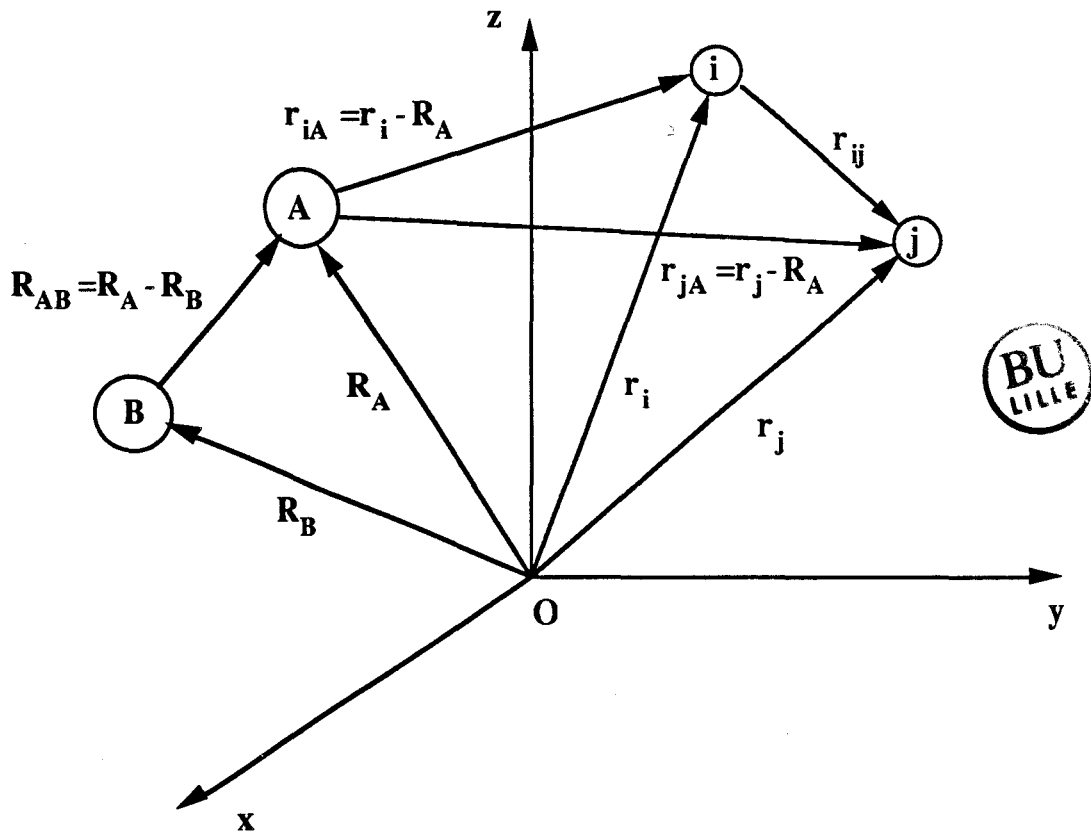


Figure I.1. Système de coordonnées moléculaires (i et j représentent les électrons, A et B les noyaux).

$$V_{NN} = \sum_{A=1}^N \sum_{B<A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \text{répulsion électrostatique noyaux-noyaux}$$

$$T_e = -\sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} \quad \text{énergie cinétique des électrons}$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{répulsion électrostatique électrons-électrons}$$

$$V_{Ne} = -\sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad \text{répulsion électrostatique électrons-noyaux}$$

Ce système microscopique étant régi par les lois de la mécanique quantique, son état physique est décrit par une fonction d'onde  $\Psi$ , solution de l'équation de Schrödinger [1.10] :

$$-i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad (I.2)$$

H ne dépendant pas explicitement du temps, il est possible de se limiter à l'équation stationnaire :

$$H\Psi = E\Psi \quad (I.3)$$

On peut noter que l'hamiltonien tel qu'il a été écrit, ne dépendant que de la distance entre protons et électrons, ne prend pas en compte les effets relativistes (terme de Darwin, variation de la masse avec la vitesse) ni les effets liés au spin (interactions spin-orbite, spin-spin, structure hyperfine).

La résolution de l'équation (I.3) est un problème à N corps impossible à résoudre exactement (sauf dans le cas de l'atome d'hydrogène et des atomes hydrogénoïdes où il est aisé de trouver une solution analytique [1.11]). C'est pourquoi on est amené à effectuer des approximations, de manière à simplifier le problème.

## 2) Approximation de Born-Oppenheimer

Du fait du rapport de masse élevé entre le proton et l'électron ( $\approx 1836$ ), les vitesses nucléaires sont très inférieures aux vitesses électroniques. Du point de vue classique, cela signifie que pendant un temps caractéristique des mouvements de vibration et de rotation des noyaux, les électrons accomplissent un grand nombre de révolutions autour de ceux-ci. Les électrons s'adaptent adiabatiquement aux mouvements des noyaux en réagissant instantanément à toute modification des distances internucléaires. Réciproquement, pendant le temps très court mis par l'électron pour décrire son orbite, les noyaux plus lents n'ont pas eu le temps de bouger et la configuration nucléaire n'a pas varié. On peut donc traiter la molécule en séparant les mouvements des électrons et des noyaux et en supposant que ceux-ci sont fixes. Pour cela on écrit l'hamiltonien total H sous la forme :

$$H = T_N + H_e \quad (I.4)$$

ce qui suppose que la fonction d'onde peut se séparer sous la forme d'un produit d'une fonction électronique par une fonction nucléaire :

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{AB}) = \Phi_j^e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{AB}) \chi_j^N(\mathbf{R}_{AB}) \quad (I.5)$$

Dans l'expression (I.4), l'hamiltonien électronique  $H_e$  s'écrit :

$$H_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (I.6)$$

L'équation (I.3) devient :

$$(T_N + H_e)\Phi_j^e \chi_j^N = E \Phi_j^e \chi_j^N \quad (I.7)$$

La base des états électroniques qui diagonalise l'hamiltonien électronique  $H_e$  pour chaque configuration des noyaux est appelée "base adiabatique". Les  $\Phi_j^e$  sont alors les solutions de l'équation électronique :

$$H_e \Phi_j^e = E_j^e \Phi_j^e \quad (I.8)$$

Parce que les distances internucléaires  $R_{AB}$  deviennent des paramètres et non plus des opérateurs, le terme de répulsion nucléaire  $V_{NN}$  devient une constante facilement calculable qui sera omise par la suite et que l'on ajoute à la fin des calculs pour obtenir l'énergie totale de la molécule :

$$E_{TOT} = E_j^e + \sum_{A=1}^N \sum_{B<A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (I.9)$$

Dans ce cas, on peut écrire (I.3) sous la forme simplifiée :

$$T_N \chi_j^N + E_j^e \chi_j^N = E \chi_j^N \quad (I.10)$$

La démarche consiste donc à résoudre l'équation (I.8) pour une configuration fixée des noyaux, ce qui fournit les fonctions propres électroniques  $\Phi_j^e$  et les énergies  $E_j^e$ . Puis on injecte  $E_j^e$  dans l'équation (I.10), ce qui permet de décrire le mouvement des noyaux. On remarque que  $E_j^e$  joue le rôle d'une énergie potentielle pour les noyaux. C'est pourquoi l'hypersurface (fonction de toutes les variables nucléaires) décrite par le point représentatif de  $E_j^e$  est appelée Surface d'Energie Potentielle (PES ou Potential Energy Surface).

L'approximation de Born-Oppenheimer est en général bien vérifiée, spécialement pour les molécules dans leur état d'équilibre. Elle n'est cependant plus valable dans les cas où les  $\Phi_j^e$  varient beaucoup lorsqu'on fait varier les positions des noyaux : les termes de couplage cessent alors d'être négligeables. C'est le cas en particulier lors d'un croisement évité ou pour l'effet Jahn-Teller [1.12].

Les calculs ab initio sont en général effectués dans la base adiabatique. On s'intéresse donc uniquement à  $H_e$ ,  $E_j^e$  et  $\Phi_j^e$  notés  $H$ ,  $E$  et  $\Phi$  (pour l'instant, on s'intéresse à l'état fondamental de la molécule et l'indice  $j$  est omis pour simplifier). Malgré cela, l'équation (I.8) ne peut être résolue exactement que pour des systèmes monoélectroniques (du type  $H_2^+$  ou  $HeH^+$  [1.13]). Pour des systèmes polyélectroniques, toute la difficulté provient du terme de

répulsion inter-électronique en  $1/r_{ij}$ , qui empêche de trouver une solution analytique. Une manière possible de contourner cette difficulté consiste à rechercher un hamiltonien approximatif (bien sûr le plus proche possible de  $H$ ) de telle sorte qu'on aboutisse à une équation de Schrödinger que l'on sache résoudre. C'est ce qui a été obtenu avec le modèle de Hartree-Fock.

## II. L'APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK

### 1) Le modèle des particules indépendantes de Hartree

En 1928, Hartree [1.5] proposa de construire une solution approchée de l'équation (I.8) en utilisant les solutions exactes d'un problème monoélectronique. Pour cela, il suggéra d'écrire l'hamiltonien comme une somme d'hamiltoniens monoélectroniques :

$$H_0 = \sum_{i=1}^n H_i \quad (\text{II.1})$$

A chaque électron  $i$  est associée une fonction d'onde  $\varphi_i$  solution de l'équation de Hartree mono-électronique correspondante :

$$H_i \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (\text{II.2})$$

où  $\varphi_i$  est une fonction appelée spin-orbitale constituée du produit d'une partie spatiale  $\psi_i$  par une fonction de spin (cette séparation est justifiée par le fait que l'hamiltonien ne dépend pas du spin) :

$$\varphi_i(r_i, \omega_i) = \psi_i(r_i) \cdot \eta(\omega_i) = \begin{cases} \psi_i(r_i) \cdot \alpha(\omega_i) \text{ souvent notée } \varphi_i \\ \psi_i(r_i) \cdot \beta(\omega_i) \text{ souvent notée } \bar{\varphi}_i \end{cases} \quad (\text{II.3})$$

L'énergie totale est alors donnée par la somme des énergies mono-électroniques :

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \quad (\text{II.4})$$

Dans le but de tenir compte de l'influence des autres électrons, l'hamiltonien  $H_i$  contient un terme de potentiel  $V_c$  représentant le champ électrostatique moyen créé par les électrons  $j \neq i$  :

$$H_i = T_e + V_{Ne} + V_c \quad (\text{II.5})$$

La fonction d'onde totale  $\Phi$  peut alors se mettre sous la forme simple d'un produit des

spin-orbitales  $\varphi_i$  (produit de Hartree) :

$$\Phi = \prod_{i=1}^n \varphi_i \quad (\text{II.6})$$

### 2) Principe d'exclusion de Pauli et déterminant de Slater

Le modèle initialement proposé par Hartree présente un grave inconvénient provenant du fait qu'un produit de Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli [1.14]. Celui-ci impose que, pour des fermions (particules de spin demi-entier obéissant à la statistique de Fermi-Dirac) indiscernables, la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par permutation de deux d'entre eux. La manière la plus usuelle d'obtenir une telle fonction est de la mettre sous la forme d'un déterminant de Slater [1.15] :

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(n) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.7})$$

noté par sa diagonale  $\Phi = | \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n |$

### 3) L'hamiltonien de Fock

C'est Fock [1.6] qui le premier parvint à inclure le principe de Pauli dans le modèle de Hartree pour aboutir à ce qu'on appelle maintenant l'approximation de Hartree-Fock. L'idée de base consiste à écrire un hamiltonien monoélectronique du type (II.1) sous la forme d'un opérateur de Fock :

$$F(1) = h^c(1) + v^{\text{HF}}(1) \quad (\text{II.8})$$

avec 
$$v^{\text{HF}}(1) = \sum_{i=1}^n [ J_i(1) - K_i(1) ] \quad (\text{II.9})$$

Le potentiel Hartree-Fock  $v^{\text{HF}}(1)$  correspond à l'interaction de l'électron 1 avec le champ moyen créé par l'ensemble des électrons, y compris lui-même (self-interaction).

$J_i(1)$  est l'opérateur coulombien défini par :

$$J_i(1) = \left[ \int_{(2)} \varphi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) d\tau_2 \right] \quad (\text{II.10})$$

$K_i(1)$  est l'opérateur d'échange défini par son action sur  $\varphi_i(1)$  :

$$K_i(1)\varphi_j(1) = \left[ \int_{(2)} \varphi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(2) d\tau_2 \right] \varphi_i(1) \quad (\text{II.11})$$

C'est un opérateur non-local, puisqu'il dépend de la valeur de  $\varphi_i$  dans tout l'espace. Remarquons au passage que malgré l'introduction d'un terme non-local, la représentation mono-électronique, où chaque électron occupe une spin-orbitale bien définie, reste toujours valable. Les équations de Hartree-Fock prennent la forme :

$$F_i \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (\text{II.12})$$

On peut montrer facilement que le déterminant de Slater construit à partir des fonctions propres de l'opérateur de Fock minimise l'énergie totale. De plus, comme l'hamiltonien de Hartree-Fock commute avec les opérateurs du groupe de symétrie de la molécule, ces fonctions propres constituent des bases de représentations irréductibles de ce groupe de symétrie. On les appelle spin-orbitales canoniques. On a :

$$\varepsilon_i = H_{ii}^c + \sum_{j=1}^n J_{ij} - K_{ij} = \langle i | h^c | i \rangle + \sum_{j=1}^n \langle ij || ij \rangle \quad (\text{II.13})$$

qui peut s'interpréter, pour des molécules à couches complètes (nombre pair d'électrons) comme le potentiel d'ionisation d'un électron dans l'orbitale  $\varphi_i$  (théorème de Koopmans [1.15]).

L'énergie totale Hartree-Fock n'est pas simplement égale à la somme des  $\varepsilon_i$  car sinon on compterait deux fois les interactions coulombiennes et d'échange d'un électron  $i$  avec un autre électron  $j$ . On retranche donc cette contribution de sorte que l'énergie HF vaut finalement :

$$E^{\text{HF}} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j < i} (J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle ij || ij \rangle \quad (\text{II.14})$$

Puisque les opérateurs  $J$  et  $K$  dépendent des fonctions  $\varphi_i$  cherchées, on utilise pour résoudre en pratique les équations de Hartree-Fock une méthode itérative. C'est la raison pour laquelle cette technique porte le nom de méthode SCF (Self-Consistent Field ou champ auto-cohérent).



#### 4) Méthode LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)

On cherche maintenant à déterminer la forme des orbitales  $\varphi_i$  en résolvant les équations de Hartree-Fock (II.12). Ces fonctions ont été appelées par Mulliken [1.8] orbitales moléculaires (OM) et doivent répondre à des critères précis. Elle doivent en effet être localisées aux alentours des noyaux et s'annuler à l'infini. C'est pourquoi elles peuvent se développer sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO)  $\chi_\mu$  supposées connues [1.16] :

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^M c_{i\mu} \chi_\mu \quad (\text{II.15})$$

Cette façon de procéder simplifie considérablement la résolution des équations (II.12) qui se réduisent à la détermination des  $c_{i\mu}$ . Les  $\chi_\mu$  sont normées mais non orthogonales. L'application de la méthode variationnelle conduit à exprimer les équations de Hartree-Fock sous la forme dite de Roothaan [1.9] :

$$\sum_{\mu=1}^M F_{\mu\nu} c_{i\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^M c_{i\mu} S_{\mu\nu} \quad (\text{II.16})$$

avec  $S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$  (recouvrement des OA)

et  $F_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | F | \chi_\nu \rangle$  (élément de la matrice de Fock)

que l'on écrit sous forme matricielle :

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (\text{II.17})$$

où  $\mathbf{E}$  est la matrice (diagonale) des  $\varepsilon_i$ .

Dans un calcul pratique, on cherche uniquement à optimiser par la méthode variationnelle les  $c_{i\mu}$  de manière à minimiser l'énergie totale. A la sortie d'un calcul LCAO-SCF, on obtient  $M$  OM dont seules les  $n/2$  d'énergies les plus basses ont un véritable sens physique et sont doublement occupées. Les  $M-n/2$  OM restantes sont appelées orbitales virtuelles.

La fonction d'onde spatiale  $\varphi_i$  exacte serait dans l'idéal obtenue pour  $M \rightarrow \infty$  : c'est la limite Hartree-Fock. Pour cette raison, la taille  $M$  de la base d'OA utilisée est un critère de qualité d'un calcul de chimie quantique.

### III. LES BASES D'ORBITALES ATOMIQUES

#### 1) Les orbitales de Slater

A l'origine, les fonctions atomiques de base utilisées pour les calculs étaient les orbitales de Slater (Slater Type Orbital ou STO) [1.17]:

$$S(n,l,m,\zeta) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_l^m(\theta,\varphi) \quad (\text{III.1})$$

où  $n, l, m$ , sont les nombres quantiques habituels et les  $Y_l^m$  sont les harmoniques sphériques. Ces fonctions présentent l'avantage d'être proches des fonctions hydrogénoïdes ( $\zeta=1$  correspond d'ailleurs à la solution exacte de l'atome d'hydrogène). Malheureusement, il est très difficile de calculer les intégrales biélectroniques apparaissant dans la résolution des équations de Hartree-Fock lorsque les STO sont centrées sur des noyaux différents. C'est pourquoi ces fonctions ne sont plus guère utilisées sauf pour les atomes ou les molécules linéaires pour lesquelles l'évaluation des intégrales est simplifiée (programme ALCHEMY [1.18]). Pour cette raison, la plupart des calculs moléculaires utilisent des fonctions gaussiennes.

#### 2) Les fonctions gaussiennes

En 1950, Boys proposa d'utiliser des gaussiennes (Gaussian Type Orbital ou GTO) à la place des orbitales de Slater [1.19]:

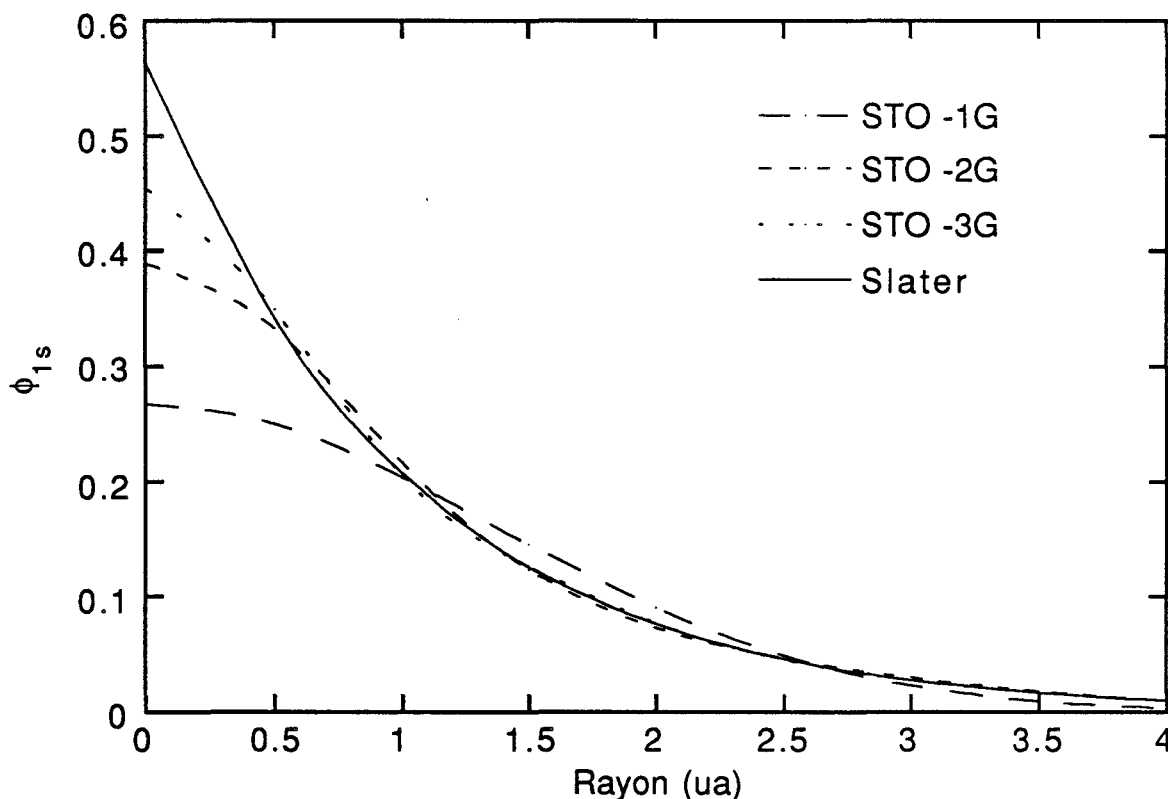
$$G(\lambda,m,\alpha) = \frac{2^{\lambda+2} (2\pi)^{-1/4} \alpha^{(2\lambda+3)/4}}{\sqrt{(2\lambda+1)!}} r^\lambda \exp(-\alpha r^2) Y_\lambda^m(\theta,\varphi) \quad (\text{III.2})$$

On montre aisément que le produit de deux gaussiennes centrées sur deux noyaux A et B est encore une gaussienne centrée en P situé entre A et B d'exposant  $\alpha_P = \alpha_A + \alpha_B$ . Cette propriété permet d'accélérer considérablement le calcul des intégrales multi-centriques. Le problème est qu'une seule gaussienne ne peut pas reproduire correctement le comportement de la fonction d'onde au voisinage du noyau (point de rebroussement) ni à l'infini.

Pour ces raisons, on utilise comme orbitales atomiques des combinaisons linéaires de gaussiennes appelées contractions et dont le développement reste figé lors du calcul SCF (figure III.1):

$$S = \sum_{\lambda=1}^{n_c} d_\lambda G_\lambda \quad (\text{III.3})$$

où  $G_\lambda$  est une gaussienne appelée primitive .



**Figure III.1. Représentation d'une orbitale de Slater ( $\zeta=1.0$ ) par une, deux et trois fonctions gaussiennes, dont les paramètres sont optimisés par recouvrement maximal avec l'orbitale de Slater.**

La qualité d'une base d'orbitales atomiques dépend donc des trois paramètres suivants : le nombre de primitives, la valeur et la manière d'optimiser les paramètres  $d_\lambda$  et  $\alpha_\lambda$  et le nombre de contractions. Les bases standards de la chimie quantique se différencient par les choix adoptés pour ces paramètres. Il n'existe pas en effet de base universelle, adaptée à l'étude de toutes les molécules quelle que soit leur taille et de leurs propriétés. Les bases les plus courantes permettent de calculer les énergies et les géométries d'équilibre mais il existe aussi d'autres bases destinées à l'étude des moments dipolaire ou quadrupolaire, des polarisabilités, des espèces chargées (ions), des potentiels d'ionisation ou des états excités de Rydberg ... La principale contrainte est due au nombre d'intégrales biélectroniques à calculer qui croît comme la puissance 4 de la dimension de la base<sup>1</sup>. Le choix d'une base résulte donc toujours d'un

<sup>1</sup> Dans les méthodes semi-empiriques telles que CNDO [1.20], INDO [1.21], MINDO [1.22] ou la méthode de Hückel [1.23], certaines intégrales sont annulées ou paramétrées par des valeurs expérimentales, ce qui réduit le temps de calcul et permet de traiter des molécules plus grosses. Evidemment, les résultats sont moins précis que pour un calcul purement ab initio.

compromis entre le temps de calcul et les possibilités de traitement dont on dispose et la précision que l'on recherche sur les propriétés étudiées.

### 3) Nomenclature des bases d'orbitales atomiques

#### a) Base minimale (STO-LG)

Chaque STO est représentée par une somme de  $L$  gaussiennes ( $2 \leq L \leq 6$ ). La valeur des exposants et des coefficients est déterminée par recouvrement maximal avec une STO dont le  $\zeta$  est optimisé par un calcul de l'énergie UHF des atomes [1.24]. Ce type de base, très utilisé au début des années 60, est pratiquement abandonné sauf pour de très grosses molécules.

#### b) Base double dzéta

Chaque orbitale atomique est représentée par deux orbitales de Slater (elles-mêmes développées en une somme de gaussiennes). Ceci permet de donner plus de flexibilité à la base lors du calcul SCF en augmentant le nombre de paramètres variationnels.

Une classe particulière de ce type sont les bases split-valence de Pople [1.25], où seules les orbitales de valence sont double-dzéta, les orbitales de coeur étant simple-dzéta. Les coefficients et les exposants sont optimisés par minimisation de l'énergie de l'atome. Un exemple très utilisé est la base 6-31G, ce qui signifie que les orbitales de coeur sont décrites par une somme de 6 gaussiennes et les orbitales de valence par 3 gaussiennes pour la partie interne et une gaussienne isolée pour la partie externe (autres exemples : 3-21G, 4-31G). Enfin, il existe aussi des bases triple, quadruple et même quintuple dzéta.

#### c) Les orbitales de polarisation

Dans le cas d'une base double-dzéta, l'atome d'hydrogène est décrit uniquement par des gaussiennes de symétrie  $s$  et la première ligne de la table périodique (Li-F) par des fonctions  $s$  et  $p$ . On trouve alors, par exemple, que la géométrie d'équilibre de l'ammoniac est plane. On peut corriger ce défaut en ajoutant à la base des orbitales dites de polarisation dont le moment angulaire est supérieur d'une unité à celui de la couche de valence (orbitales  $p$  pour H, orbitales  $d$  pour Li-F). Physiquement, on peut dire que les orbitales de polarisation permettent de rendre compte des déformations du nuage électronique dues à la présence des électrons voisins.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1.1] H. Heitler et F. London, Z. Phys., 44, 455 (1927).
- [1.2] D.H. Rouvray, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 259, 1 (1992).
- [1.3] M. Born et J.R. Oppenheimer, Ann. Physik, 84, 457 (1927).
- [1.4] W. Pauli, Z. Physik 31, 765 (1925).
- [1.5] D.R. Hartree, Proc. Camb. Philos. Soc., 24, 89, 111 et 426 (1928).
- [1.6] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930).
- [1.7] J.C. Slater, Rev. Mod. Phys., 3, 210 (1930).
- [1.8] R.S. Mulliken, Phys. Rev., 41, 49 (1932).
- [1.9] C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951); 32, 179 (1960).
- [1.10] E. Schrödinger, Ann. Physik, 79, 361 (1926).
- [1.11] C. Cohen-Tannoudji, F. Laloë et B. Diu, Mécanique Quantique, tome I, chap. VII (1986).
- [1.12] H.A. Jahn et E. Teller, Proc. Roy. Soc., A161, 220 (1937); A164, 117 (1938).
- [1.13] J.L. Rivail, Eléments de Chimie Quantique, chap. 3, Interéditions/CNRS (1989).
- [1.14] J.C. Slater, Phys. Rev., 34, 1293, (1929).
- [1.15] T. Koopmans, Physica, 1, 104 (1933).
- [1.16] J.E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc., 25, 668 (1929); R.S. Mulliken, J. Chem. Phys., 3, 375 (1935).

- [1.17] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 36, 57, (1930); 42, 33 (1930).
- [1.18] P.S. Bagus, B. Liu, A.D. McLean et M. Yoshimine, *ALCHEMY*, IBM Research Laboratory, San Jose, California, USA.
- [1.19] S.F. Boys, *Proc. Roy. Soc. London*, A200, 542 (1950).
- [1.20] J.A. Pople et G.A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 44, 3298 (1966).
- [1.21] J.A. Pople, D.L. Beveridge et P.A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, 47, 2026 (1967).
- [1.22] R.C. Bingham, M.J.S. Dewar et D.H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1285 (1975).
- [1.23] E. Hückel, *Z. Phys.*, 70, 204 (1931); 72, 320 (1931); 76, 628 (1932); 83, 632 (1933).
- [1.24] W.J. Hehre, R.F. Stewart et J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 51, 2657 (1969).
- [1.25] R. Dichfield, W.J. Hehre et J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 54, 724 (1971); W.J. Hehre, R. Dichfield et J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 56, 2257 (1972); P.C. Hariharan et J.A. Pople, *Theor. Chim. Acta (Berlin)* 28, 213 (1973); R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger et J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 72, 650 (1980).

# CHAPITRE 2

## L'INTERACTION DE CONFIGURATIONS

# L'INTERACTION DE CONFIGURATIONS

L'approximation de Hartree-Fock décrite dans le chapitre précédent, utilisée en pratique sous la forme de la méthode SCF-LCAO-MO à partir du début des années 50, a obtenu de remarquables succès dans la description théorique des molécules de petite taille (diatomiques et triatomiques), notamment en collaboration avec les spectroscopistes expérimentateurs. L'une des applications les plus fréquentes consiste à prédire de manière quantitative les configurations d'équilibre des molécules, souvent en bon accord avec l'expérience. Elle possède toutefois certaines limitations, ce qui entraîne parfois des résultats qualitativement incorrects, même si la base employée est suffisamment étendue. Ainsi, par exemple,  $F_2$  n'est pas stable au niveau d'un calcul SCF. De même, il n'est pas possible de décrire des états excités ou des processus chimiques mettant en oeuvre des réarrangements électroniques, tels que la dissociation.

Ces effets sont inhérents à la nature même de l'approximation HF : comme on le verra, on peut montrer que dans ce modèle, la probabilité de trouver deux électrons de spins opposés au même endroit n'est pas nulle (défaut dit de corrélation). Pour améliorer la description des molécules, il faut donc corriger ce défaut. L'approche la plus courante et la plus simple conceptuellement s'appelle l'interaction de configurations, qui fait l'objet du présent chapitre. Brièvement, on peut dire qu'il s'agit maintenant de décrire la fonction d'onde électronique par une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

## I. PRINCIPE DE L'INTERACTION DE CONFIGURATIONS

### 1) Le problème de la corrélation

Considérons pour simplifier un système de deux électrons répartis dans deux OM  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$ . Le déterminant de Slater correspondant s'écrit :

$$\Phi(1,2) = |\varphi_1 \varphi_2| = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1) \right] \quad (I.1)$$

On cherche à calculer la probabilité de trouver l'électron 1 en  $r_1$  et l'électron 2 en  $r_2$  qui s'exprime par :

$$P(r_1, r_2) = |\Phi(1,2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \quad (I.2)$$

Deux cas peuvent se présenter suivant que les deux électrons ont le même spin ou non.



• Les électrons 1 et 2 ont le même spin  $\alpha$ , on a :

$$\begin{aligned} \varphi_i(1) &= \psi_i(r_1) \\ \varphi_i(2) &= \psi_i(r_2) \end{aligned} \quad \text{avec } i=1,2 \quad (I.3)$$

Après "intégration" sur le spin :

$$P(r_1, r_2) = \frac{1}{2} \left[ \psi_1^2(r_1)\psi_2^2(r_2) + \psi_1^2(r_2)\psi_2^2(r_1) - 2\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \right] \quad (I.4)$$

Si  $r_1=r_2=r$ ,  $P=0$ . La probabilité de trouver deux électrons de même spin au même endroit est donc nulle (ce phénomène est parfois appelé trou de Fermi), Ce résultat n'est pas étonnant puisque par construction un déterminant de Slater respecte le principe de Pauli.

• Les électrons 1 et 2 sont de spins différents  $\alpha$  et  $\beta$  :

$$\begin{aligned} \varphi_i(1) &= \psi_i(r_1) \\ \varphi_i(2) &= \overline{\psi_i}(r_2) \end{aligned} \quad \text{avec } i=1,2 \quad (I.5)$$

Après "intégration" sur le spin :

$$P(r_1, r_2) = \frac{1}{2} \left[ \psi_1^2(r_1)\psi_2^2(r_2) + \psi_1^2(r_2)\psi_2^2(r_1) \right] = P(r_1)P(r_2) \quad (I.6)$$

car les électrons 1 et 2 sont indiscernables.

Si  $r_1=r_2=r$ ,  $P$  n'est plus nul, ce qui est physiquement aberrant. Une fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater ne tient pas compte du trou de Coulomb qui existe autour de chaque électron à cause de la répulsion électrostatique. On dit que le modèle crée un défaut de corrélation, car les mouvements des électrons ne sont pas corrélés entre eux par la répulsion électrostatique, et on définit l'énergie de corrélation  $E_c$  comme la différence entre l'énergie exacte non-relativiste  $E$  et l'énergie Hartree-Fock  $E^{HF}$  :

$$E_c = E - E^{HF} \quad (I.7)$$

Puisque l'énergie HF est une borne supérieure de l'énergie exacte, l'énergie de corrélation est toujours négative.

La méthode utilisée pour calculer  $E_c$  est appelée interaction (ou superposition) de configurations (IC) [2.1]. Il s'agit en fait de représenter la fonction d'onde totale par une combinaison linéaire de déterminants de Slater au lieu d'un seul, comme c'est le cas dans l'approximation HF.

## 2) La fonction d'onde d'IC totale

Soit  $|\Phi_0\rangle$  le déterminant de Slater issu d'un calcul RHF dans une base d'OA de dimension  $N$  avec  $k$  OM doublement occupées :

$$|\Phi_0\rangle = |1\bar{1} \dots a\bar{a} \dots k\bar{k}\rangle \quad (\text{I.8})$$

Dans cette base, il est possible de construire  $C_n^N$  déterminants de Slater en distribuant les  $n=2k$  électrons de toutes les manières possibles parmi les  $N$  spin-orbitales. Il est commode de représenter ces déterminants en tenant compte du nombre de spin-orbitales par lesquelles ils diffèrent de  $|\Phi_0\rangle$  :

$$|\Phi_a^r\rangle = |1\bar{1} \dots r\bar{a} \dots k\bar{k}\rangle = |M\rangle \quad (\text{mono-excitation})$$

$$|\Phi_{ab}^{rs}\rangle = |1\bar{1} \dots r\bar{a} \dots s\bar{b} \dots k\bar{k}\rangle = |D\rangle \quad (\text{di-excitation})$$

$$|\Phi_{abc}^{rst}\rangle = |1\bar{1} \dots r\bar{a} \dots s\bar{b} \dots t\bar{c} \dots k\bar{k}\rangle = |T\rangle \quad (\text{tri-excitation}) \dots$$

où  $a, b, c \dots$  sont les orbitales occupées et  $r, s, t \dots$  les orbitales virtuelles.

La fonction d'onde d'IC totale (notée FCI pour "Full Configuration Interaction") est écrite sous la forme d'un développement sur tous ces déterminants :

$$|\Phi^{FCI}\rangle = c_0 |\Phi_0\rangle + \sum_M c_M |\Phi_M\rangle + \sum_D c_D |\Phi_D\rangle + \sum_T c_T |\Phi_T\rangle + \sum_Q c_Q |\Phi_Q\rangle + \dots = \sum_K c_K |\Phi_K\rangle \quad (\text{I.9})$$

L'équation de Schrödinger prend alors la forme :

$$H |\Phi^{FCI}\rangle = E^{FCI} |\Phi^{FCI}\rangle \quad (\text{I.10})$$

En appliquant la méthode variationnelle, on obtient :

$$\sum_K (H_{IK} - E^{FCI} \delta_{IK}) c_K = 0 \quad \text{avec} \quad H_{IK} = \langle \Phi_I | H | \Phi_K \rangle \quad (\text{I.11})$$

La résolution de l'équation séculaire (I.11) donnerait en principe non seulement l'énergie exacte de l'état fondamental mais aussi celle de tous les états excités. Malheureusement, même pour une petite molécule contenant un faible nombre d'électrons, la taille de la matrice d'IC est gigantesque. Toutefois, un grand nombre d'éléments de matrice  $H_{IK}$

sont nuls du fait de certaines propriétés : factorisation par blocs de même spin et de même symétrie spatiale, règles de Slater qui impliquent que  $H_{IK} = \langle \Phi_I | H | \Phi_K \rangle = 0$  si  $|\Phi_I\rangle$  et  $|\Phi_K\rangle$  diffèrent de plus de deux spin-orbitales et théorème de Brillouin [2.2] qui énonce que  $H_{OM} = \langle \Phi_O | H | \Phi_M \rangle = 0$  si  $|\Phi_O\rangle$  est le déterminant Hartree-Fock.

Malgré ces simplifications, la taille de la matrice reste énorme et le coût en temps de calcul prohibitif. On est donc amené à calculer une fonction d'onde d'IC approximative la plus proche possible de la fonction d'onde FCI. C'est pourquoi l'IC totale n'est utilisée que pour effectuer des calculs tests. Par exemple, Bauschlicher et Taylor [2.3] ont effectué une IC totale de la molécule d'eau dans une base double-dzéta+polarisation. La matrice d'IC comprenait 6 740 280 configurations exprimées en 28 233 466 déterminants! Ces calculs de référence permettent d'estimer la qualité d'une méthode d'IC par la mesure du pourcentage de l'énergie de corrélation totale (FCI) qu'elle permet de récupérer pour un temps de calcul raisonnable. Ces méthodes d'IC sont nombreuses (méthodes variationnelles, théories de paires, techniques perturbatives) et les différents avantages et inconvénients de celles qui ont été employées pour les calculs de cette thèse seront détaillés dans la suite.

### 3) Les IC tronquées et le problème de la "size-consistency"

Puisque l'IC totale est une technique impossible à mettre en oeuvre couramment, les calculs pratiques ne traitent qu'une partie de la matrice d'IC. Historiquement, la première idée qui fut proposée consistait à n'inclure dans la fonction d'onde que les déterminants dont le degré d'excitation est inférieur à un seuil fixé. C'est le principe des IC tronquées. Les premiers calculs s'arrêtaient aux diexcitations (méthode SDCI ou "Single-Double Configuration Interaction"), ce qui se justifiait par le fait que lorsque le degré d'excitation augmente, l'effet sur l'état fondamental diminue. De plus, les états excités sont souvent bien décrits par des mono et diexcitations. Plus récemment, les progrès des ordinateurs ont permis de tronquer à un niveau plus élevé (SDTQCI).

La SDCI est bien adaptée au calcul de molécules contenant peu d'électrons puisqu'elle fournit dans ce cas une grande partie de l'énergie de corrélation. Elle possède toutefois un défaut majeur, caractéristique de toutes les méthodes d'IC tronquées : elle ne vérifie pas la propriété appelée "size-consistency".

Afin d'illustrer d'une manière simple ce problème, on considère habituellement [2.4] un système-modèle constitué d'une chaîne de  $N$  molécules  $H_2$  sans interaction (c'est-à-dire très éloignées les unes des autres). Il est bien évident que l'énergie totale de ce système vaut  $N$  fois l'énergie  $E$  d'un monomère  $H_2$  isolé. Or, un calcul SDCI donne comme résultat une énergie proportionnelle à  $N^{1/2}$  lorsque  $N$  tend vers l'infini. Cette mauvaise dépendance de l'énergie de corrélation en fonction de la taille du système est un des problèmes majeurs de la chimie quantique et de nombreux travaux ont été consacrés à la recherche de nouvelles méthodes d'IC

qui soient size-consistent. Une autre solution consiste à appliquer la correction empirique de Davidson [2.5], qui permet de tenir compte de manière approximative de l'effet des quadri-excitations.

#### 4) Les orbitales naturelles

Jusqu'à maintenant, on a supposé que les OM utilisées dans le calcul d'IC étaient les OM canoniques HF. On a vu que cela conduisait à un développement de la fonction d'IC trop grande pour que le calcul exact soit faisable. Mais rien n'empêche de chercher une autre base d'orbitales construite de telle sorte que cette fonction d'IC se développe sur un nombre plus faible de configurations pour un résultat équivalent. Une telle base fut obtenue en 1955 par Löwdin [2.6] sous le nom d'orbitales naturelles (ON).

On considère un système de  $n$  électrons ayant pour fonction d'onde normalisée  $\Phi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ . On définit la matrice densité du premier ordre  $\gamma$  pour cette fonction  $\Phi$  par :

$$\gamma(x_1, x'_1) = n \int \Phi(x_1, x_2, \dots, x_n) \Phi^*(x'_1, x_2, \dots, x_n) dx_2 \dots dx_n \quad (\text{I.12})$$

Cette matrice est hermitique, idempotente ( $\gamma^2 = \gamma$ ) et ses éléments diagonaux représentent la densité électronique  $\rho$  :

$$\gamma(x_1, x_1) = \rho(x_1) \quad \text{avec} \quad 0 \leq \rho(x_1) \leq 1 \quad (\text{I.13})$$

$$\text{Tr } \gamma = \sum_{i=1}^n \gamma(x_i, x_i) = \sum_{i=1}^n \rho(x_i) = n \quad (\text{I.14})$$

De plus, si  $\Phi$  est la fonction d'onde HF, on peut montrer que  $\gamma$  est diagonale, ce qui n'est plus le cas pour la fonction d'IC. On peut toutefois toujours diagonaliser  $\gamma$  par une transformation unitaire adéquate  $U$  :

$$\lambda = U^+ \gamma U \quad (\text{I.15})$$

Les fonctions propres de  $\gamma$  sont les orbitales naturelles et ses valeurs propres sont assimilables à des nombres d'occupation fractionnaires de ces orbitales. Il est possible de prouver mathématiquement [2.6] que la fonction d'IC construite sur ces orbitales naturelles contient moins de configurations que n'importe quelle autre construite avec une autre base orthonormée. De plus, une ON ayant un nombre d'occupation négligeable peut être omise sans altérer de manière appréciable la qualité du calcul. En pratique, cette technique peut sembler d'un intérêt très restreint puisque pour obtenir les ON exactes, il faut connaître la fonction FCI, ce que l'on cherche justement à éviter. C'est pourquoi Bender et Davidson [2.7] ont proposé une procédure itérative : les ON construites à partir d'une fonction d'IC contenant les

configurations les plus importantes servent de point de départ à un nouveau calcul jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

## II. CORRELATION DYNAMIQUE ET NON-DYNAMIQUE

La corrélation électronique peut se décomposer en plusieurs effets qui ont des significations physiques distinctes [2.8] : corrélation dynamique (radiale et angulaire) d'origine essentiellement atomique et corrélation non-dynamique (ou gauche-droite) qui est un effet proprement moléculaire.

### 1) La corrélation dynamique

On considère pour simplifier un atome d'Hélium dans son état fondamental  $1s^2$  ( $1S$ ). Le déterminant HF s'écrit :

$$|1s\bar{1}s| \quad (II.1)$$

On suppose maintenant que l'on effectue une interaction de configurations en excitant les électrons vers une orbitale oscillante de type  $s'$  occupant la même zone de l'espace que l'orbitale de valence  $1s$ . La fonction d'onde devient alors :

$$|1s\bar{1}s| - \lambda^2 |s'\bar{s}'| \quad (II.2)$$

La valeur exacte de  $\lambda$  s'obtient en diagonalisant la matrice d'IC. L'expression (II.2) peut se ré-écrire sous la forme :

$$|1s + \lambda s', \bar{1}s - \lambda s'| \quad (II.3)$$

On voit donc que le résultat de l'IC est de placer les deux électrons dans deux orbitales spatialement différentes : l'une plus diffuse ( $1s + \lambda s'$ ) et l'autre plus contractée ( $1s - \lambda s'$ ). Physiquement, cela signifie que les deux électrons s'écartent l'un de l'autre, ce qui permet de corriger le défaut de corrélation. L'orbitale supplémentaire étant de même moment angulaire que l'orbitale de départ ( $\Delta l=0$ ), on parle de corrélation radiale.

D'une manière similaire, la corrélation angulaire correspond à une excitation vers une orbitale de moment angulaire  $l$  différent. Ainsi, si l'on corréle l'orbitale  $1s$  de He avec une orbitale  $p'$ , on obtient :

$$|1s\bar{1}s| - \lambda^2 |p'\bar{p}'| \Leftrightarrow |1s + \lambda p', \bar{1}s - \lambda p'| \quad (II.4)$$

Ce résultat correspond en fait à une hybridation de l'orbitale s par l'orbitale p', en sens contraire pour chacun des deux électrons, d'où le nom de corrélation angulaire.

Pour corréler des couches p, il faut ajouter des orbitales s', p' et d'. On généralise facilement au cas moléculaire : pour corréler une liaison  $\sigma$ , on ajoute des OM  $\sigma'$  et  $\pi'$  construites sur des OA de type s' et p'. En pratique, l'emploi d'une base double ou triple dzéta fournit les OA nécessaires. L'orbitale d de polarisation peut aussi servir à corréler angulairement les électrons p même s'il est parfois préférable d'ajouter une deuxième orbitale d dite de corrélation et d'exposant différent.

## 2) La corrélation non-dynamique

On considère une molécule d'hydrogène  $H_2$  en base minimale. A partir des orbitales 1s de chaque atome d'hydrogène notées a et b, on peut construire l'orbitale liante  $\sigma_g$  :

$$\sigma_g = (a + b)[2(1 + S)]^{-1/2} \quad (\text{II.5})$$

Le déterminant HF s'écrit :

$$|\sigma_g \bar{\sigma}_g| = (|\bar{a}b| + |\bar{a}b| + |a\bar{a}| + |b\bar{b}|) [2(1 + S)]^{-1/2} \quad (\text{II.6})$$

On remarque immédiatement que dans cette approximation, le poids des composantes neutres (un électron sur chaque atome) est strictement égal au poids des situations ioniques (les deux électrons sont sur le même atome), quelle que soit la distance entre les deux atomes, ce qui est physiquement aberrant et explique pourquoi les calculs SCF ne permettent pas de déterminer correctement les énergies de dissociation.

La même remarque peut être faite dans le cas des liaisons multiples [2.9]. Ainsi, dans  $N_2$ , le poids des composantes triplement ioniques  $N^{3+}N^{3-}$  est égal à celui des composantes neutres dans la fonctions d'onde SCF! Dans le cas d'une molécule hétéronucléaire telle que CO, le poids de la composante  $C^{2+}O^{2-}$  est même beaucoup plus élevé que celui des composantes neutres. Il en résulte là encore une mauvaise description de la rupture de la liaison.

Pour remédier à ce défaut de corrélation non-dynamique, on effectue une IC dans l'espace de valence qui comprend l'ensemble des orbitales liantes et anti-liantes de la molécule étudiée. Par exemple, dans le cas de  $H_2$ , on tient compte de l'orbitale  $\sigma_u$  :

$$\sigma_u = (a - b)[2(1 - S)]^{-1/2} \quad (\text{II.7})$$

La fonction d'onde prend alors la forme :

$$|\sigma_g \overline{\sigma_g}| - \lambda |\sigma_u \overline{\sigma_u}| = (1 + \lambda) ( |\overline{ab}| + |\overline{abl}| ) + (1 - \lambda) ( |\overline{aa}| + |\overline{bb}| ) \quad (\text{II.8})$$

Puisque  $\lambda > 0$ , on voit que le rôle de l'IC est de corriger la répartition entre formes ioniques et neutres, en privilégiant celles-ci au profit de celles-là. De plus, comme  $\lambda$  tend vers 1 lorsque la distance internucléaire augmente, on voit que la fonction d'onde dissociée correspond au cas où l'on a un électron sur chaque atome, ce qui est physiquement correct. On obtient un résultat analogue dans le cas d'autres molécules telles que  $N_2$  et  $CO$  : les formes neutres deviennent prépondérantes tandis que le poids des formes ioniques devient négligeable [2.9].

Le traitement rigoureux de la corrélation dynamique est donc une condition nécessaire si l'on veut décrire correctement les ruptures de liaison ou d'autres phénomènes chimiques. La difficulté réside dans la construction d'orbitales anti-liantes adéquates à partir de la base d'OA étendue utilisée dans les calculs pratiques.

Une manière possible de construire de telles OM est la méthode des HAO (Hybridized Atomic Orbitals) [2.10], qui est une variante de la technique PAO (Polarized Atomic Orbitals) [2.11] proposée initialement. Brièvement, on considère la restriction  $\rho^A$  à un atome A de l'opérateur densité  $\rho$  utilisé habituellement pour construire l'opérateur de Fock à partir des coefficients  $c_{ip}$  des OA dans les OM :

$$\rho_{pq} = \sum_{i \text{ occ}} c_{ip} c_{iq} \quad (\text{II.9})$$

$$\rho^A = \sum_{p, q \in A} \rho_{pq} |p\rangle \langle q| \quad (\text{II.10})$$

On diagonalise cet opérateur :

$$\rho^A |\chi^A\rangle = n_i |\chi^A\rangle \quad (\text{II.11})$$

Les valeurs propres  $n_i$  obtenues sont comprises entre 0 et 1. Les valeurs proches de 1 correspondent aux paires libres centrées sur l'atome A, les valeurs proches de 1/2 correspondent aux liaisons entre l'atome A et ses voisins. Lorsque  $n_i$  est proche de 0, il s'agit d'une combinaison linéaire d'OA non occupée dans le déterminant HF. En projetant sur les OM SCF occupées, on construit finalement un ensemble d'OM comprenant les paires libres, les orbitales liantes et les orbitales anti-liantes correspondantes. Les OM virtuelles de valence ainsi obtenues permettent, au prix de quelques manipulations très rapides des OM SCF, d'améliorer la description de la corrélation dynamique [2.10].

Il est toutefois possible de tenir compte de la totalité de cette corrélation dynamique grâce à la méthode CASSCF qui est donc la technique idéale. Il s'agit en fait d'une variante d'une méthode plus générale appelée MCSCF. Dans la section suivante, on reviendra sur la notion de CASSCF après l'exposé des principes des calculs MCSCF.

### III. LA METHODE MCSCF/CASSCF

#### 1) Principe du calcul MCSCF

Un calcul de chimie quantique "classique" se déroule habituellement en deux parties distinctes :

- une étape SCF où la fonction d'onde est représentée par le déterminant de Slater HF  $|\Phi_0\rangle$  construit à l'aide de la méthode variationnelle sur un ensemble d'OM formées par LCAO.

- une étape d'IC où la fonction d'onde s'écrit comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater dont les coefficients sont déterminés variationnellement.

Ces déterminants sont obtenus en excitant les électrons des OM SCF occupées vers les OM virtuelles, la forme des OM étant figée une fois pour toutes au cours du calcul. Comme on l'a déjà signalé à propos des orbitales naturelles (section I.4), les OM SCF ne sont pas les mieux adaptées à cette fonction d'IC. L'idéal consisterait à optimiser en même temps, c'est-à-dire dans un seul calcul, les OM (en pratique leurs coefficients dans la LCAO) et les coefficients de l'IC. C'est sur ce principe qu'est basée la méthode MCSCF (Multi-Configurational Self-Consistent Field) [2.12] qui est assez ancienne puisque les premiers calculs (atomiques) furent effectués par Hartree à la fin des années 30 [2.13]. L'application aux molécules diatomiques par Das et Wahl [2.14] date des années 60. Ce développement relativement lent est bien sûr dû à la grande complexité des équations MCSCF par rapport à un calcul SCF+IC. C'est à partir de la fin des années 70 que les progrès théoriques associés à l'amélioration des ordinateurs ont permis l'apparition de programmes MCSCF faciles à mettre en oeuvre. De plus, il est maintenant devenu habituel d'utiliser des OM MCSCF au lieu des OM SCF comme base de départ d'un calcul d'IC plus classique.

Considérons donc une fonction d'IC initiale quelconque notée  $|0\rangle$  :

$$|0\rangle = \sum_k c_k |\Phi_k\rangle \quad (\text{III.1})$$

Pour simplifier, on suppose que les orbitales et les  $c_k$  sont réels et qu'on travaille dans une base d'OM orthogonales. Même si cette restriction conduit à des expansions d'IC plus longues, elle rend le calcul plus simple à implanter sur ordinateur. Remarquons aussi que lorsque la somme (III.1) ne contient qu'une seule configuration, on retrouve la méthode SCF habituelle. La fonction d'onde MCSCF optimisée  $|0'\rangle$  est obtenue en appliquant à la fonction  $|0\rangle$  une transformation orthogonale que l'on représente sous la forme :

$$|0'\rangle = \exp(\kappa)\exp(S)|0\rangle \quad (\text{III.2})$$

où les matrices  $\kappa$  et  $S$  représentent respectivement les rotations dans l'espace des orbitales et dans l'espace des coefficients  $c_k$  :



$$\exp(\kappa) = \exp \left[ \sum_{r>s} \kappa_{rs} (a_r^+ a_s - a_s^+ a_r) \right] = \exp \left[ \sum_{r,s} \kappa_{rs} a_r^+ a_s \right] \quad (\text{III.3})$$

$$\exp(S) = \exp \left[ \sum_{j \neq 0} S_j (|j\rangle \langle 0| - |0\rangle \langle j|) \right] \quad (\text{III.4})$$

Les opérateurs  $a_r^+$  et  $a_r$  sont respectivement, dans le formalisme de la seconde quantification [2.15], les opérateurs création et annihilation d'un électron dans la spin-orbitale  $r$  (les indices  $r$  et  $s$  sont limités par le nombre total d'OM). L'ensemble  $\{|j\rangle; j \neq 0\}$  est le complément orthogonal à  $|0\rangle$ . L'énergie MCSCF s'écrit alors :

$$E(\kappa, S) = \langle 0 | \exp(-S) \exp(-\kappa) H \exp(\kappa) \exp(S) | 0 \rangle \quad (\text{III.5})$$

La difficulté posée par la minimisation de cette énergie provient de l'existence d'un couplage explicite entre les matrices  $\kappa$  et  $S$ , c'est-à-dire entre les coefficients  $c_k$  et les orbitales. Il existe dès lors deux approches possibles :

- soit on tient compte de ce couplage, ce qui n'est praticable que pour des fonctions MCSCF ne contenant qu'un faible nombre de configurations; celles-ci étant choisies selon des critères physiques [2.16].

- soit ce couplage est négligé et on peut envisager des expansions d'IC contenant jusqu'à 10000 configurations, ce qui est très courant dans le cadre d'une fonction CASSCF (voir paragraphe 3). Le principal inconvénient réside dans le fait que le calcul peut ne pas converger lorsque le couplage est important. On peut toutefois montrer que les problèmes de divergence disparaissent quand on s'intéresse à l'état le plus bas d'une symétrie donnée [2.17]. Puisque c'est cette option qui a été adoptée pour les calculs présentés dans cette thèse, nous allons la détailler dans le paragraphe suivant.

## 2) La méthode de Newton-Raphson

On suppose maintenant que l'on dispose d'une fonction d'onde initiale de la forme (III.1) dont les coefficients  $c_k$  sont fixés et on cherche à optimiser les orbitales en cherchant une transformation unitaire  $U$  qui les fait varier de manière à minimiser l'énergie. Ainsi qu'on l'a déjà indiqué en (III.2),  $U$  peut s'écrire en utilisant la représentation exponentielle introduite par Levy [2.18] :

$$|0'\rangle = U|0\rangle = \exp(\kappa)|0\rangle \quad (\text{III.6})$$

$\kappa$  est une matrice anti-symétrique telle que  $\kappa^+ = -\kappa$ . De plus, puisque  $U^+U = e^{\kappa^+} e^{\kappa} = e^{-\kappa} e^{\kappa} = 1$ , l'orthonormalité des orbitales est préservée. Il est d'usage de ré-écrire l'expression de  $\kappa$  en introduisant les générateurs du groupe unitaire  $E_{rs}$  (l'indice  $\sigma$  représente le spin) [2.19] :

$$\kappa = \sum_{r,s} \kappa_{rs} E_{sr} \quad \text{avec} \quad E_{sr} = \sum_{\sigma} a_{r\sigma}^+ a_{s\sigma} \quad (\text{III.7})$$

On peut montrer que les  $E_{rs}$  satisfont la relation de commutation suivante qui servira plus loin :

$$[E_{rs}, E_{tu}] = \delta_{st} E_{ru} - \delta_{ru} E_{ts} \quad (\text{III.8})$$

Le problème se ramène donc à la détermination des paramètres de rotation des orbitales  $\kappa_{rs}$ . L'une des voies possibles est la méthode de Newton-Raphson [2.17], qui consiste à exprimer l'énergie  $E$  autour du point initial  $\kappa=0$  par un développement en série de Taylor limité à l'ordre 2 :

$$E(\kappa) = E(0) + \sum_{r,s} \kappa_{rs} \left( \frac{\partial E}{\partial \kappa_{rs}} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{r,s,t,u} \kappa_{rs} \kappa_{tu} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \kappa_{rs} \partial \kappa_{tu}} \right)_0 = E(0) + G\kappa + \frac{1}{2} \kappa^+ H \kappa$$

$$(\text{III.10})$$

où  $G$  et  $H$  sont respectivement les matrices gradient (dérivée première) et hessienne (dérivée seconde) de l'énergie. Le minimum de  $E$  est alors donné par :

$$G + H\kappa = 0 \quad \text{ou} \quad \kappa = -H^{-1}G \quad (\text{III.11})$$

Il reste à exprimer le gradient et la hessienne en fonction des paramètres de rotation des orbitales. Pour cela, on calcule la variation de l'énergie et de la fonction d'onde en utilisant (III.6) :

$$\begin{aligned} \delta|0\rangle &= |0'\rangle - |0\rangle \\ &= (e^{\kappa} - 1)|0\rangle \\ &= \left( \kappa + \frac{1}{2}\kappa^2 + \dots \right) |0\rangle \\ &= \sum_{r,s} \kappa_{rs} E_{sr} |0\rangle + \frac{1}{2} \sum_{r,s,t,u} \kappa_{rs} \kappa_{tu} E_{sr} E_{ut} |0\rangle + \dots \end{aligned} \quad (\text{III.12})$$

$$\begin{aligned} \delta E &= \delta \langle 0|H|0\rangle \\ &= 2 \langle 0'|H|0\rangle \\ &= 2 \sum_{r,s} \kappa_{rs} \langle 0|E_{rs} H|0\rangle + \sum_{r,s,t,u} \kappa_{rs} \kappa_{tu} \langle 0|E_{rs} H E_{ut} + E_{rs} E_{tu} H|0\rangle + \dots \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

d'où l'on déduit les expressions des dérivées de l'énergie :

$$\left( \frac{\partial E}{\partial \kappa_{rs}} \right)_0 = \langle 0| [E_{rs}^-, H] |0\rangle \quad \text{avec} \quad E_{rs}^- = E_{rs} - E_{sr} \quad (\text{III.14a})$$

$$\left( \frac{\partial^2 E}{\partial \kappa_{rs} \partial \kappa_{tu}} \right)_0 = \langle 0 | [E_{rs}, [E_{tu}, H]] | 0 \rangle \quad (\text{III.14b})$$

La dernière étape consiste à exprimer l'équation (III.14) en fonction des intégrales mono et bi-électroniques qui sont les éléments de base des calculs pratiqués. Pour cela, on utilise l'expression de l'hamiltonien H et de l'énergie correspondante  $E = \langle 0 | H | 0 \rangle$  en fonction des générateurs du groupe unitaire [2.17] :

$$H = \sum_{r,s} h_{rs}^c E_{rs} + \frac{1}{2} \sum_{r,s,t,u} (rs|tu) (E_{rs} E_{tu} - \delta_{st} E_{ru}) \quad (\text{III.15a})$$

$$E = \sum_{r,s} h_{rs}^c \gamma_{rs} + \sum_{r,s,t,u} \Gamma_{rs,tu} (rs|tu) \quad (\text{III.15b})$$

où  $(rs|tu)$  désigne l'intégrale bi-électronique lorsque l'on considère les parties spatiales des spin-orbitales et  $\gamma$  et  $\Gamma$  sont les matrices densités réduites indépendantes de spin du premier et du second ordre :

$$\gamma_{rs} = \langle 0 | E_{rs} | 0 \rangle \quad \Gamma_{rs,tu} = \frac{1}{2} \langle 0 | E_{rs} E_{tu} - \delta_{st} E_{ru} | 0 \rangle \quad (\text{III.16})$$

telles que  $\gamma_{rs} = \gamma_{sr}$  et  $\Gamma_{rs,tu} = \Gamma_{sr,tu} = \Gamma_{tu,rs}$

En insérant (III.15a) dans (III.14) et en utilisant la définition (III.16) et la relation de commutation (III.8), on aboutit aux relations suivantes :

$$\left( \frac{\partial E}{\partial \kappa_{rs}} \right)_0 = 2 [F_{rs} - F_{sr}] \quad (\text{III.17a})$$

où  $F_{rs} = \sum_t h_{st}^c \gamma_{rt} + 2 \sum_{t,u,v} \Gamma_{rt,uv} (st|uv)$  est un opérateur de Fock généralisé [2.20]

$$\left( \frac{\partial^2 E}{\partial \kappa_{rs} \partial \kappa_{tu}} \right)_0 = w_{rstu} - w_{srtu} - w_{rsut} - w_{srut} \quad (\text{III.17b})$$

$$\text{avec } w_{rstu} = 2h_{su}^c \gamma_{rt} + 4 \sum_{v,y} [\Gamma_{tr,vy} (su|vy) + (\Gamma_{ty,vr} + \Gamma_{ty,rvr})(sv|uy)] + \delta_{sr} (F_{ru} + F_{ur}) \quad (\text{III.17c})$$

$$\text{Remarquons que } \left( \frac{\partial E}{\partial \kappa_{rs}} \right)_0 = 0 \Leftrightarrow \langle 0 | (a_r^+ a_s - a_s^+ a_r) | 0 \rangle = 0 \quad (\text{III.18})$$

ce qui signifie qu'il existe une certaine combinaison linéaire de mono-excitations par rapport aux déterminants contenus dans  $|0\rangle$  qui a une interaction nulle avec cette même fonction  $|0\rangle$ . C'est le théorème de Brillouin généralisé, encore appelé théorème de Brillouin-Lévy-Berthier [2.21], qui est à la base d'une autre méthode MCSCF appelée Super CI [2.22]. Les deux approches (Newton-Raphson et Super CI) sont en fait étroitement apparentées, même si la Super-CI fait apparaître la dérivée d'ordre 3 [2.23].

Un calcul typique MCSCF-Newton-Raphson se déroule donc de la façon suivante :

- 1. Spécifier les configurations à inclure dans la fonction d'onde MCSCF (III.1).
- 2. Obtenir la fonction d'onde initiale (construite par exemple à partir d'OM SCF) en résolvant l'équation séculaire correspondante. Lorsque la taille de la matrice est importante, on utilise diverses méthodes telles que l'IC directe [2.24] ou la méthode itérative de Davidson [2.25]. Les configurations sont générées grâce au formalisme GUGA (Graphical Unitary Group Approach) de Paldus et Shavitt [2.26].
  - 3. Calculer les matrices densités  $\gamma$  et  $\Gamma$  par l'intermédiaire de l'équation (III.16).
  - 4. En déduire les matrices gradient  $G$  et hessienne  $H$  grâce aux relations (III.17). Tant que le gradient n'est pas nul, on applique la méthode de Newton-Raphson en calculant la matrice de rotation des orbitales  $\kappa = -H^{-1}G$ . On retourne alors à l'étape 3 où l'on recalcule les nouvelles matrices densités.
  - 5. Lorsque  $G=0$ , l'optimisation des orbitales a convergé car on se trouve sur un minimum de l'énergie. Il ne reste plus qu'à effectuer une dernière diagonalisation de la matrice d'IC avec ces OM optimisées pour obtenir la fonction d'onde et l'énergie MCSCF.

Le calcul convergera rapidement s'il a démarré près du minimum cherché. Le temps de calcul peut être réduit si l'on évite de recalculer et d'inverser la hessienne (dont l'expression (III.17b) est particulièrement complexe) à chaque itération. On peut en effet se contenter de la calculer au premier cycle ou d'en utiliser une approximation plus ou moins bonne. Toutefois, il peut arriver que la hessienne ne soit pas définie positive, c'est-à-dire qu'une ou plusieurs valeurs propres de  $H$  soient négatives, ce qui peut faire diverger le calcul. De même, si l'on se trouve au voisinage d'un point d'inflexion de la surface d'énergie, certaines dérivées secondes peuvent être très petites, ce qui entraîne des variations de  $\kappa$  trop grandes par l'intermédiaire de (III.11) [2.27]. Enfin, lorsque la taille de la fonction d'IC augmente, c'est le temps requis par la diagonalisation de la matrice correspondante qui devient prépondérant, d'autant plus que les méthodes utilisées sont elles aussi itératives.

Outre ces questions de divergence et de lenteur de convergence, des difficultés supplémentaires apparaissent lorsqu'il s'agit de déterminer les configurations à inclure dans la fonction (III.1), surtout si celle-ci contient plusieurs milliers de termes. Une solution possible à ce problème est fournie par la méthode CASSCF.

### 3) La méthode CASSCF

La méthode CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field) a été introduite sous ce nom par Roos et Siegbahn [2.17,2.28] et simultanément par Ruedenberg [2.29] sous le nom de FORS (Fully Optimized Reaction Space) à la fin des années 70. Toutefois, c'est la terminologie "CASSCF" qui s'est imposée, c'est pourquoi nous préférons l'utiliser.

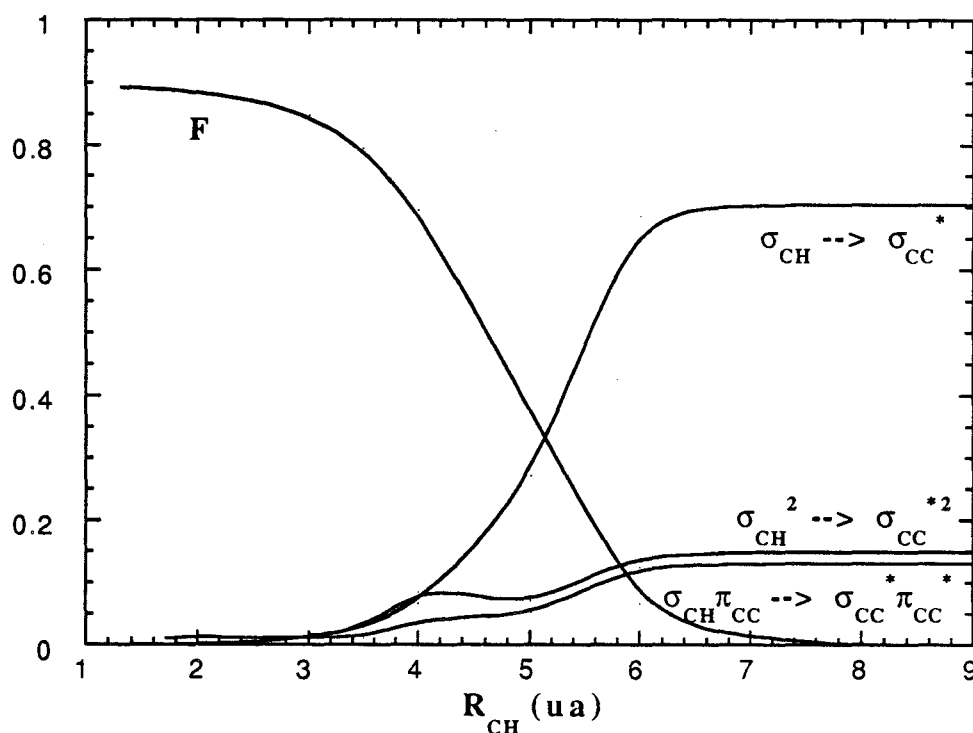


Figure III.1. Evolution du poids des configurations principales lors de la dissociation de  $C_2H$  en  $C_2 + H$  (niveau CASSCF). F représente la configuration fondamentale donnée dans l'équation (III.19).

Le problème du choix de la fonction d'onde MCSCF se pose avec une acuité particulière lorsque, au lieu de se limiter à l'état fondamental d'une molécule stable au voisinage de sa géométrie d'équilibre, on s'intéresse à des réactions chimiques. Le déterminant SCF ne constitue plus alors une représentation adéquate, car le processus chimique se traduit bien souvent non seulement par une déformation spatiale des OM, mais aussi par des changements dans les nombres d'occupation, une orbitale initialement virtuelle pouvant éventuellement devenir doublement occupée et vice-versa. En fait, il est parfois difficile de connaître par avance les configurations qui domineront la fonction d'onde en différents points du chemin de réaction. Si l'on prend par exemple le cas où les réactifs et les produits sont bien décrits par une fonction d'onde SCF, il est tentant de choisir une fonction MCSCF à deux déterminants pour modéliser la réaction. Une telle simplification se révélera fréquemment insuffisante, car de nombreuses autres configurations peuvent avoir un poids non négligeable dans la région intermédiaire entre

les produits initiaux et finals, essentielle pour le calcul des barrières de réaction notamment. C'est ce qu'illustrent les figures III.1 et III.2, tirées de notre propre étude de la dissociation de  $C_2H$  (voir aussi chapitre 4).

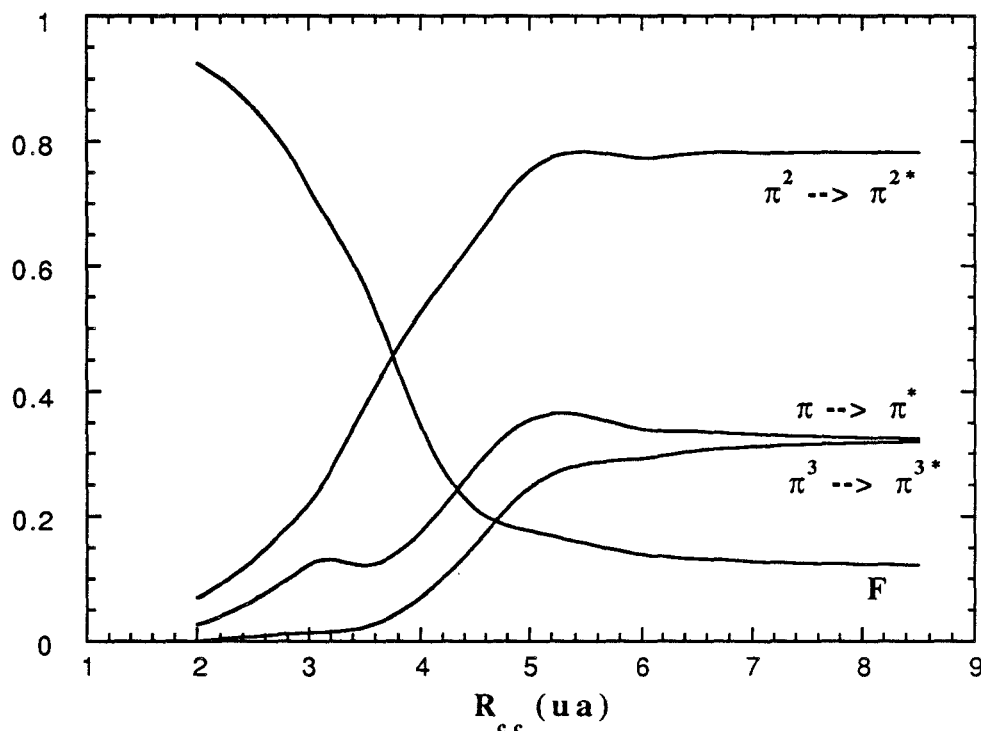


Figure III.2. Evolution du poids des configurations principales lors de la dissociation de  $C_2H$  en  $C + CH$  (niveau CASSCF). F représente la configuration fondamentale donnée dans l'équation (III.19).

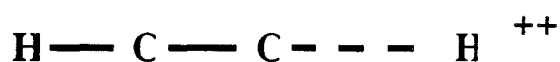
Réciproquement, puisque l'IC totale est en pratique hors de portée, il est aussi crucial de savoir quelles sont les configurations de la fonction d'onde exacte qui peuvent être négligées, de telle sorte que la surface d'énergie potentielle calculée soit, autant que possible, parallèle à la surface exacte. On retrouve en fait le problème de la size-consistency, mais exprimé d'une manière différente. Là encore, cette condition est particulièrement importante dans la zone intermédiaire de réaction.

Par exemple, dans le cas de l'étude de la fragmentation du dication acétylène (voir chapitre 5), on cherche à comparer les seuils d'apparition énergétiques d'un grand nombre de processus différents, tels que :

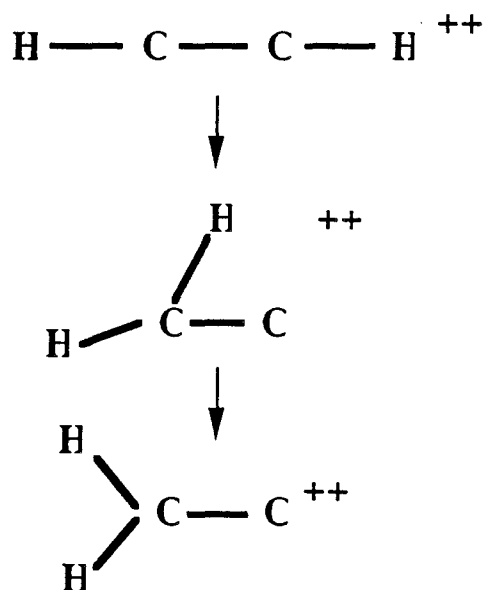
- Dissociation en  $CH^+ + CH^+$  : rupture des liaisons  $\sigma_{CC}$  et  $\pi_{CC}$ , 4 électrons dans 3 OM.



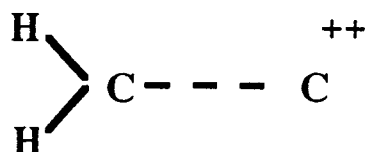
•Dissociation en  $C_2H^+ + H^+$  : rupture de la liaison  $\sigma_{CH}$ , 2 électrons dans 1 OM.



•Isomérisation acétylène-vinylidène : 3 électrons dans 2 OM.



•Dissociation en  $CH_2^+ + C^+$  : rupture des liaisons  $\sigma_{CC}$  et  $\pi_{CC}$ , 4 électrons dans 3 OM.



Si l'on fait un calcul MCSCF pour chacun de ces composés, les tailles des matrices d'IC seront différentes et il sera difficile de faire des comparaisons. En particulier, pour la réaction d'isomérisation, il importe de rester sur la même surface d'énergie potentielle pour les 3 points étudiés.

La définition de l'espace actif, ou espace de réaction, permet de satisfaire la plupart de ces conditions. Elle est basée sur le constat de la prédominance des bases minimales dans les fonctions d'onde les plus précises, même si, bien entendu, le calcul pratique requiert des bases étendues pour obtenir des résultats quantitatifs. Le concept d'espace actif repose alors sur la conjecture fondamentale suivant [2.29] :

**Dans la molécule, le nombre d'orbitales moléculaires génératrices des configurations dominantes est au plus égal au nombre d'orbitales atomiques en base minimale.**

Le type d'espace actif le plus général est l'espace de valence, où les orbitales décrivant les couches internes des atomes (1s pour les atomes légers) restent doublement occupées dans toutes les configurations. On dit qu'elles sont inactives. Les orbitales actives sont constituées par l'ensemble des OM liantes (en général  $\sigma$  et  $\pi$ ) et des OM anti-liantes correspondantes ( $\sigma^*$  et  $\pi^*$ ) nécessaires à la description des liaisons de la molécule étudiée, auxquelles on ajoute éventuellement les paires libres. L'espace actif est alors constitué par toutes les configurations possibles obtenues en répartissant les électrons de valence dans les orbitales restantes, en tenant compte des symétries spatiale et de spin. La fonction d'onde d'IC ainsi construite correspond donc à une IC totale dans l'espace des orbitales actives et est isomorphe à l'IC totale dans la base d'OM complète. On peut aussi remarquer que par construction, l'espace actif permet de tenir compte de manière complète et rigoureuse de l'énergie de corrélation non-dynamique nécessaire à la description des phénomènes chimiques (voir section II de ce chapitre). La méthode CASSCF est en fait la meilleure méthode de calcul de cette partie de la corrélation.

Si l'on prend par exemple notre propre étude de la dissociation du radical éthyne  $C_2H$  (voir chapitre 4) en  $C_2 + H$ , le déterminant fondamental à la géométrie d'équilibre est donné par:

$$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 \pi_x^2 1\pi_y^2 5\sigma^2 \quad (\text{III.19})$$

où les orbitales  $1\sigma$  et  $2\sigma$  sont en fait les couches 1s des atomes de carbone,  $3\sigma$  et  $1\pi$  représentent les trois liaisons C-C,  $4\sigma$  l'électron unique situé sur l'atome de carbone terminal et  $5\sigma$  la liaison C-H. En excluant les deux premières OM, l'espace actif s'obtient en construisant les orbitales anti-liantes des liaisons C-C et C-H (la paire libre  $4\sigma$  ne génère pas d'autre orbitale), que l'on note  $\sigma_{CC}^*$ ,  $\pi_{CC}^*$ ,  $\sigma_{CH}^*$ . Outre les deux orbitales inactives doublement occupées 1s, l'espace actif complet s'obtient en répartissant les 10 électrons restants dans les 9 orbitales ainsi obtenues.

D'une manière similaire, on peut construire l'espace actif correspondant au dication acétylène : les 8 électrons actifs se répartissent dans 10 OM, constituées (en géométrie linéaire) des trois liaisons C-C ( $\sigma_{CC}$  et  $\pi_{CC}$ ), des deux liaisons  $\sigma_{CH}$  et de leurs OM anti-liantes respectives. L'avantage est que même si ces OM peuvent se déformer au cours des phénomènes étudiés, la matrice d'IC comprend toujours 8 électrons dans 10 OM et on reste sur la même surface d'énergie potentielle.

L'utilisation la plus courante de la notion d'espace actif consiste à l'utiliser comme fonction d'IC d'un calcul MCSCF. Les OM obtenues sont optimisées de manière à tenir compte de l'énergie de corrélation non-dynamique et servent de point de départ à un nouveau calcul d'IC pour traiter la corrélation dynamique. La fonction d'onde CASSCF possède en plus plusieurs propriétés avantageuses, car du fait de sa nature d'IC totale, elle est size-consistent et elle est invariante sous l'effet d'une transformation unitaire dans l'espace actif. Il est par exemple possible, à la fin de l'optimisation MCSCF, de diagonaliser la matrice densité  $\gamma$  de



manière à obtenir des orbitales naturelles MCSCF. Le principal inconvénient réside dans l'explosion, quand le nombre d'orbitales actives augmente, de la taille de la fonction d'onde qui est donnée par :

$$N_{\text{CAS}} = \frac{2S + 1}{N + 1} \begin{pmatrix} N + 1 \\ \frac{1}{2}n - S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N + 1 \\ \frac{1}{2}n + S + 1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.20})$$

où  $N$  est le nombre d'orbitales actives,  $n$  le nombre d'électrons actifs et  $S$  le spin total. Il est possible de réduire cette taille en augmentant le nombre d'orbitales inactives (par exemple on pourrait éventuellement "geler" la liaison C-H de  $\text{C}_2\text{H}$  qui n'est pas beaucoup modifiée quand on s'intéresse à la rupture de la liaison C-C). On a aussi proposé d'imposer la conservation du nombre d'électrons dans une symétrie donnée [2.30].

Enfin, la fonction d'onde CASSCF permet d'introduire certaines simplifications dans les formules générales MCSCF décrites au paragraphe 2 [2.17]. Par exemple, tous les éléments des matrices  $\gamma$  et  $\Gamma$  impliquant les orbitales virtuelles non incluses dans l'espace actif sont nulles. Des relations permettent de réduire sensiblement le nombre d'éléments de matrice à calculer et à stocker. Le calcul du gradient et de la hessienne est aussi facilité.

La méthode CASSCF a constitué la première étape de l'ensemble des calculs présentés dans cette thèse. Les OM obtenues ont ensuite été utilisées pour un calcul d'IC destiné à rendre compte de la corrélation dynamique. Ces calculs ont été effectués avec le programme CIPSI, basé sur la théorie de perturbation qui fait l'objet du chapitre suivant.

## BIBLIOGRAPHIE

- [2.1] A. Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, chap. 4, McGraw-Hill (1989).
- [2.2] L. Brillouin, *Actualités Sci. et Ind.*, n°159, Hermann (1934).
- [2.3] C.W. Bauschlicher Jr et P.R. Taylor, *J. Chem. Phys.*, 85, 2779 (1986).
- [2.4] J.P. Malrieu et D. Maynau, *J. Chim. Phys.*, 75, 31 (1978).
- [2.5] S.R. Langhoff et E.R. Davidson, *Int. J. Quant. Chem.*, 8, 61 (1974).
- [2.6] P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.*, 97, 1474 (1955).
- [2.7] C.F. Bender et E.R. Davidson, *J. Phys. Chem.*, 70, 2675 (1966).
- [2.8] E. Spiegelmann, J.P. Malrieu, D. Maynau et J.P. Zurrú, *J. Chim. Phys.*, 83, 69 (1986).
- [2.9] P. Karafiloglou et J.P. Malrieu, *Chem. Phys.*, 104, 383 (1986).
- [2.10] G. Chambaud, M. Gérard-Aïn, E. Kassab, B. Lévy et P. Pernot, *Chem. Phys.*, 90, 271 (1984).
- [2.11] F. Illas, M. Merchan, M. Pelissier et J.P. Malrieu, *Chem. Phys.*, 107, 361 (1986).
- [2.12] R. Shepard, *Adv. Chem. Phys.*, 69, 63 (1987).
- [2.13] D.R. Hartree, W. Hartree et B. Swirler, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, A238, 229 (1939)
- [2.14] G. Das et A.C. Wahl, *J. Chem. Phys.*, 44, 87 (1966).
- [2.15] référence [2.1] chap. 2.4.
- [2.16] E. Dalgaard et P. Jorgensen, *J. Chem. Phys.*, 69, 3833 (1978); D.L. Yeager et P. Jorgensen, *J. Chem. Phys.*, 71, 755 (1979); E. Dalgaard, *Chem. Phys. Lett.*, 65, 5593

(1979).

[2.17] P.E.M. Siegbahn, J. Almlöf, A. Heiberg et B.O. Roos, *J. Chem. Phys.*, 74, 2384 (1981).

[2.18] B. Lévy, *Int. J. Quant. Chem.*, 4, 297 (1970); B. Lévy, *Chem. Phys. Lett.*, 4, 17, (1969); L.G.J. Douady, Y. Elinger, R. Subra et B. Lévy, *J. Chem. Phys.*, 72, 1452 (1980).

[2.19] M. Moshinsky, *Group Theory and the Many-body Problem*, Gordon and Breach, New York, 1968.

[2.20] J. Hinze, *J. Chem. Phys.*, 59, 6424 (1973).

[2.21] B. Lévy et G. Berthier, *Int. J. Quant. Chem.*, 2, 307 (1968).

[2.22] B.O. Roos, P. Taylor et P.E.M. Siegbahn, *Chem. Phys.*, 48, 157 (1980).

[2.23] P.E.M. Siegbahn, A. Heiberg B.O. Roos et B. Lévy, *Phys. Scr.*, 21, 323 (1980).

[2.24] P.E.M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.*, 70, 5391 (1979); P.E.M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.*, 72, 1647 (1979).

[2.25] I. Shavitt, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, S11, 131 (1977); S12, 5 (1978).

[2.26] E.R. Davidson, *J. Comp. Phys.*, 17, 87 (1975).

[2.27] H.-J. Werner et W. Meyer, *J. Chem. Phys.*, 73, 2342 (1980).

[2.28] B.O. Roos, P.R. Taylor et P.E.M. Siegbahn, *Chem. Phys.*, 48, 157 (1980).

[2.29] K. Ruedenberg, M.W. Schmidt, M.M. Gilbert et S.T. Elbert, *Chem. Phys.*, 71, 41 (1982); K. Ruedenberg, M.W. Schmidt et M.M. Gilbert, *Chem. Phys.*, 71, 51 (1982); K. Ruedenberg, M.W. Schmidt, M.M. Gilbert et S.T. Elbert, *Chem. Phys.*, 71, 65 (1982).

[2.30] B.O. Roos, *Adv. Chem. Phys.*, 69, 399 (1987).

# CHAPITRE 3

## LA THEORIE DE PERTURBATION

# LA THEORIE DE PERTURBATION

L'interaction de configurations dans sa version IC totale telle qu'elle a été décrite au chapitre précédent est la seule technique connue satisfaisant aux critères que Pople [3.1] a défini comme nécessaires à l'obtention d'une "chimie quantique théorique", critères qui sont au nombre de trois : (a) size-consistency, (b) propriété variationnelle et (c) invariance sous l'effet d'une transformation des OM. Ainsi qu'on l'a vu, l'IC totale n'est malheureusement pas applicable en pratique. De plus, la méthode qui vient la première à l'esprit, à savoir l'IC tronquée, n'est pas size-consistent. Les développements théoriques ont abouti le plus souvent à des méthodes satisfaisant les critères (a) et (c) au détriment de (b), c'est-à-dire que l'énergie obtenue n'est plus une valeur supérieure de l'énergie exacte. Ceci se justifie par le fait que la size-consistency est une propriété nécessaire pour espérer rendre compte correctement des réactions chimiques. Parmi ces méthodes size-consistent, citons les théories de paires [3.2-3.4] et la technique "Coupled Cluster" [3.5,3.6]. Une autre possibilité consiste à employer la théorie de perturbation, qui constitue l'objet de ce chapitre.

## I. PRINCIPE DU CALCUL DE PERTURBATION

On a déjà signalé que le déterminant Hartree-Fock constitue fréquemment une bonne approximation de la fonction d'onde exacte. Cela signifie que les coefficients autres que  $c_0$  dans la fonction d'IC sont petits. De même, l'énergie de corrélation est une fraction très faible de l'énergie totale HF. D'où l'idée, suggérée dès 1934 [3.7], de traiter ces termes comme des corrections calculées par la méthode des perturbations. Nous commençons par un rappel de la théorie de perturbation de Rayleigh-Schrödinger, ce qui permettra d'introduire les notations utilisées dans la suite.

### 1) Théorie de perturbation de Rayleigh-Schrödinger

On cherche à connaître les valeurs propres et les fonctions propres d'un hamiltonien  $H$  :

$$H |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle \quad \text{tel que} \quad H = H_0 + V \quad (\text{I.1})$$

où  $H_0$  est l'hamiltonien d'ordre zéro dont les solutions sont supposées connues et non-dégénérées pour simplifier :

$$H_0 |\Phi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Phi_i^{(0)}\rangle \quad (I.2)$$

et  $V$  est un opérateur de perturbation. On suppose que  $V$  est suffisamment "petit" de telle sorte que les solutions de  $H$  soient proches de  $H_0$  à de faibles corrections près. Afin d'évaluer ces corrections, on pose :

$$H = H_0 + \lambda V \quad (I.3)$$

où  $\lambda$  est un paramètre scalaire que l'on fera tendre vers 1. Après un calcul simple, on aboutit à l'expression générale de la correction d'ordre  $\alpha$  en énergie :

$$E_i^{(\alpha)} = \langle \Phi_i^{(0)} | V | \Phi_i^{(\alpha-1)} \rangle \quad (I.4)$$

Les corrections à la fonction d'onde sont développées sur la base des états propres de  $H_0$  :

$$|\Phi_i^{(\alpha)}\rangle = \sum_j c_j^{(\alpha)}(i) |\Phi_j^{(0)}\rangle \text{ avec } c_j^{(\alpha)}(i) = \langle \Phi_j^{(0)} | \Phi_i^{(\alpha)} \rangle \text{ et } c_j^{(0)}(i) = \delta_{ij} \quad (I.5)$$

En particulier, la correction d'ordre un à la fonction d'onde permet de retrouver facilement l'expression de la correction d'ordre deux à l'énergie dont on se servira souvent par la suite :

$$c_j^{(1)}(i) = \frac{\langle \Phi_j^{(0)} | V | \Phi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

$$\Rightarrow |\Phi_i^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq i} \frac{\langle \Phi_j^{(0)} | V | \Phi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (I.6)$$

$$\Rightarrow E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{|\langle \Phi_j^{(0)} | V | \Phi_i^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (I.7)$$

## 2) Théorie de perturbation de Møller-Plesset (MPPT)

Le choix de  $H_0$  (souvent appelé partition de l'hamiltonien) est crucial en théorie de perturbation : plus  $H_0$  est proche de  $H$ , plus la série de perturbation convergera rapidement. En physique moléculaire, le choix le plus courant est la partition de Møller-Plesset (MP) [3.7] où

l'hamiltonien non perturbé est l'hamiltonien de Hartree-Fock :

$$H_0 = \sum_i F(i) = \sum_i [h^c(i) + v^{HF}(i)] \quad (I.8)$$

$$V = H - H_0 = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v^{HF}(i) \quad (I.9)$$

Dans cette partition, on voit que les corrections de perturbation sont dues uniquement aux effets de corrélation strictement parlant.

La fonction d'onde d'ordre zéro est donc le déterminant HF  $|\Phi_0\rangle$  et l'énergie d'ordre zéro vaut :

$$E^{(0)} = \sum_a \epsilon_a \quad (I.10)$$

Pour la correction d'ordre un,

$$E^{(1)} = \langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || lab \rangle \quad (I.11)$$

L'énergie totale vaut donc au premier ordre :

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_a \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || lab \rangle = E^{HF} \quad (I.12)$$

Ainsi, la correction d'ordre un est déjà incluse dans l'énergie Hartree-Fock. Pour la correction d'ordre deux, les seuls déterminants qui peuvent interagir avec  $|\Phi_0\rangle$  sont, dans le cas d'un système à couches fermées, d'après le théorème de Brillouin, les di-excitations :

$$E^{(2)} = \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \frac{|\langle \Phi_0 | V | \Phi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{E_{ab}^{rs} - E^{HF}} = \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \frac{|\langle \Phi_0 | \sum_{i<j} r_{ij}^{-1} | \Phi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} = \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \frac{|\langle ab || lrs \rangle|^2}{D_{abrs}}$$

$$\text{où } D_{abrs} = \epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s \quad (I.13)$$

Il existe un autre choix possible pour  $H_0$ , la partition Epstein-Nesbet [3.8-3.10] où l'on inclut dans l'énergie d'ordre zéro les termes diagonaux de la partition Møller-Plesset, la perturbation étant constituée par les termes non-diagonaux de la perturbation qui restent inchangés :

$$E_i^{(0)}(EN) = E_i^{(0)}(MP) + \langle \Phi_i^{(0)} | V | \Phi_i^{(0)} \rangle \quad (I.14)$$

La MPPT est une technique très utilisée pour améliorer la description Hartree-Fock en additionnant les corrections calculées ordre par ordre (calculs MP2 [3.11], MP3 [3.12], MP4 [3.13], MP5 [3.14], MP6 [3.15]). Elle présente cependant certains inconvénients :

- À l'inverse des méthodes d'IC variationnelles qui fournissent une valeur supérieure à l'énergie, la correction d'ordre  $\alpha$  peut être de signe quelconque, ce qui entraîne que l'énergie de corrélation peut être alternativement sous-estimée ou surestimée en fonction de  $\alpha$ .

- La convergence de la série de perturbation peut être très lente, ce qui oblige à pousser les calculs jusqu'à un ordre élevé. Or, le nombre de termes  $p$  intervenant dans l'expression de la correction d'énergie pour un ordre  $\alpha$  donné vaut [3.15] :

$$p = \frac{(2\alpha - 2)!}{\alpha!(\alpha - 1)!} \quad (I.15)$$

⇒	$\alpha$	1	2	3	4	5	6	...
	$p$	1	1	2	5	14	42	...

Ainsi, rien qu'à l'ordre six, l'énergie MP est donnée par une somme constituée d'un terme principal et de 41 termes dits de renormalisation! Pour traiter ce genre de questions, un formalisme appelé "Many Body Perturbation Theory" (MBPT) a été mis au point, basé sur l'utilisation des diagrammes de Feynman. Quelques éléments de cette théorie sont indiqués dans l'annexe A.

## II. L'ALGORITHME CIPSI

La théorie MP exposée dans la section I.2 ne s'applique qu'à l'état fondamental de molécules correctement représentées par un seul déterminant de Slater. Lorsque ce n'est pas le cas ou lorsque l'on s'intéresse aux états excités, il est possible d'appliquer la théorie de perturbation à une fonction d'onde constituée de plusieurs déterminants. C'est le principe des IC multi-référentielles sur lequel est basé l'algorithme CIPSI<sup>1</sup> [3.16] développé au Laboratoire de Physique Quantique de Toulouse<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup> Configuration Interaction by Perturbation with multi-configurational zeroth-order wavefunction Selected Iteratively.

<sup>2</sup> Il existe bien sûr des méthodes multi-référentielles qui n'utilisent pas la théorie de perturbation, telles que la MR-SDCI (SDCI appliqué aux quelques déterminants les plus importants [3.17]) ou la MRDCI de Buenker et Peyerhimoff [3.18].



## 1) Principe de CIPSI

L'idée de base de CIPSI est très simple : on traite variationnellement les interactions entre déterminants les plus grandes et on tient compte des plus faibles par perturbation au second ordre. Pour cela, on considère une fonction d'onde d'ordre zéro  $|\Phi_m^0\rangle$  pour un état  $m$  construite comme une combinaison linéaire de déterminants appartenant à un espace  $S$  de dimension  $ncf$  :

$$|\Phi_m^0\rangle = \sum_{K \in S} c_m^K |K\rangle \quad (\text{II.1})$$

Soit  $P_S$  le projecteur sur  $S$  :

$$P_S = \sum_{K \in S} |K\rangle \langle K| \quad (\text{II.2})$$

On diagonalise  $H$  dans l'espace  $S$  :

$$P_S H P_S |\Phi_m^0\rangle = E_m |\Phi_m^0\rangle \quad (\text{II.3})$$

On obtient  $ncf$  fonctions d'ordre zéro de la forme (II.1) que l'on va perturber au second ordre en énergie. L'hamiltonien d'ordre zéro s'écrit :

$$H_0 = \sum_{m=1}^{ncf} E_m^0 |\Phi_m^0\rangle \langle \Phi_m^0| + \sum_{I \notin S} E_I^0 |I\rangle \langle I| \quad (\text{III.4})$$

L'hamiltonien de perturbation est la différence entre l'hamiltonien exact et  $H_0$  :  $V = H - H_0$ . La contribution en énergie au second ordre vaut :

$$E_m^{(2)} = \sum_{I \notin S} \frac{|\langle I| V |\Phi_m^0\rangle|^2}{E_m^0 - E_I^0} \quad (\text{II.5})$$

La contribution au premier ordre à la fonction d'onde est donnée par :

$$|\psi_m^{(1)}\rangle = \sum_{I \notin S} \frac{\langle I| V |\Phi_m^0\rangle}{E_m^0 - E_I^0} |I\rangle \quad (\text{II.6})$$

Les déterminants  $|I\rangle$  n'appartiennent pas à  $S$ . On dit que  $S$  est l'espace générateur de l'espace de perturbation  $P$  :

$$\{P\} = \{ |I\rangle \mid |I\rangle \notin S, \langle K | H | I \rangle \neq 0, |K\rangle \in S \} \quad (II.7)$$

L'espace P contient donc tous les déterminants mono et di-excités par rapport à ceux inclus dans l'espace S. Comme S peut contenir dès le départ des déterminants excités par rapport au déterminant HF (ce qui est nécessaire pour décrire les états excités), on peut avoir à traiter des tri, quadri, penta, hexa-excitations (le programme est limité à cet ordre d'excitation). On a :

$$\langle I | H | \Phi_m^0 \rangle = \sum_{K \in S} c_m^K \langle I | H | K \rangle \quad (II.8)$$

Il existe plusieurs possibilités quant au choix de la partition de l'hamiltonien, qui conditionne les expressions des énergies  $E_I^0$  et  $E_m^0$  qui apparaissent au dénominateur des équations (II.5) et (II.6) :

• la partition Epstein-Nesbet Valeur Propre (ENVP)

$$E_m^0 = E_m \text{ variationnelle et } E_I^0 = \langle I | H | I \rangle \quad (II.9)$$

où H est l'hamiltonien exact et  $E_m$  est la valeur propre de l'hamiltonien total à l'intérieur de l'espace S (cf. équation II.3).

• la partition Epstein-Nesbet Barycentrique (ENB)

$$E_m^0 = \sum_{K \in S} c_m^K^2 \langle K | H | K \rangle \text{ et } E_I^0 = \langle I | H | I \rangle \quad (II.10)$$

• la partition Møller-Plesset Barycentrique (MPB)

$$E_m^0 = \sum_{K \in S} c_m^K^2 \langle K | F | K \rangle \text{ et } E_I^0 = \langle I | F | I \rangle \quad (II.11)$$

où F est l'hamiltonien de Fock.

En ce qui concerne l'énergie  $E_I^0$ , la partition MP présente l'avantage d'être size-consistent lorsque l'espace S ne contient qu'un seul déterminant de référence (théorème Linked-Cluster, voir annexe A). Dans le cas d'un espace S multi-référentiel, la N-dépendance de CIPSI a été étudiée analytiquement [3.19] et plus récemment numériquement [3.20] par Malrieu et coll.. En considérant toujours le modèle de N paires d'électrons sans interaction, il a été démontré que :

$$E^{(2)} = - (N-1) \frac{2}{3} \frac{K^2}{\Delta E} \quad (II.12)$$

c'est-à-dire que la correction de second ordre donne bien une dépendance linéaire en  $N$ , mais que l'on perd jusqu'à un tiers de l'énergie de corrélation. Toutefois, de récents calculs-tests [3.20] sur un ensemble de 7 molécules  $H_2$  et 7 atomes de Néon sans interaction ont montré que le comportement de CIPSI était meilleur que ne le laissait prévoir ce résultat théorique. La partition EN, quant à elle, ne vérifie pas le théorème Linked-Cluster, mais la size-consistency est à peu près correcte lorsque les orbitales moléculaires utilisées sont localisées [3.21].

En ce qui concerne le choix de  $E_m^0$ , on a pu montrer [3.16] que le choix barycentrique est beaucoup mieux adapté au calcul des énergies de transition. Pour toutes ces raisons, les calculs d'IC présentés dans cette thèse ont utilisé la partition MPB.

## 2) Propriétés de CIPSI

Le programme CIPSI est lui aussi utilisé de manière itérative. Dans un premier temps, l'espace  $S$  contient les quelques déterminants les plus importants, choisis par des considérations physiques. On calcule la correction au second ordre en énergie (II.5) de tous les déterminants  $|I\rangle$  appartenant à  $P$ . Lorsque leur contribution d'ordre un à la fonction d'onde (II.6) est supérieure à un certain seuil  $\eta$  fixé, ces déterminants sont inclus dans l'espace  $S$  et on recommence le calcul en abaissant  $\eta$ . On améliore ainsi pas à pas la représentation de l'état. Le processus itératif est stoppé lorsque la norme de cette correction donnée par :

$$N = \langle \Phi_m^{(1)} | \Phi_m^{(1)} \rangle = \sum_{I \notin S} \left| \frac{\langle I | V | \Phi_m^0 \rangle}{E_m^0 - E_I^0} \right|^2 \quad (\text{II.13})$$

est jugée suffisamment faible (typiquement  $N < 10\%$ , une norme inférieure à 5% étant considérée comme très bonne). Une cause fréquente de mauvaise norme est l'apparition de "quasi-dégénérescences" qui peuvent apparaître lorsque  $E_m^0 \approx E_I^0$ . On remédie à ce problème en incluant le déterminant  $|I\rangle$  concerné dans l'espace  $S$ . On constate alors que lorsque la taille de l'espace  $S$  augmente, ces quasi-dégénérescences disparaissent.

Lorsque l'espace  $S$  est de petite dimension, il est possible de diagonaliser la matrice par une méthode traditionnelle (GIVENS). Pour des dimensions plus élevées, il est plus économique d'utiliser la méthode itérative de Davidson [3.22], même si celle-ci peut parfois poser des difficultés de convergence. Toutefois, le temps de calcul est principalement dominé par la perturbation due à l'espace  $P$  dont la taille dépend de la base utilisée. En effet, le nombre de déterminants engendrés dans  $P$  (sans tenir compte du spin) est proportionnel à  $n_{cf} \cdot n_{occ}^2 \cdot n_{virt}^2$ . Le tableau ci-dessous (d'après [3.23]) montre quelques exemples :

Dimension de la base d'OM	Nombre de déterminants dans S	Nombre de déterminants dans P
45	22	$7.3 \times 10^5$
	380	$10.5 \times 10^6$
61	145	$9.2 \times 10^6$
	408	$25.0 \times 10^6$
72	3	$7.0 \times 10^5$
	4	$1.0 \times 10^6$
93	3	$2.0 \times 10^6$
	4	$3.5 \times 10^6$

On constate qu'on ne peut atteindre des valeurs de  $n_{cf}$  très élevées ( $n_{cf}=500$ ). Lorsque  $n_{cf}$  est supérieur, on utilise la version diagrammatique de CIPSI. Cette variante, due à Cimiraglia et Persico [3.24], utilise la représentation diagrammatique de la théorie de perturbation (cf annexe A), ce qui permet de réduire le temps de calcul de CIPSI d'un facteur 4 à 10 suivant la taille de la base d'OM (les détails sont exposés dans [3.23]). Elle possède toutefois un défaut car il n'est pas possible de sélectionner les déterminants à inclure dans l'espace S à l'itération suivante. Dans la pratique, on utilise d'abord CIPSI pour obtenir la liste définitive des déterminants ( $n_{cf}=1000$ ) et le dernier calcul est effectué par la version diagrammatique.

Signalons qu'il existe une version à trois classes de CIPSI [3.25] : les déterminants les plus importants de P constituent une troisième classe M qui est traitée variationnellement en même temps que l'espace S. mais qui n'est pas traitée par perturbation. Ceci équivaut en fait à effectuer une IC tronquée de l'espace M, d'où la nécessité d'une correction de type Davidson pour restaurer la size-consistency.

Il est aussi possible d'améliorer la convergence d'un calcul CIPSI en utilisant des OM autres que celles résultant d'un calcul SCF. Les tests ont montré qu'il est possible d'utiliser plusieurs types d'OM :

- différentes versions d'orbitales naturelles approximatives (ON) (cf. chapitre 2) [3.26], ce qui ne nécessite qu'une transformation supplémentaire des orbitales.

- les OM sortant d'un calcul MCSCF ou CASSCF (cf. section III du chapitre 2) [3.27]. C'est la méthode qui a été adoptée pour effectuer les calculs présentés dans cette thèse: les OM sont obtenues par un calcul CASSCF qui permet de traiter la corrélation non-dynamique. On tient compte ensuite de la corrélation dynamique par un calcul CIPSI.

- Si l'on veut éviter un calcul MCSCF, il est possible de localiser les OM virtuelles de valence en utilisant les méthodes PAO (Polarized Atomic Orbitals) [3.28] ou celle des HAO (Hybridized Atomic Orbitals) [3.29].

Le programme CIPSI a aussi été comparé à des calculs Full CI pour une large gamme de molécules [3.30]. Dans tous les cas, on récupère de 95 à 99% de l'énergie de corrélation FCI. Par exemple sur l'hydride FH, avec une base (4s3p1d/2s1p) et en corrélant les 8 électrons de valence, on obtient les résultats suivants :

dimension de l'espace FCI:	13.10 <sup>6</sup>	déterminants
dimension de l'espace S:	100	déterminants
dimension de l'espace P:	10 <sup>5</sup>	déterminants

Sur les 100 000 déterminants de l'espace P, 20 000 permettent de récupérer 98.7% de l'énergie de corrélation FCI.

Enfin, une méthode basée sur la théorie de perturbation au second ordre et étroitement apparentée à CIPSI et à MRDCI a été développée par Harrison [3.31] et comparée à des calculs-tests FCI de Knowles et Handy [3.32] prenant en compte 200 millions de déterminants. Les résultats obtenus concordent à 0.1 kcal/mol alors que la technique de Harrison ne nécessite pas de place mémoire importante.

## BIBLIOGRAPHIE

- [3.1] J.A. Pople, R. Krishnan, H.B. Schlegel et J.S. Binkley, *Int. J. Quant. Chem.*, 14, 545 (1978).
- [3.2] O. Sinanoglu, *Adv. Chem. Phys.*, 6, 315 (1964).
- [3.3] R.K. Nesbet, *Adv. Chem. Phys.*, 9, 321 (1965); *Int. J. Quant. Chem.*, 4, 117 (1971); *Int. J. Quant. Chem.*, 31, 435 (1987).
- [3.4] R. Ahlrichs et P. Scharf, *Adv. Chem. Phys.*, 67, 501 (1987).
- [3.5] V. Kvasnicka, V. Laurinc et S. Biskupic, *Phys. Rep.*, 90, 159 (1982).
- [3.6] R. Bartlett, *J. Phys. Chem.*, 93, 1697 (1989).
- [3.7] C. Møller et M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46, 618 (1934).
- [3.8] P.S. Epstein, *Phys. Rev.*, 28, 695 (1926).
- [3.9] R.K. Nesbet, *Proc. Roy. Soc. London*, A230, 312, (322).
- [3.10] P. Claverie, S. Diner et J.P. Malrieu, *Int. J. Quant. Chem.*, 1, 751 (1967).
- [3.11] R.J. Bartlett et D.M. Silver, *Phys. Rev.*, A10, 1927 (1974); *Chem. Phys. Lett.*, 29, 199 (1974); *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, S8, 271 (1974); J.S. Binkley et J.A. Pople, *Int. J. Quant. Chem.*, 9, 229 (1975).
- [3.12] J.A. Pople, J.S. Binkley et R. Seeger, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, S10, 1 (1976).
- [3.13] R.J. Bartlett et I. Shavitt, *Chem. Phys. Lett.*, 50, 190 (1977); R.J. Bartlett et G.D. Purvis, *J. Chem. Phys.*, 68, 2114 (1978); R.J. Bartlett, H. Sekino et G.D. Purvis, *Chem. Phys. Lett.*, 98, 66 (1983); R. Krishnan et J.A. Pople, *Int. J. Quant. Chem.*, 14, 91 (1978); R. Krishnan, M.J. Frisch et J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 72, 4244 (1980).

- [3.14] S. Kucharski et R.J. Bartlett, *Adv. Quant. Chem.*, 18, 281 (1986); S. Kucharski, J. Noga et R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 90, 7282 (1989).
- [3.15] Z. He et D. Cremer, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, S25, 43 (1991).
- [3.16] B. Huron, J-P. Malrieu et P. Rancurel, *J. Chem. Phys.*, 58, 5745, 1973.
- [3.17] L.R. Kahn, P.J. Hay et I. Shavitt, *J. Chem. Phys.*, 61, 3530 (1974); M.R.A. Blomberg et P.E.M. Siegbahn, *Chem. Phys. Lett.*, 81, 4 (1981).
- [3.18] R.J. Buenker et S.D. Peyerhimoff, *Theoret. Chim. Acta*, 35, 33 (1974); 39, 217 (1975); *Mol. Phys.*, 35, 771 (1978).
- [3.19] J.P. Malrieu, *Theoret. Chim. Acta*, 62, 163 (1982).
- [3.20] J. Rubio, A. Povill, F. Illas et J.P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.*, 200, 559 (1992).
- [3.21] J.P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, 70, 4405 (1979).
- [3.22] E.R. Davidson, *J. Comp. Phys.*, 17, 87 (1975).
- [3.23] A. Ramirez Solis, thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse (1990).
- [3.24] R. Cimiraglia, *J. Chem. Phys.*, 83, 1746 (1985); R. Cimiraglia et M. Persico, *J. Comp. Chem.*, 8, 39 (1947).
- [3.25] S. Evangelisti, J.P. Daudey et J.P. Malrieu, *Chem. Phys.*, 75, 91 (1983).
- [3.26] F. Illas, J. Rubio et J.M. Ricart, *J. Chem. Phys.*, 89, 6376 (1988).
- [3.27] J. Rubio, J.J. Novoa et F. Illas, *Chem. Phys. Lett.*, 126, 98 (1986).
- [3.28] G. Chambaud, M. Gérard-Aïn, E. Kassab, B. Lévy et P. Pernot, *Chem. Phys.*, 90, 271 (1984).
- [3.29] F. Illas, M. Merchan, M. Pelissier et J.P. Malrieu, *Chem. Phys.*, 107, 361 (1986).
- [3.30] F. Illas, J. Rubio, J.M. Ricart et P.S. Bagus, *J. Chem. Phys.*, 95, 1877 (1991).

[3.31] R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 94, 5021 (1991).

[3.32] P.J. Knowles, *Chem. Phys. Lett.*, 155, 513 (1989); P.J. Knowles et N.C. Handy, *J. Chem. Phys.*, 91, 2396 (1989).



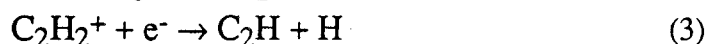
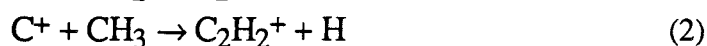
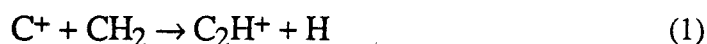
# CHAPITRE 4

## ETUDE DU RADICAL INTERSTELLAIRE $C_2H$

# ETUDE DU RADICAL INTERSTELLAIRE C<sub>2</sub>H

La découverte de molécules complexes (comprenant parfois plus de 10 atomes) dans l'espace interstellaire a constitué l'une des plus grandes surprises de l'astrophysique moderne. Elle a donné naissance à une nouvelle branche de l'astronomie dont l'objectif est d'étudier les mécanismes de formation et de destruction de ces molécules dans les nuages interstellaires de manière à rendre compte de leurs abondances respectives. Du fait des conditions particulières de pression, de température et de rayonnement qui règnent dans ces nuages, il est fréquent que les espèces détectées (ions, radicaux libres) soient instables sur terre. D'où la difficulté pour recueillir en laboratoire certaines données pourtant nécessaires à la modélisation du milieu interstellaire, telles que durées de vie, constantes de réactions et de transfert de charge, sections efficaces de photodissociation. Le seul moyen d'obtenir ces grandeurs est d'avoir recours aux calculs théoriques.

Le radical éthynyl C<sub>2</sub>H est l'un des composés de la famille des hydrocarbures les plus abondants. On pense qu'il se forme grâce au cycle de réactions suivant [W.D. Watson, Rev. Mod. Phys., 48, 513 (1976)] :



Sa destruction peut avoir lieu entre autres par les processus de photodissociation suivants :



On voit donc que C<sub>2</sub>H peut être une source de C<sub>2</sub> et de CH si le taux de photodissociation est élevé. La connaissance des sections efficaces des processus (4) et (5) est donc importante pour intégrer C<sub>2</sub>H dans le cycle des hydrocarbures. C'est la raison pour laquelle une étude *ab initio* a été entreprise, afin de fournir les surfaces d'énergies potentielles nécessaires. La méthode employée consiste en un calcul CASSCF avec un espace actif de valence suivie d'un calcul d'IC par CIPSI. Comme on le verra plus en détail, l'examen des résultats obtenus permet déjà de tirer d'importantes conclusions : C<sub>2</sub>H ne peut pas se dissocier en C + CH et seuls les 4 premiers états excités peuvent se dissocier en C<sub>2</sub> + H. Le trait le plus marquant, toutefois, est que les moments de transition entre l'état fondamental et ces états

excités sont très faibles dans la zone de Franck-Condon, ce qui permet de conclure que la photodissociation de  $C_2H$  est négligeable pour des énergies d'excitation inférieures à 7 eV. Pour des énergies supérieures, la situation est rendue plus complexe du fait du grand nombre d'états, dont certains sont des états de Rydberg.

Les calculs effectués ont été résumés dans un article accepté par le Journal of Chemical Physics. Cet article n'étant pas encore paru sous sa forme définitive à l'heure où ces lignes sont écrites, c'est la version "preprint" qui est jointe ci-après.

# AB INITIO POTENTIAL ENERGY SURFACES FOR $C_2H \rightarrow C_2 + H$ PHOTODISSOCIATION

D. Duflot, J-M. Robbe

*Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique, URA CNRS 779,  
Université des Sciences et Technologies de Lille,  
UFR de Physique, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

J-P. Flament

*Laboratoire des Mécanismes Réactionnels, DCMR, URA CNRS 1307,  
Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex, France*

**To be published in the  
Journal of Chemical Physics**

## **ABSTRACT**

The  $C_2H$  photodissociation processes have been studied using ab initio multireference perturbative Configuration Interaction (CI) methods. The calculated structural parameters of the two linear lowest lying states  $X^2\Sigma^+$  and  $A^2\Pi$  were found to be in good agreement with previous theoretical and experimental works. Construction of the correlation diagram indicates that  $C_2H$  cannot photodissociate into  $C + CH$ . Therefore, two-dimensional potential energy surfaces of the six lowest lying  $A'$  and  $A''$  doublet states have been calculated as functions of the bond angle and the C-H bond distance, keeping the C-C distance at the equilibrium  $C_2H$  value. It appears that the  $1^2A'$ ,  $2^2A'$  and  $1^2A''$  states correlating to the  $X^2\Sigma^+$  and  $A^2\Pi$  states in linear geometry remain bound at all angles, whereas the  $3^2A'$ ,  $4^2A'$  and  $4^2A''$  are dissociative. However, the structure of the energy surfaces is complicated by the presence of numerous avoided crossings between these states. Transition dipole moments connecting the excited states with the  $X^2\Sigma^+$  and  $A^2\Pi$  states have been also obtained in linear geometry. They were calculated to be very weak, leading to the conclusion that the photodissociation rate of  $C_2H$  will be negligible below 7 eV. Higher lying states, including Rydberg states, were not considered here, since they cannot dissociate directly into  $C_2 + H$ .

## I. INTRODUCTION

The ethynyl radical  $C_2H$  was identified in interstellar radio sources in 1974 through its  $N=0 \rightarrow 1$  rotational transition at 87.35 GHz<sup>1</sup>. It is supposed to be one of the most abundant polyatomic species in interstellar medium<sup>2</sup> and to play an important role in the formation and destruction of carbon compounds, such as carbon chains molecules  $C_nH^3$ . In particular, it could be a source of  $C_2$  and  $CH$  via its photodissociation processes<sup>4</sup>:



Reaction (1) has also been invoked in order to explain some properties in the emission of  $C_2$  in comets<sup>5</sup>.

In the laboratory,  $C_2H$  was detected in 1964 in argon matrices<sup>6</sup> and later in 1981 in gas phase<sup>7</sup>. It has been studied extensively with various experimental techniques, including ESR<sup>6,8,9</sup>, UV spectroscopy<sup>10</sup>, LMR<sup>11,12</sup>, color center laser spectroscopy<sup>13-20</sup>, matrix isolation IR spectroscopy<sup>21-24</sup>, microwave and millimeter spectroscopy<sup>7,25-30</sup>, diode laser spectroscopy<sup>31-35</sup> and more recently by REMPI spectroscopy<sup>36</sup> and laser-induced fluorescence<sup>37,38</sup>. However, most of this work has focused on the system formed by the two lowest lying states  $X^2\Sigma^+$  and  $A^2\Pi$  and informations about other excited states are sparse.

$C_2H$  has also some bearing on the photochemistry of simple hydrocarbons, as an intermediate in many chemical reactions such as combustion processes. It is especially observed as a fragment in the photolysis of acetylene<sup>39-43</sup>.

The ethynyl radical has been the subject of numerous theoretical calculations<sup>44-61</sup>, since the first SCF study by Barsuhn<sup>44</sup>. Most of these studies were mainly devoted to interpret the observed spectra and were thus limited to the  $X^2\Sigma^+ - A^2\Pi$  system. In recent years, the vibronic coupling between the X and A states, including spin-orbit effects and hyperfine coupling constants, has been the subject of an extensive series of papers by Peric, Peyerimhoff, Buenker and co-workers<sup>53-61</sup>, in order to explain the experimental available results. The characteristics of other excited states are not well known, except through the calculated vertical excitation spectrum<sup>47,61</sup>. The only potential energy curves published so far are those of Shih and co-workers<sup>47,48</sup> as functions of the C-C distance and the CCH angle, keeping the C-H bond frozen.

The goal of the present work is to investigate the photodissociation pathways of  $C_2H$  in the interstellar medium. To this end, we have performed ab initio calculations on the lowest excited states of ethynyl radical to determine potential energy surfaces of the  $C_2H \rightarrow C_2 + H$  reaction and the corresponding transition dipole moments. In contrast with previous studies, we calculated potential surfaces as functions of the C-H distance and the CCH angle. The C-C

distance was kept fixed to the C<sub>2</sub>H equilibrium value, because we supposed that in cold interstellar clouds, C<sub>2</sub>H was in its ground vibrational state.

This paper is divided into the following sections: Section II describes the methods used to calculate the potential energy surfaces and dipole moment functions; Section III gives the main results for the two lowest states X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> and A<sup>2</sup>Π which are compared with previous works; Section IV gives the calculated vertical spectrum as well as the correlation diagram, providing the first indications about dissociation pathways; the potential energy surfaces are presented in Section V and the transition dipole moments in Section VI; finally, in Section VII some conclusions are given.

## II. COMPUTATIONAL METHOD

The Gaussian atomic orbital (AO) basis set employed for the hydrogen atom consisted of the (9s3p)/[4s3p] basis used by Siegbahn and Liu when studying H<sub>3</sub><sup>62</sup>. For each carbon atom, we used the (11s7p) basis set of Huzinaga and Sakai<sup>63</sup> in the [6s4p] Dunning contraction<sup>64</sup>, and completed with one d-type polarisation function (exponent  $\alpha=0.70$ ). Finally, the total basis set included 61 contracted gaussian functions. It is well known from previous theoretical and experimental studies that the ground state of the ethynyl radical is a linear state of <sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> symmetry, correlating to a <sup>2</sup>A' state as soon as the CCH angle is different from 0°. To describe properly the potential surfaces involved in the photodissociation process, we optimized the energy of this <sup>2</sup>A' state by using the Multi-Configurational Self-Consistent Field (MCSCF) method<sup>65</sup> on the HONDO8 program package<sup>66</sup>. To carry out these calculations, the orbital space was partitioned into three parts (the description of the orbitals is done in the C<sub>v</sub> symmetry group, the correspondence for other symmetries is shown in table I):

- the 1σ and 2σ orbitals (1s carbon core-orbitals) are kept doubly occupied.
- the active space consisting of the 3σ (σ<sub>CC</sub>), 4σ (unpaired electron), 1π<sub>x</sub>, 1π<sub>y</sub> (π<sub>CC</sub>) and 5σ (σ<sub>CH</sub>) orbitals with the corresponding anti-bonding orbitals 6σ (σ<sub>CC</sub>\*), 2π<sub>x</sub>, 2π<sub>y</sub>, (π<sub>CC</sub>\*) and 7σ (σ<sub>CH</sub>\*).
- the remainder of virtual orbitals.

Thus, the MCSCF wave function included all configurations (with proper spin and space symmetries) constructed by distributing nine electrons into the nine active orbitals (CASSCF calculation<sup>67</sup>). The dimension of the resulting matrix was 2271 and 4445 configurations in linear and bent geometries respectively.

The resulting MO's served as starting orbitals for the Configuration Interaction (CI) calculations. These calculations were carried out using the two-class version of the CIPSI program<sup>69</sup> : we constructed iteratively a zeroth-order wave function containing all configurations whose perturbation contribution to this function was greater than a given

threshold (typically 0.03). This set of configurations is called the S space. Then we generated all the single and di-excitations from this space and calculated their second-order correction to the energy. All the CI calculations were done with the Möller-Plesset partition of the hamiltonian<sup>69,70</sup>. When the dimension of the S space became too large (typically >250 Slater determinants), we employed a diagrammatic version of CIPSI<sup>71,72</sup>, which is less time-consuming, but does not allow the selection of the configurations.

For each value of the  $\theta$  Jacobi angle, we determined S spaces by merging configurations selected at various  $R_H$  distances ranging from 1.5 to 7.0 bohrs ( $R_H$  is the distance of the hydrogen atom to the middle of the C-C bond) For each spatial symmetry, the final S space included about 350 configurations, leading to a perturbation space of 15-20 million Slater determinants. In all cases, the sum of  $c^2$  of the reference configurations in the CI wave-function was larger than 0.90 and was about 0.95 for the two  $X^2\Sigma^+$  and  $A^2\Pi$  linear lowest states.

Once the CI wave-functions have been obtained, one can evaluate transition moments between electronic states. The electric dipole moment function  $D(\mathbf{R})$  at nuclear geometry  $\mathbf{R}$  between two CI wave-functions  $\psi_i(\mathbf{r},\mathbf{R})$  and  $\psi_f(\mathbf{r},\mathbf{R})$  is given by :

$$D(\mathbf{R}) = \langle \psi_f(\mathbf{r},\mathbf{R}) | \mu | \psi_i(\mathbf{r},\mathbf{R}) \rangle \quad (3)$$

where the integration is over electron coordinate space  $\mathbf{r}$ .  $\mu$  is the dipole moment operator equal in atomic units to  $-\sum_j \mathbf{r}_j$ .

The two-dimensional surfaces were generated by varying the bond angle  $\theta$  from  $0^\circ$  to  $90^\circ$  by steps of  $10^\circ$  and the  $R_H$  distance from 1.5 to 3.5 bohrs by steps of 0.25 bohrs and from 4.0 to 8.0 by steps of 1 bohr. All grid points were calculated in  $C_s$  symmetry. However, in linear geometry, a few calculations were done in the  $C_{2v}$  group. The molecule was along the z axis in linear geometry. In bent geometries this axis became the y axis, the molecule being in the yz plane. When  $\theta=90^\circ$  ("T" shaped molecule) the point group is  $C_{2v}$ , the  $C_2$  axis being along the z coordinate. Adhering to the usual conventions, the  $B_1$  symmetry corresponds to the x axis, perpendicular to the molecular plane.

Finally, we wish to mention that a few calculations in linear geometry were done with an extended basis set, in order to test the effect of Rydberg excited states. To this end, we added to the previous basis set one s ( $\alpha_s=0.035$ ) and one p ( $\alpha_p=0.035$ ) diffuse functions located at the middle of the C-C bond. This procedure is reasonable since the equilibrium C-C distance is shorter than the mean radius of these Rydberg orbitals. The CI basis set was consequently augmented by four additional Rydberg MO's, obtained after diagonalization of the first-order density matrix in a reduced CI space (approximate Natural Orbitals method<sup>68</sup>). As we shall see later on, the Rydberg states lie at high energies and thus may be ignored here.

### III. $X^2\Sigma^+$ - $A^2\Pi$ SYSTEM AND BOND DISSOCIATION ENERGIES

The main structural characteristics of the lowest states  $X^2\Sigma^+$  and  $A^2\Pi$  are collected in table II together with previous investigations. The equilibrium bond lengths were optimized at the CASSCF level. The  $X^2\Sigma^+$  C-C distance (2.312 bohrs) is in good agreement with most other theoretical determinations and the experimental result of Bogey and co-workers<sup>30</sup> (2.299 bohrs), whereas the  $X^2\Sigma^+$  C-H distance (2.032 bohrs) seems overestimated by about 0.06 bohrs when compared to the experimental value (1.968 bohrs<sup>30</sup>). However, the rotational constant B (43.07 GHz) is in good agreement with the accurate value obtained from both laboratory and astrophysical measurements (43.67 GHz<sup>2,7,25</sup>). This is also the case for the bond lengths of the  $A^2\Pi$  state ( $R_{CC}$ =2.462 bohrs and  $R_{CH}$ =2.010 bohrs), which are close to the experimental values of Yan and co-workers<sup>18</sup> ( $R_{CC}$ =2.436 bohrs and  $R_{CH}$ =2.003 bohrs). We observe that all calculated equilibrium distances are larger than experimental ones and this may reflect the usual tendency of the MCSCF method to lengthen the interatomic distances.

The adiabatic energy  $T_e$  between these two states, which is computed to be 3550 cm<sup>-1</sup> is in good agreement with the calculations of Kraemer<sup>51</sup> (3650 cm<sup>-1</sup>), Thümmel<sup>53</sup> (3300 cm<sup>-1</sup>) and Koures and Harding<sup>61</sup> (3550 cm<sup>-1</sup>) and the experimental  $T_0$  assignments of Carrick and co-workers<sup>13-15</sup> (3692 cm<sup>-1</sup>) and Yan and co-workers<sup>17,18</sup> (3600 cm<sup>-1</sup>).

In order to further test the accuracy of the calculations, we have also computed the bond-dissociation energies. To this end, we have calculated the energy of the separated fragments CH( $X^2\Pi$ ), C<sub>2</sub>( $X^1\Sigma^+_g$ ) and C( $^3P$ ). The equilibrium bond lengths were found to be 2.142 bohrs for CH and 2.376 bohrs for C<sub>2</sub>. These compare well with the experimental values given by Herzberg<sup>73</sup> (2.116 bohrs and 2.348 bohrs respectively). We obtained  $D_e(\text{C-H})=112.5$  kcal/mol (4.88 eV) and  $D_e(\text{C-C})=166.3$  kcal/mol (7.21 eV) respectively. For C-H bond, our  $D_e$  value is in reasonable agreement with the estimated complete CI limit of Bauschlicher and Langhoff<sup>74</sup> (118.4±2.0 kcal/mol) but well above the calculated value of Wu and Carter<sup>75</sup> (101.7 kcal/mol) obtained with the CCCI method. Our calculated  $D_e(\text{C-C})$  is in good agreement with the MCPF result of Bauschlicher and Langhoff<sup>78</sup> (168.23 kcal/mol) and the CCCI result of Wu and Carter<sup>75</sup> (165.1 kcal/mol). In order to compare our results with experimental determinations, we need to correct our calculated  $D_e$  values for zero-point energies (ZPE). For C<sub>2</sub> and CH, we chose the experimental  $\omega_e$  given by Herzberg<sup>73</sup> leading to ZPE of 2.65 and 4.09 kcal/mol respectively. But the vibrational frequencies for C<sub>2</sub>H are not well known. In particular, the C-H stretch mode has not yet been definitely assigned since its determination is complicated by the presence of the  $X^2\Sigma^+$  and  $A^2\Pi$  system in the same region of the spectrum. Stephens and co-workers<sup>29</sup> proposed two possible values : 3547 and 3299 cm<sup>-1</sup>. We have calculated the vibrational frequencies at the theoretical equilibrium geometry of C<sub>2</sub>H in the harmonic approximation; the force constant matrix was determined at



the MCSCF level with the HONDO8 program<sup>66</sup>. Our own calculation gives 3346 cm<sup>-1</sup>, while most other theoretical determinations are closer to the upper value (table III). For the purpose of computing the zero-point energy in C<sub>2</sub>H, we have chosen the experimental values for  $\nu_2$  and  $\nu_3$  (371.6 and 1840.6 cm<sup>-1</sup>), combined with our calculated  $\nu_1$  (3346 cm<sup>-1</sup>), leading to a ZPE of 8.48 kcal/mol.

Using these ZPE leads to  $D_0(\text{C-H})=106.6$  kcal/mol (4.62 eV) and  $D_0(\text{C-C})=161.9$  kcal/mol (7.02 eV) which are compared with other theoretical and experimental results in table IV. For CH bond, the good agreement between the result of Bauschlicher and Langhoff<sup>74</sup> (112.4±2.0 kcal/mol) and the experimental determinations (112.1±0.9<sup>76</sup> and 112.0±0.8<sup>77</sup> kcal/mol) indicates that  $D_0(\text{C-H})$  is probably close to 112 kcal/mol. Our own result is hence underestimated by ≈5 kcal/mol (0.2 eV). However, this error is consistent with the expected accuracy of our calculations deduced from the vertical excitation energies (see next section).

Concerning the C-C bond, although our own value (161.9 kcal/mol) is convergent with other theoretical determinations (160.4<sup>77</sup> and 162.77<sup>78</sup> kcal/mol), there remains a larger discrepancy (≈15 kcal/mol) with the accurate experimental derivation of Ervin and co-workers<sup>76</sup> (177.4±0.8 kcal/mol). This is not surprising since the calculation of triple bond dissociation energies is still a major task in quantum chemistry.

#### IV. VERTICAL SPECTRUM AND CORRELATION DIAGRAM

Table V shows the vertical excitation energies of the 29 lowest states of C<sub>2</sub>H. The weights of the dominant configurations of each state are given, together with the sum of the  $c^2$  in the final CI wave-function. The results of the two preceding studies available are joined for comparison. In the first one, Shih and co-workers<sup>47</sup> performed SCF+MRDCI calculations at the C-C bond length optimized at the SCF level (2.274 bohrs) rather than at the CI level (2.348 bohrs). According to the authors, this choice of geometry leads to overestimated energies by roughly 0.2 eV. In the second work, Koures and Harding<sup>61</sup> carried out large scale MRSDCI calculations using CASSCF MO's optimized for each state. For most states, the agreement between their results and the present study is good, the energy differences being generally less than 0.2 eV. The agreement with Shih's values is also correct for Rydberg states.

Experimental data concerning excited states of C<sub>2</sub>H are scarce, except for the A<sup>2</sup>Π state. However, as already pointed out by Koures and Harding<sup>61</sup> and Shih and co-workers<sup>47</sup>, it seems difficult to assign the transitions observed at 4.5 and 6.4 eV by Graham and co-workers<sup>7,9</sup> as  $2^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$  and  $3^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$ , for which we find 6.6 and 8.2 eV respectively. Moreover, the band at 4.81 eV observed by Hsu and co-workers<sup>37,38</sup> and assigned to the  $2^2\Pi \leftarrow X^2\Sigma^+$  transition is not consistent with our calculations which place the

$2^2\Pi$  at 7.07 eV. On the other hand, the assignment of the transition observed at 8.9 eV by Cool and Goodwin<sup>38</sup> to the 3ps  $2P$  Rydberg state is in good agreement with our calculation (8.8 eV).

With this vertical spectrum we can draw the correlation diagram of  $C_2H$  with  $CH + C$  and  $C_2 + H$  respectively (figure 1), where only  $X^2\Sigma^+$  and  $A^2\Pi$  states are indicated because we assumed that in the interstellar medium the ethynyl radical remains in its ground state. So the only electric dipole transitions allowed were then  $2^2\Sigma^+ \leftarrow 2^2\Sigma^+$ ,  $2^2\Pi \leftarrow 2^2\Sigma^+$ . We considered also  $2^2\Pi \leftarrow 2^2\Pi$  transitions because  $A^2\Pi$  is nearly degenerate with  $X^2\Sigma^+$ . For  $C + CH$  channel, the  $CH$  energies given by Herzberg<sup>73</sup> are used together with carbon atomic data from Moore<sup>79</sup>. For  $C_2$ , we have taken Herzberg's values<sup>73</sup> combined with the results of Douay and co-workers concerning the  $B^1\Sigma^+_g$  state<sup>80</sup>. The dissociation energies were also fixed to their experimental values (4.86 eV and 7.69 eV for C-H and C-C bonds respectively).

One can deduce from this diagram that  $C_2H$  cannot photodissociate into  $C + CH$ , since the absorption corresponds to a breaking of the three C-C bonds instead of one in the case of the  $C_2 + H$  channel. This is consistent with the calculations of Shih and co-workers<sup>48</sup>. Indeed, their potential energy curves calculated for  $R_{CC}$  between 2.274 and 2.874 bohrs do not show any repulsive state with the possible exception of the bent  $4^2A'$  state (see fig. 1 and table III in ref. 48). For the same reason, there are only four states that can photodissociate directly into  $C_2 + H$ , e.g. the  $2^2\Sigma^+$ ,  $3^2\Sigma^+$ ,  $2^2\Pi$ , and  $3^2\Pi$  excited states.

## V. POTENTIAL ENERGY SURFACES

In Figure 2, the potential energy curves of the lowest lying  $2^2\Sigma^+$  and  $2^2\Pi$  states, interpolated using a cubic spline procedure, as functions of the C-H bond length in linear geometry are shown. The full lines represent  $\Sigma^+$  symmetry states, whereas the dashed lines indicate  $\Pi$  symmetry. These curves were calculated in  $C_{2v}$  symmetry using the extended basis set including Rydberg MO's. The correspondence with the correlation diagram is good: the  $2^2\Sigma^+$ ,  $2^2\Pi$ ,  $3^2\Sigma^+$  and  $3^2\Pi$  states are dissociative, whereas the  $4^2\Sigma^+$  Rydberg state is bound (the  $4^2\Pi$  Rydberg state was not calculated at large internuclear distance but appears to be bound). We observe that even at short internuclear separations ( $2 \leq R_{CH} \leq 3$  bohrs), there are many avoided crossings between excited states. This indicates that  $C_2H$  can photodissociate after excitation to a bound excited state via non-adiabatic couplings.

The evolution of the configurations for these states is depicted in table VI. At short internuclear distance, most excited valence states arise from  $\pi \rightarrow \pi^*$  excitations.  $2^2\Pi$  states are well described by one configuration, while the  $2^2\Sigma^+$  states require a multiconfigurational treatment at all distances. The  $4\sigma$  MO (describing the electron located at the terminal carbon atom) becomes the  $1s$  hydrogen AO at large internuclear distance. The other MO's of the active space become the  $D_{2h}$  orbitals of the  $C_2$  molecule with the following correspondence:

$3\sigma \rightarrow 2\sigma_u$ ,  $1\pi \rightarrow 1\pi_u$ ,  $5\sigma \rightarrow 2\sigma_g$ ,  $6\sigma \rightarrow 3\sigma_u$ ,  $2\pi \rightarrow 1\pi_g$ ,  $7\sigma \rightarrow 3\sigma_g$ . Thus at large internuclear distance, the ground state is described by the well known combination of two configurations, e.g.  $2\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$  and  $1\pi_u^4 2\sigma_g^2 3\sigma_g^2$  (population analysis at MCSCF level gives 1.58 electrons in  $2\sigma_u$  MO and 0.41 electron in  $3\sigma_g$  MO).

When the molecule is bent, the symmetry group is  $C_s$  and one of the components of the  $\pi$  MO's mixes with  $\sigma$  MO's to give a' MO's while the other component becomes a'' MO's. The ground state of  $C_2H$   $X^2A'$  is then:  $1a'^2 2a'^2 3a'^2 4a'^2 5a'^6 a''^2 1a''^2$  (see table I). If we examine the calculated vertical spectrum (table V), we see for example that between 6.63 and 8.19 eV, there is a group of seven doublet states, i.e.  $2^2\Sigma^+$ ,  $2^2\Pi$ ,  $1^2\Sigma^-$ ,  $1^2\Delta$ ,  $2^2\Delta$ ,  $3^2\Pi$ , and  $3^2\Sigma^+$ . In  $C_s$  symmetry, each  $\Sigma^+$  state give an A' state and each  $\Sigma^-$  state give an A'' state as well as each  $\Pi$  and  $\Delta$  state splits into one A' and one A'' state. Since all these states are energetically close to each other, we can expect that they will strongly interact in bent geometries, leading to a very complicated structure for the potential energy surfaces, with probably many avoided crossings. Because it did not seem possible to describe properly such a high number of states, we chose to calculate only the four lowest A' and the two lowest A'' states, correlating to the  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$ ,  $2X^2\Sigma^+$  and  $2^2\Pi$  in linear geometry, the upper states being neglected. It should be noted that since these states are all valence in character, the Rydberg orbitals were not included in the calculations.

The potential energy curves of these states for  $\theta$  angles between  $0^\circ$  and  $80^\circ$  are displayed in figure 3. The full lines represent A' symmetry, whereas the dashed lines indicate A'' symmetry (respectively  $\Sigma^+$  and  $\Pi$  in linear geometry). When  $\theta=0^\circ$ , the shape of the curves is essentially the same as in figure 2, since the calculated states are not Rydberg states. When  $\theta>0^\circ$ , one can observe the splitting of the A' and A'' components of the  $2^2\Pi$  states. The 1  $2A'$ , 2  $2A'$  and 1  $2A''$  arising from the  $X^2\Sigma^+$  and  $A^2\Pi$  remain bound at all angles, but the value of the energy minimum decreases from  $R_H=3.19$  bohrs in linear geometry to  $R_H\approx 2.2$  bohrs at large angles. This simply reflect the fact that because of the smaller spatial extension of the  $C_2$  electronic cloud along the y axis than along the z axis, the electrostatic repulsion with the H atom becomes weaker as  $\theta$  increases. The other states are dissociative for all angles. When  $\theta=30^\circ$ , there is an avoided crossing between the 3  $2A'$  and 4  $2A'$  states around 3.8 bohrs. Moreover, at  $\theta=80^\circ$ , all states undergo avoided crossings at various distances : 2.8 bohrs between the 3  $2A'$  and the 4  $2A'$ , 3.5 bohrs between the 2  $2A'$  and the 3  $2A'$ , 5 bohrs between the X  $2A'$  and the 2  $2A'$  and 4.2 bohrs between the A  $2A''$  and the 2  $2A''$ , respectively.

Figure 4(a) shows a cut through the potential energy surface obtained by varying the  $\theta$  angle with  $R_H$  kept fixed at 3.25 bohrs (roughly the equilibrium value). One can clearly observe the splitting of the  $A^2\Pi$  state (responsible for a Renner-Teller coupling<sup>81</sup>). Another interesting feature is that the 3  $2A'$  and 2  $2A''$  states are dissociative along the  $\theta$  coordinate, whilst the 4  $2A'$  state presents a weak barrier at  $\theta=20^\circ$ . If we make the same cut at a slightly shorter distance ( $R_H=2.75$  bohrs, see figure 4(b)), the behaviour of these states is rather

different, since they both show an energy minimum at  $\theta=50^\circ$  for  $3\ 2A'$  and  $\theta=45^\circ$  for  $2\ 2A''$ . These curves may be compared with those of Shih and co-workers<sup>48</sup> obtained at the SCF-optimized geometry ( $R_{CC}=2.274$  bohrs and  $R_{CH}=2.008$  bohrs). According to these authors, the  $3\ 2A'$  and  $2\ 2A''$  states have an energy minimum at CCH angles of  $\approx 115^\circ$  and  $\approx 130^\circ$  respectively (see figure 1 of ref. 48). In our system of coordinates, these values correspond to  $R_H \approx 2.7$  bohrs and  $\theta \approx 42^\circ$  for  $3\ 2A'$  and  $R_H \approx 2.8$  bohrs and  $\theta \approx 40^\circ$  for  $2\ 2A''$ . The two calculations are thus in good agreement.

When  $\theta=90^\circ$ , the symmetry group becomes  $C_{2v}$ : each  $A'$  state can give  $A_1$  or  $B_2$  states, whereas each  $A''$  state can give  $B_1$  and  $A_2$  states. The configuration of the  $X^2A_1$  ground state is:  $1a_1^2 1b_2^2 2a_1^2 3a_1^2 4a_1 2b_2^2 1b_1^2$  (see table I). The correlation of our calculated states is indicated in figure 4 and the corresponding potential energy curves are shown in figure 5. The most interesting features occurring at this geometry are the crossings between states of different symmetries which were not allowed in bent geometries. This results in three conical intersections<sup>82,83</sup> (denoted by a,b,c respectively in fig. 5): one between the  $1\ 2B_2$  ( $2\ 2A'$ ) and the  $2\ 2A_1$  ( $3\ 2A'$ ) states at  $R_{CH}=3.5$  bohrs, the second between the  $3\ 2A_1$  ( $4\ 2A'$ ) and the  $2\ 2B_2$  ( $5\ 2A'$ ) at 2.5 bohrs and the third between the  $2\ 2B_1$  ( $2\ 2A''$ ) and the  $1\ 2A_2$  ( $3\ 2A''$ ) at 2.4 bohrs.

## VI. DIPOLE MOMENTS

In figure 6 are presented the squares of the dipole moments of the lowest states of  $C_2H$  as functions of the C-H bond length for a linear geometry (the calculations were performed with the extended basis set including Rydberg orbitals and the curves in figure 6 correspond to the potential energy curves of figure 2). The value of the  $X^2\Sigma^+$  dipole moment at the equilibrium geometry (0.27 au at  $R_{CH} = 2.032$  bohrs) is in good agreement with other theoretical determinations (see table II) and is identical to the result of Peric and co-workers<sup>54</sup>. The dipole moment of the  $A^2\Pi$  state (1.15 au) is close to the value of Largo and Barrientos<sup>52</sup> (1.12 au) but slightly below that of Peric<sup>54</sup> (1.24 au). Figure 7 shows the squares of the transition dipole moments, respectively between  $X\ 2\Sigma^+$  and  $2\ 2\Sigma^+$ ,  $3\ 2\Sigma^+$ ,  $4\ 2\Sigma^+$  states (7(b)), between  $X\ 2\Sigma^+$  and  $2\ 2\Pi$ ,  $3\ 2\Pi$  states (7(c)), and between  $A\ 2\Pi$  and  $2\ 2\Pi$ ,  $3\ 2\Pi$  states. (7(d)) The value of the  $X\ 2\Sigma^+ \leftarrow A\ 2\Pi$  transition moment (0.23 au) is also similar to the result of Peric (0.23 au, estimated from figure 2 of ref. 54).

Asymptotically, most of the transition moments become zero for symmetry reasons with however three noticeable exceptions: the  $X\ 2\Sigma^+ \leftarrow 4\ 2\Sigma^+$  transition, corresponding at large internuclear distance to the  $C_2\ X\ 1\Sigma_g^+ \leftarrow D\ 1\Sigma_u^+$  transition (Mulliken system), the  $X\ 2\Sigma^+ \leftarrow 2\ 2\Pi$  transition, corresponding to the  $C_2\ X\ 1\Sigma_g^+ \leftarrow A\ 1\Pi_u$  transition (Phillips system) and the  $A\ 2\Pi \leftarrow 3\ 2\Pi$  transition, corresponding to the  $C_2\ a\ 3\Pi_u \leftarrow d\ 3\Pi_g$  transition (Swan system). Thus our calculated transition moments can be compared with

experimental and theoretical studies on  $C_2$ , keeping in mind that the C-C bond length is fixed to 2.312 bohrs, which is slightly different from the  $C_2$  equilibrium value (2.348 bohrs). For the Mulliken system, our result (0.30 au<sup>2</sup>) is close to the value obtained by Curtis and co-workers<sup>84</sup> (0.34 au<sup>2</sup>) and in correct agreement with that of Smith<sup>85</sup> (0.42±0.05 au<sup>2</sup>) but well above the Cooper and Nicholls<sup>86</sup> determination (0.13±0.05 au<sup>2</sup>). For the Phillips system, our result (0.12 au<sup>2</sup>) is in good agreement with the theoretical determination of van Dishoeck<sup>87</sup> (0.14 au<sup>2</sup> at  $R_{CC}=2.348$  bohrs). If we sum over the components of the A  $1\Pi_u$  state (i.e. multiply by a factor of  $2(2S+1)=2$ ), we obtain 0.25 au<sup>2</sup> which is quite below the experimental result of Cooper and Nicholls<sup>86</sup> (0.36±0.08 au<sup>2</sup>). For the Swan system, we must sum our calculated value over the  $2(2S+1)=6$  components of the d  $3\Pi_g$  state, leading to 5.33 au<sup>2</sup>. Our value is in correct agreement with that of Arnold and Langhoff (4.95 au<sup>2</sup> estimated from table 2 of ref. 88).

If we return to the photodissociation of  $C_2H$ , the most surprising result presented in figure 7 is the weakness of the transition dipole moments in the Franck-Condon region: for most studied transitions, the  $D^2$  values are below 0.03 au<sup>2</sup> when  $R_{CH}\approx 2$  bohrs. Such a small value could result from the fact that the transition involves a change of two electrons in the main configurations of the states, since the dipole moment is a one-electron operator. But this is only the case for the  $X\ 2\Sigma^+ \leftarrow 2\ 2\Pi$  and  $X\ 2\Sigma^+ \leftarrow 3\ 2\Pi$  transitions (see first column in table VI). When the C-H distances increases, some moments show large variations between 2.5 and 3.5 bohrs, due to the changes in character of the wave functions (see table VI).

## VII. CONCLUSION

The calculations presented here indicate that the ethynyl radical  $C_2H$  cannot photodissociate into C + CH. For the  $C_2 + H$  channel, there are four dissociative valence states (i.e.  $2\Sigma^+$ ,  $2\Pi$ ,  $3\Sigma^+$  and  $3\Pi$ ), but the dynamics will be complicated by the numerous avoiding crossings occurring in the Franck-Condon region between these states. For the same reason, the presence of Rydberg states at higher energies could also strongly influence the photodissociation processes. However, it appears that the dipole transition moments between the  $X2\Sigma^+$  ground state and the four dissociative states are very weak. This means that the number of photons absorbed will be very low and thus the corresponding cross section will be very small. We can conclude that, at least below 7 eV, the photodissociation rate of  $C_2H$  will be negligible.

For higher energies, the situation will be even more complex, due to the high number of states in a small energy range. Non-adiabatic effects have already been treated in photodissociation processes in several cases such as  $O_3$ <sup>89,90</sup> or  $H_2S$ <sup>91</sup> for example, but only two coupled surfaces were used. Moreover, in the absence of experimental data, such a study would require very accurate ab initio potential energy surfaces.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the CNRS (Mathematical and Physical Science Department) and the DRED for a generous allocation of computer time on the 3090 IBM at CIRCE (Orsay), and the GDR "Physico-Chimie des Molécules Interstellaires" for financial support.

## BIBLIOGRAPHY

- <sup>1</sup> K. D. Tucker, M. L. Kutner, and P. Thaddeus, *Astrophys. J.*, **193**, L115 (1974).
- <sup>2</sup> L. M. Ziurys, R. J. Saykally, R. Plambeck, and N. Erickson, *Astrophys. J.*, **94**, 254 (1982).
- <sup>3</sup> H. Suzuki, *Astrophys. J.*, **272**, 579 (1983).
- <sup>4</sup> E. F. van Dishoeck and J. H. Black, *Astrophys. J.*, **258**, 533 (1982).
- <sup>5</sup> W. M. Jackson, Y. Bao, and R. S. Urdahl, *J. Geophys. Res.*, **96**, 17 570 (1991).
- <sup>6</sup> E. L. Cochran, F. J. Adrian, and V. A. Bowers, *J. Chem. Phys.*, **40**, 213 (1964).
- <sup>7</sup> K. V. L. N. Sastry, P. Helminger, A. Charo, E. Herbst, and F. C. DeLucia, *Astrophys. J.*, **251**, L119 (1981).
- <sup>8</sup> W. R. Graham, K. I. Dismuke, and W. Weltner Jr., *J. Chem. Phys.*, **60**, 3817 (1974).
- <sup>9</sup> M. Jinguji, C. A. McDowell, and K. Shimokoshi, *J. Mol. Struct.*, **130**, 317 (1985).
- <sup>10</sup> K. W. Chang and W. R. M. Graham, *J. Chem. Phys.*, **76**, 5238 (1982).
- <sup>11</sup> R. J. Saykally, L. Veseth, and K. M. Evenson, *J. Chem. Phys.*, **80**, 2247 (1984).
- <sup>12</sup> J. M. Brown and K. M. Evenson, *J. Mol. Spectrosc.*, **131**, 161 (1988).
- <sup>13</sup> P. G. Carrick, J. Pfeiffer, R. F. Curl, E. Koester, F. K. Tittel, and J. V. V. Kasper, *J. Chem. Phys.*, **76**, 3336 (1982).
- <sup>14</sup> P. G. Carrick, A. J. Merer, and R. F. Curl, *J. Chem. Phys.*, **78**, 3652 (1983).
- <sup>15</sup> R. F. Curl, P. G. Carrick, and A. J. Merer, *J. Chem. Phys.*, **82**, 3479 (1985).
- <sup>16</sup> R. F. Curl, P. G. Carrick, and A. J. Merer, *J. Chem. Phys.*, **83**, 4278 (1985).

- 17 W. B. Yan, J. L. Hall, J. W. Stephens, M. L. Richnow, and R. F. Curl, *J. Chem. Phys.*, **86**, 1657 (1987).
- 18 W. B. Yan, C. D. Dane, D. Zeitz, J. L. Hall, and R. F. Curl, *J. Mol. Spectrosc.*, **123**, 486 (1987).
- 19 J. W. Stephens, W. B. Yan, M. L. Richnow, H Solka, and R. F. Curl, *J. Mol. Struct.*, **190**, 41 (1988).
- 20 W. B. Yan, H. E. Warner, and T. Amano, *J. Chem. Phys.*, **94**, 1712 (1991).
- 21 D. E. Milligan, M. E. Jacox, and L. Abouaf-Marguin, *J. Chem. Phys.*, **46**, 4562 (1967).
- 22 M. E. Jacox, *Chem. Phys.*, **7**, 424 (1975).
- 23 M. E. Jacox and W. B. Olson, *J. Chem. Phys.*, **86**, 3134 (1987).
- 24 R. A. Shepherd and W. R. M. Graham, *J. Chem. Phys.*, **86**, 3134 (1987).
- 25 C. A. Gottlieb, E. W. Gottlieb, and P. Thaddeus, *Astrophys. J.*, **264**, 740 (1983).
- 26 M. Bogey, C. Demuynck, and J-L. Destombes, *Astron. Astrophys.* **144**, L15 (1985).
- 27 F. Combes, F. Boulanger, P. J. Encrenaz, M. Gerin, M. Bogey, C. Demuynck, and J-L. Destombes, *Astron. Astrophys.*, **147**, L25 (1985).
- 28 J. M. Vrtilik, C. A. Gottlieb, W. D. Langer, W. D. Thaddeus, and R. W. Wilson, *Astrophys. J.*, **296**, L35 (1985).
- 29 D. R. Woodward, J. C. Pearson, C. A. Gottlieb, M. Guélin, and P. Thaddeus, *Astron. Astrophys.*, **186**, L14 (1987).
- 30 M. Bogey, C. Demuynck, and J-L. Destombes, *Mol. Phys.*, **66**, 955 (1989).
- 31 H. Kanamori, K. Seki, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **87**, 73 (1987).
- 32 H. Kanamori and E. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **88**, 6699 (1988).



- 33 H. Kanamori and E. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **89**, 3962 (1989).
- 34 K. Kawaguchi, T. Amano, and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.*, **131**, 58 (1988).
- 35 Y. Endo, H. Kanamori, and E. Hirota, *Chem. Phys. Lett.*, **160**, 280 (1989).
- 36 T. A. Cool and P. M. Goodwin, *J. Chem. Phys.*, **94**, 6978 (1991).
- 37 Y. Hsu, P. Wang, M. Yang, D. Papousek, Y. Chen, and W. Chiang, *Chem. Phys. Lett.*, **190**, 507 (1992).
- 38 Y. Hsu, J. Min Lin, D. Papousek, and J. Tsai, *J. Chem. Phys.*, **98**, 6690 (1993).
- 39 H. Okabe, *J. Chem. Phys.*, **75**, 2772 (1981).
- 40 A. M. Wodke and Y. T. Lee, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4744 (1985).
- 41 M. Vervloet and M. Herman, *Chem. Phys. Lett.*, **144**, 48 (1988).
- 42 R. T. Fletcher and S. R. Leone, *J. Chem. Phys.*, **90**, 871 (1989).
- 43 B. A. Balko, J. Zhang, and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **94**, 7958 (1991).
- 44 J. Barsuhn, *Astrophys. Lett.*, **12**, 169 (1972).
- 45 I. H. Hillier, J. Kendrick, and M. F. Guest, *Mol. Phys.*, **30**, 1133 (1975).
- 46 S. P. So and W. C. Richards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **71**, 660 (1975).
- 47 S. Shih, S. D. Peyerhimoff, and R. J. Buenker, *J. Mol. Spectrosc.*, **64**, 167 (1977).
- 48 S. Shih, S. D. Peyerhimoff, and R. J. Buenker, *J. Mol. Spectrosc.*, **74**, 124 (1979).
- 49 G. Fogarasi, J. E. Boggs, and P. Pulay, *Mol. Phys.*, **50**, 139 (1983).
- 50 J. R. Reimers, K. R. Wilson, E. J. Heller, and S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.*, **82**, 5064 (1985).

- 51 W. P. Kraemer, B. O. Roos, P. R. Bunker, and P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.*, **120**, 136 (1986).
- 52 A. Largo and C. Barrientos, *Chem. Phys.*, **138**, 291 (1989).
- 53 H. Thümmel, M. Peric, S. D. Peyerhimoff, and R. J. Buenker, *Z. Phys. D*, **13**, 307 (1989).
- 54 M. Peric, R. J. Buenker, and S. D. Peyerhimoff, *Mol. Phys.*, **71**, 673 (1990).
- 55 M. Peric, S. D. Peyerhimoff, and R. J. Buenker, *Mol. Phys.*, **71**, 693 (1990).
- 56 M. Peric, S. D. Peyerhimoff, and R. J. Buenker, *J. Mol. Spectrosc.*, **148**, 180 (1991).
- 57 M. Peric, W. Reuter, and S. D. Peyerhimoff, *J. Mol. Spectrosc.*, **148**, 201 (1991).
- 58 M. Peric, B. Engels, and S. D. Peyerhimoff, *J. Mol. Spectrosc.*, **150**, 56 (1991).
- 59 M. Peric, B. Engels, and S. D. Peyerhimoff, *J. Mol. Spectrosc.*, **150**, 70 (1991).
- 60 M. Peric, S. D. Peyerhimoff, and R. J. Buenker, *Z. Phys. D*, **24**, 177 (1992).
- 61 A. G. Koures and L. B. Harding, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1035 (1991).
- 62 P. Siegbhan and B. Liu, *J. Chem. Phys.*, **68**, 2457 (1978).
- 63 S. Huzinaga and Y. Sakai, *J. Chem. Phys.*, **50**, 1371 (1969).
- 64 T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2823 (1970).
- 65 R. Shepard, *Adv. Chem. Phys.*, **69**, 63 (1987).
- 66 M. Dupuis, A. Farazdel, S. P. Karna, and S. A. Maluendes in *Modern Techniques of Computational Chemistry*, ed. E. Clementi, ESCOM, Leyden 1990.
- 67 B. O. Roos, *Adv. Chem. Phys.*, **69**, 399 (1987).
- 68 P-O. Löwdin, *Phys. Rev.*, **97**, 1474 (1955).

- 69 B. Huron, J-P. Malrieu, and P. Rancurel, *J. Chem. Phys.*, **58**, 5745, 1973.
- 70 C. Möller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46**, 618 (1934).
- 71 R. Cimiraglia, *J. Chem. Phys.*, **83**, 1746 (1985).
- 72 R. Cimiraglia and M. Persico, *J. Comp. Chem.*, **8**, 39 (1987).
- 73 K. P. Huber and G. Herzberg, in *Molecular Spectra and Molecular Structure*, vol. 5, *Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand, Princeton, 1979), p 113, 115 and 141.
- 74 C. W. Bauschlicher Jr and S. R. Langhoff, *Chem. Phys. Lett.*, **173**, 367 (1990).
- 75 C. J. Wu and E. C. Carter, *J. Phys. Chem.*, **95**, 8352 (1991).
- 76 K. M. Ervin, S. Gronert, S. E. Barlow, M. K. Gilles, A. G. Harrison, V. M. Bierbaum, C. H. DePuy, W. C. Lineberger, and G. B. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5750 (1990).
- 77 R. S. Urdahl, Y. Bao, and W. M. Jackson, *Chem. Phys. Lett.*, **178**, 425 (1991).
- 78 C. W. Bauschlicher Jr and S. R. Langhoff, *Chem. Phys. Lett.*, **193**, 380 (1992).
- 79 C. E. Moore, *Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, Circ 467 (1949).
- 80 M. Douay, R. Nietmann, and P. F. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.*, **131**, 261 (1988).
- 81 K. P. Huber and G. Herzberg, in *Molecular Spectra and Molecular Structure*, vol. 3, *Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand, Princeton, 1979), p 26.
- 82 Ref. 81, p 442.
- 83 C. Petrongolo, *J. Chem. Phys.*, **89**, 1297 (1988).
- 84 L. Curtis, B. Engman, and P. Erman, *Physica Scripta*, **13**, 270 (1976).
- 85 W. H. Smith, *Astrophys. J.*, **156**, 791 (1969).
- 86 D. M. Cooper and R. W. Nicholls, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **15**, 139 (1975).

- 87 E. F. van Dishoeck, *Chem. Phys.*, **77**, 277 (1983).
- 88 J. O. Arnold and S. R. Langhoff, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **19**, 461 (1978).
- 89 M. Braunstein, and R. T. Pack, *J. Chem. Phys.*, **96**, 6378 (1992).
- 90 M. Banichevitch, S. D. Peyerimhoff, J. A. Beswick and O. Atabek, *J. Chem. Phys.*, **96**, 6580 (1992).
- 91 B. Heumann, K. Weide, R. Düren, and R. Schinke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5508 (1993).
- 92 C. W. Bauschlicher Jr, S. R. Langhoff, and P. R. Taylor, *Chem. Phys. Lett.*, **171**, 42 (1990).

## FIGURE CAPTIONS

FIG. 1. Correlation diagram for the dissociation of  $C_2H$  into  $C_2 + H$  and  $C + CH$ . Full lines correspond to  $^2\Sigma^+$  states and dashed lines represent  $^2\Pi$  states.

FIG. 2. Calculated adiabatic potential energy curves for the lowest lying  $^2\Sigma^+$  and  $^2\Pi$  states of  $C_2H$  as functions of the C-H bond length. Full lines represent  $\Sigma^+$  symmetry, dashed lines  $\Pi$  symmetry.

FIG. 3. Calculated adiabatic potential energy curves for the lowest lying  $^2A'$  and  $^2A''$  states of  $C_2H$  as functions of the  $R_{CH}$  distance for  $\theta$  angles between  $0^\circ$  and  $80^\circ$ . Full lines represent  $A'$  symmetry, dashed lines  $A''$  symmetry ( $\Sigma^+$  and  $\Pi$  symmetries for  $\theta=0^\circ$  respectively).

FIG. 4. Calculated adiabatic potential energy curves for the lowest lying  $^2A'$  and  $^2A''$  states of  $C_2H$  as functions of the  $\theta$  angle, keeping the  $R_{CH}$  distance fixed to 3.25 bohrs (a) and 2.75 bohrs (b). Full lines represent  $A'$  symmetry, dashed lines  $A''$  symmetry.

FIG. 5. Calculated adiabatic potential energy curves for the lowest lying  $^2A'$  and  $^2A''$  states of  $C_2H$  as functions of the  $R_{CH}$  distance for  $\theta = 90^\circ$ . Full lines represent  $A'$  symmetry, dashed lines  $A''$  symmetry. The three conical intersections are indicated by a,b,c respectively.

FIG. 6. Calculated squares of the dipole moments ( $au^2$ ) of the  $X^2\Sigma^+$  and  $A^2\Pi$  states in linear geometry as functions of the C-H bond length.

FIG. 7. Calculated squares of the transition dipole moments ( $au^2$ ) between the  $X^2\Sigma^+$  and  $A^2\Pi$  states and the other excited states in linear geometry as functions of the C-H bond length. It should be noted that the scale is not the same for each graph.

linear geometry ( $\theta=0^\circ$ ) $C_{\infty v}$ <sup>a</sup>	bent geometry ( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ) $C_s$	"T" geometry ( $\theta=90^\circ$ ) $C_{2v}$
1 $\sigma$	1a'	1a <sub>1</sub>
2 $\sigma$	2a'	1b <sub>2</sub>
3 $\sigma$	3a'	2a <sub>1</sub>
4 $\sigma$	4a'	3a <sub>1</sub>
1 $\pi_x$	1a''	1b <sub>1</sub>
1 $\pi_y$	5a'	2b <sub>2</sub>
5 $\sigma$	6a'	4a <sub>1</sub>
6 $\sigma$	7a'	3b <sub>2</sub>
2 $\pi_x$	2a''	1a <sub>2</sub>
2 $\pi_y$	8a'	5a <sub>1</sub>
7 $\sigma$	9a'	4b <sub>2</sub>

<sup>a</sup> The actual group used in the calculations is  $C_{2v}$ .

TABLE I. Correlation between molecular orbitals at different geometries.

	this work	ref. 45	ref. 47	ref. 49	ref. 51	ref. 52	ref. 53	ref. 61	experiment
<b>X <math>2\Sigma^+</math></b>									
E (au)	-76.4762	-76.2980	-76.3235	-76.4008	-76.4559	-76.3879		-76.4097	
R <sub>CC</sub> (au)	2.312	2.285	2.348	2.277	2.296	2.298	2.321	2.33/2.30 <sup>d</sup>	2.299 <sup>e</sup>
R <sub>CH</sub> (au)	2.032	2.012	2.008 <sup>a</sup>	2.009	2.023	1.999	2.016	2.04/2.00 <sup>d</sup>	1.968 <sup>e</sup>
$\mu$ (au)	0.27	0.31	0.30 <sup>b</sup>			0.28	0.27 <sup>c</sup>		
B (GHz)	43.07	44.07	42.10	44.35	43.64	43.73	42.89	42.45/43.66 <sup>d</sup>	43.67 <sup>f</sup>
<b>A <math>2\Pi</math></b>									
R <sub>CC</sub> (au)	2.462		2.487	2.455		2.396	2.451	2.48/2.44 <sup>d</sup>	2.436 <sup>g</sup>
R <sub>CH</sub> (au)	2.010		2.008 <sup>a</sup>	2.031		2.007	2.028	2.05/2.02 <sup>d</sup>	2.003 <sup>g</sup>
$\mu$ (au)	1.15					1.12	1.24 <sup>c</sup>		
B (GHz)	38.79		38.13	38.87		40.67	38.99	38.10/39.34 <sup>d</sup>	39.54 <sup>h</sup>
$\Delta E_{\text{vert}}$ (cm <sup>-1</sup> )	4355	5485	5800	4690		5000	5080	5400	
T <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> )	3550			2000	3650	2970	3300	3550	3692 <sup>i</sup> ,3600 <sup>j</sup>

<sup>a</sup> Distances not optimized.

<sup>b</sup> At R<sub>CC</sub> = 2.274 bohrs.

<sup>c</sup> Estimated from curves given in fig. 1 of ref. 54.

<sup>d</sup> First result obtained with a DZP basis set, second one with a TZP basis set.

<sup>e</sup> Ref. 30.

<sup>f</sup> Ref. 2,7,25.

<sup>g</sup> Ref. 18.

<sup>h</sup> Calculated with the distances given in ref. 18.

<sup>i</sup> Ref. 13-15.

<sup>j</sup> Ref. 17,18.

TABLE II. Properties of the X  $2\Sigma^+$  and A  $2\Pi$  states compared with previous works.

$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	Reference	
C-H stretching	bending	C-C stretching		
3612		1848	21,22,23	experiment
	375		14	
	389		15,16	
3547/3299			19	
		1840.6	31	
	371.6		33	
	371.6		38	
3450	542	2044	49	theory
3484	470	1900	50	
3497	298	1883	51	
3600	549	1848	52	
3550	370	1875	55	
3537	1956	1839	75	
3328	275	2017	92	
3346	570	1975	this work	

TABLE III: Summary of experimental and theoretical values for vibrational frequencies in  $C_2H$  ( $cm^{-1}$ ).

BOND	$D_0$ (kcal/mol)	Reference
C-H	106.6	this work (theor.)
	$95.6 \pm 2.2^a$	75 (theor.)
	$102.5 \pm 3^b$	
	$112.4 \pm 2.0^c$	74 (theor.)
	$116.3 \pm 2.6$	76 (exp.)
	$112.1 \pm 0.9^d$	
	$112.0 \pm 0.8$	77 (exp.)
C-C	161.9	this work (theor.)
	160.4 <sup>a</sup>	75 (theor.)
	$168.9 \pm 13^b$	
	162.77	78 (theor.)
	$177.4 \pm 0.8$	76 (exp.)

<sup>a</sup>Calculated value.

<sup>b</sup>Estimated value.

<sup>c</sup>Estimated complete CI limit.

<sup>d</sup>Corrected value using  $\Delta H_{f,0}(C_2)=194.8 \pm 0.5$  kcal/mol from ref. 77.

TABLE IV: Bond dissociation energies in  $C_2H$  compared with previous works.



State	ENERGY (eV)			Dominant Configurations <sup>a</sup>	$\sum_i c_i^2$	type	
	this work	ref. 61	ref. 47				
1	1 $^2\Sigma^+$	0.00	0.00	0.00	0.88  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^4 5\sigma^2$	0.946	valence
2	1 $^2\Pi$	0.54	0.60	0.96	0.88  3 $\sigma^{24}\sigma^2 1\pi^3 5\sigma^2$	0.940	valence
3	1 $^4\Sigma^+$	4.70	4.84	4.94	0.86  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 2\pi^1$	0.939	valence
4	1 $^4\Delta$	5.87	5.98	6.22	0.86  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 2\pi^1$	0.940	valence
5	1 $^4\Pi$	6.31	6.59	7.35	0.84  3 $\sigma^{24}\sigma^2 1\pi^2 5\sigma^2 2\pi^1$	0.905	valence
6	1 $^4\Sigma^-$	6.59	6.73	6.91	0.84  3 $\sigma^{24}\sigma^2 1\pi^2 5\sigma^2 2\pi^1$	0.934	valence
7	2 $^2\Sigma^+$	6.63	6.73	7.32	0.72  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 2\pi^1$   0.11  3 $\sigma^{24}\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^1$	0.919	valence
8	2 $^2\Pi$	7.07	7.29	8.11	0.81  3 $\sigma^{24}\sigma^2 1\pi^2 5\sigma^2 2\pi^1$	0.904	valence
9	1 $^2\Sigma^-$	7.34	7.48	8.13	0.82  3 $\sigma^{24}\sigma^2 1\pi^2 5\sigma^2 2\pi^1$	0.936	valence
10	1 $^2\Delta$	7.57	7.70	8.27	0.83  3 $\sigma^{24}\sigma^2 1\pi^2 5\sigma^2 2\pi^1$	0.933	valence
11	2 $^2\Delta$	7.95	8.12	8.81	0.77  3 $\sigma^{24}\sigma^2 1\pi^2 5\sigma^2 2\pi^1$	0.920	valence
12	3 $^2\Pi$	8.05		9.96	0.84  3 $\sigma^{24}\sigma^2 1\pi^2 5\sigma^2 2\pi^1$	0.903	valence
13	3 $^2\Sigma^+$	8.19	8.11	9.60	0.58  3 $\sigma^{24}\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^1$   0.11  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 2\pi^1$	0.902	valence
14	2 $^4\Pi$	8.24	8.05	8.20	0.80  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 8\sigma^1$	0.919	rydberg
15	4 $^2\Pi$	8.34	8.17	8.48	0.63  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 8\sigma^1$   0.16  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 9\sigma^1$	0.915	rydberg
16	3 $^4\Pi$	8.49	8.47	8.92	0.68  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 9\sigma^1$	0.908	rydberg
17	2 $^4\Sigma^-$	8.57			0.76  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 2\pi^1$	0.907	valence
18	5 $^2\Pi$	8.70			0.45  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 2\pi^1$   0.20  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 8\sigma^1$	0.895	valence
19	6 $^2\Pi$	8.80	8.68	9.22	0.56  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 9\sigma^1$   0.20  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 8\sigma^1$	0.910	rydberg
20	2 $^4\Sigma^+$	8.99	8.91	8.85	0.91  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 3\pi^1$	0.923	rydberg
21	2 $^4\Delta$	9.20	9.03	8.91	0.90  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 3\pi^1$	0.931	rydberg
22	4 $^2\Sigma^+$	9.21	9.01	9.18	0.79  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 3\pi^1$	0.923	rydberg
23	3 $^2\Delta$	9.23	9.06	9.12	0.89  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 3\pi^1$	0.928	rydberg
24	7 $^2\Pi$	9.25		9.78	0.58  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 8\sigma^1$   0.16  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 9\sigma^1$	0.909	rydberg
25	3 $^4\Sigma^-$	9.30	9.10	8.95	0.89  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 3\pi^1$	0.930	rydberg
26	2 $^2\Sigma^-$	9.31	9.11	9.13	0.89  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 3\pi^1$	0.928	rydberg
27	8 $^2\Pi$	9.67		10.40	0.69  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 9\sigma^1$   0.12  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 7\sigma^1$	0.905	rydberg
28	3 $^4\Delta$	10.33			0.88  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 3\pi^1$	0.927	rydberg
29	4 $^4\Sigma^-$	10.44			0.89  3 $\sigma^{24}\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 3\pi^1$	0.926	rydberg

<sup>a</sup> The 1 $\sigma$  and 2 $\sigma$  (1s carbon core-orbitals) are not indicated.

TABLE V. Vertical excitation energies with respect to the X $^2\Sigma^+$  ground state.

State	Dominant Configurations <sup>a</sup> at $R_{CH} = 2$ bohrs	Dominant Configurations <sup>a</sup> at $R_{CH} = 9$ bohrs	$R_{CH}$ change	Products of dissociation
X $^2\Sigma^+$	0.89   $3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi^4 5\sigma^2$	0.72   $3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi^4 5\sigma^2$   0.14   $3\sigma^0 4\sigma^1 1\pi^4 5\sigma^2 7\sigma^2$	-	$C_2(X \ ^1\Sigma_g^+) + H (2S)$
2 $^2\Sigma^+$	0.70   $3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 2\pi^1$   0.11   $3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^1$	0.85   $3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi^4 5\sigma^2 7\sigma^1$	3	$C_2(c \ ^3\Sigma_u^+) + H (2S)$
3 $^2\Sigma^+$	0.60   $3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^1$   0.10   $3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 2\pi^1$	0.76   $3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi^2 5\sigma^2 7\sigma^2$   0.11   $3\sigma^0 4\sigma^1 1\pi^4 5\sigma^2 7\sigma^2$	3.5	$C_2(B \ ^1\Sigma_g^+) + H (2S)$
4 $^2\Sigma^+$	0.86   $3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 3\pi^1$	0.72   $3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi^4 5\sigma^2 7\sigma^1$   0.15   $3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 2\pi^1$	3.5	$C_2(D \ ^1\Sigma_u^+) + H (2S)$
A $^2\Pi$	0.88   $3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^3 5\sigma^2$	0.89   $3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 7\sigma^1$	4.5	$C_2(a \ ^3\Pi_u) + H (2S)$
2 $^2\Pi$	0.82   $3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^2 5\sigma^2 2\pi^1$	0.90   $3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 7\sigma^1$	2.5	$C_2(A \ ^1\Pi_u) + H (2S)$
3 $^2\Pi$	0.84   $3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^2 5\sigma^2 2\pi^1$	0.82   $3\sigma^1 4\sigma^1 1\pi^3 5\sigma^2 7\sigma^2$	3.5	$C_2(d \ ^3\Pi_g) + H (2S)$

<sup>a</sup> The  $1\sigma$  and  $2\sigma$  (1s carbon core-orbitals) are not indicated.

TABLE VI. Evolution of the main configurations as functions of the internuclear distance.

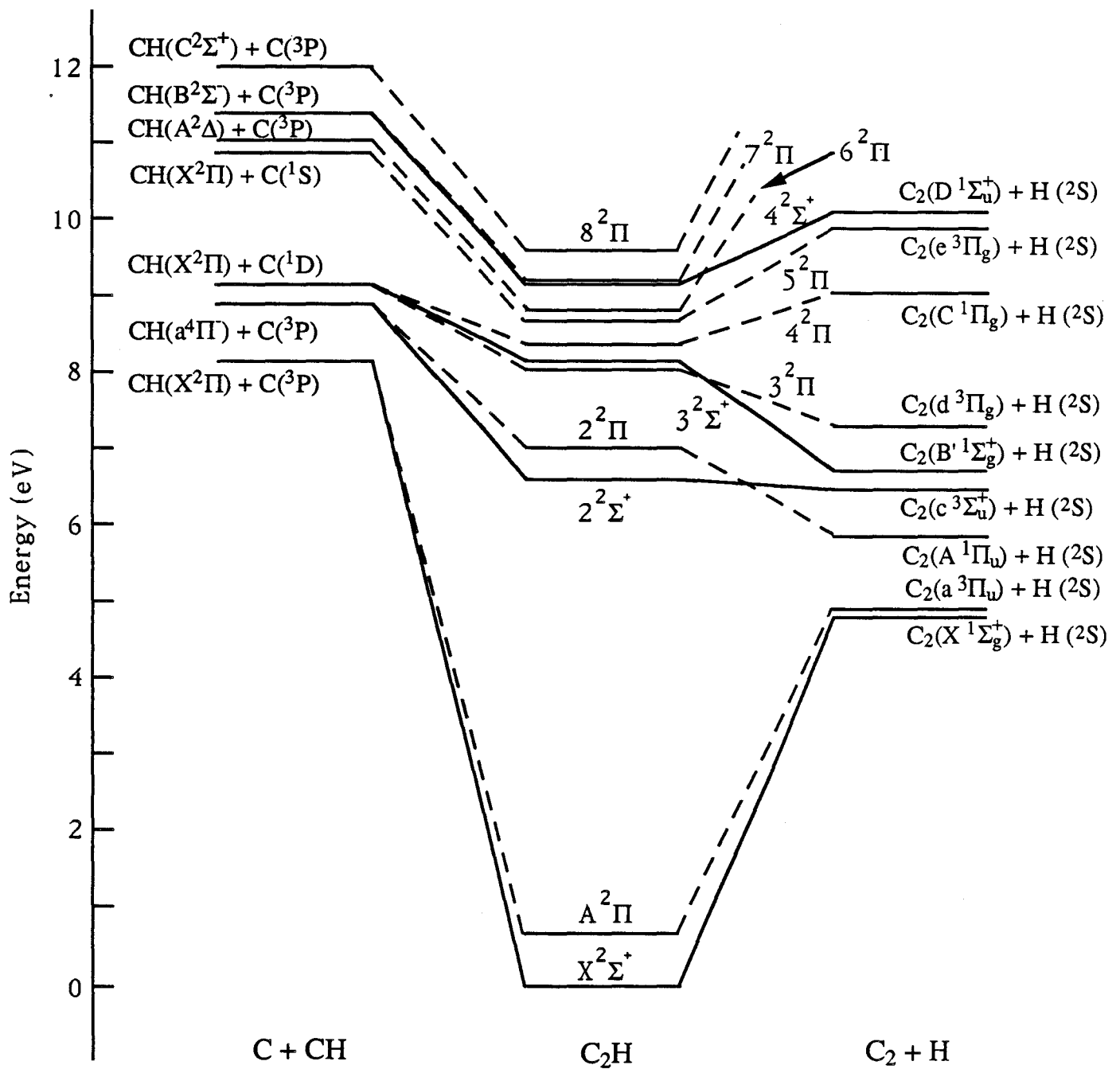


Fig. 1. Duflot, Robbe, Flament, "Ab initio potential ..."

Fig. 2. Duflot, Robbe, Flament, "Ab initio potential ..."

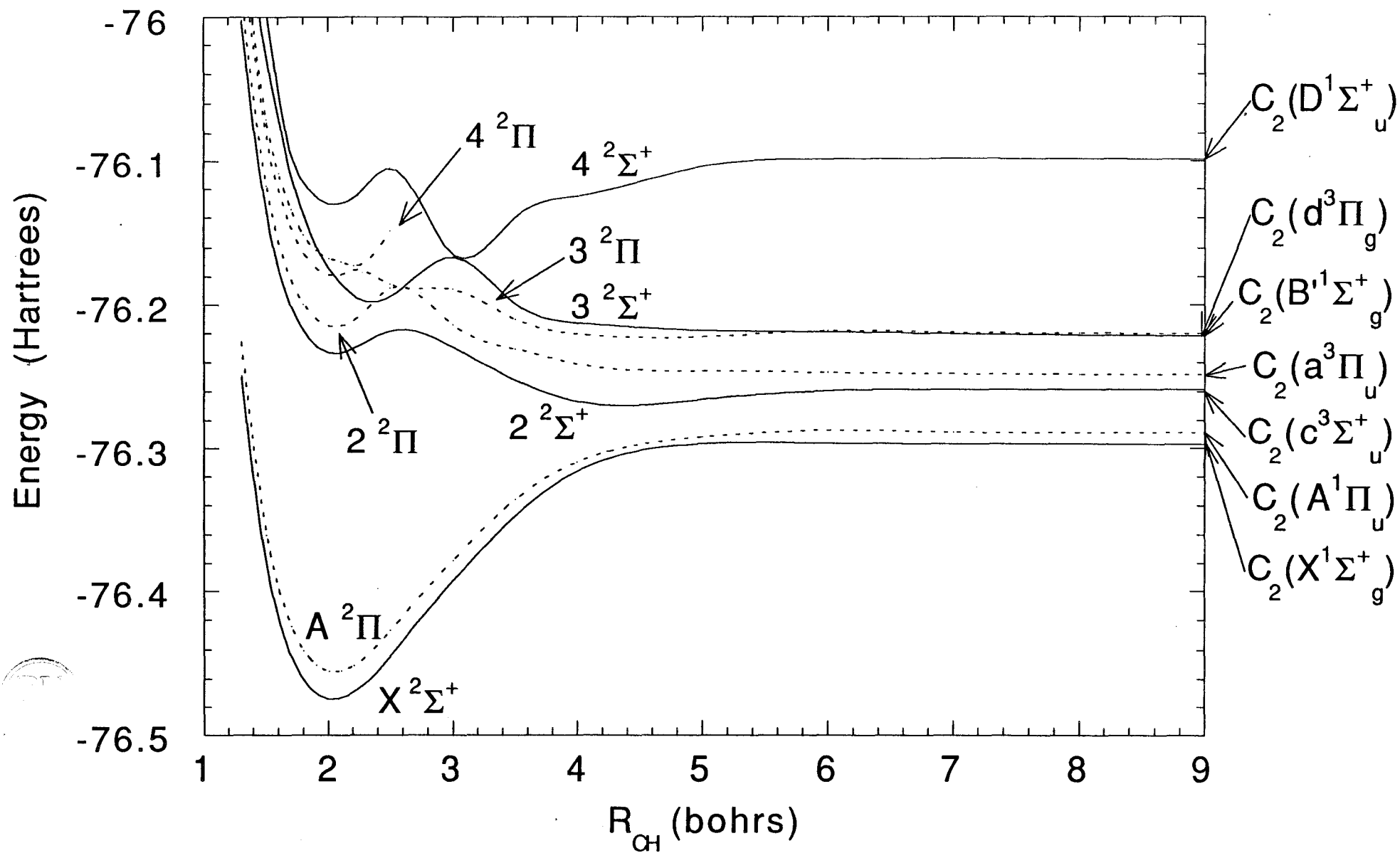


Fig. 3. Duflot, Robbe, Flament, "Ab initio potential ..."

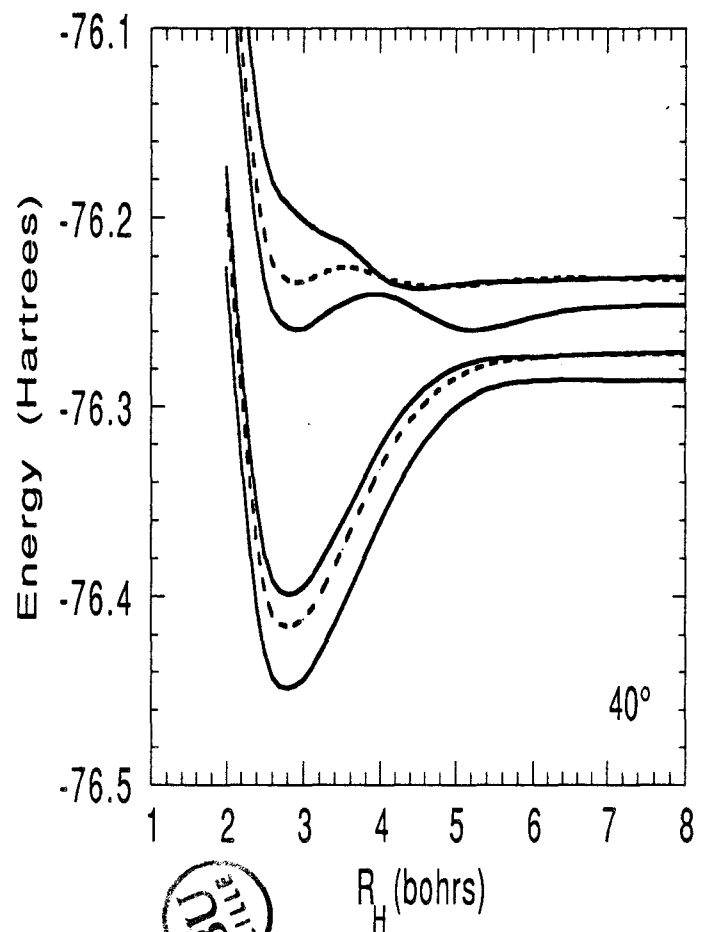
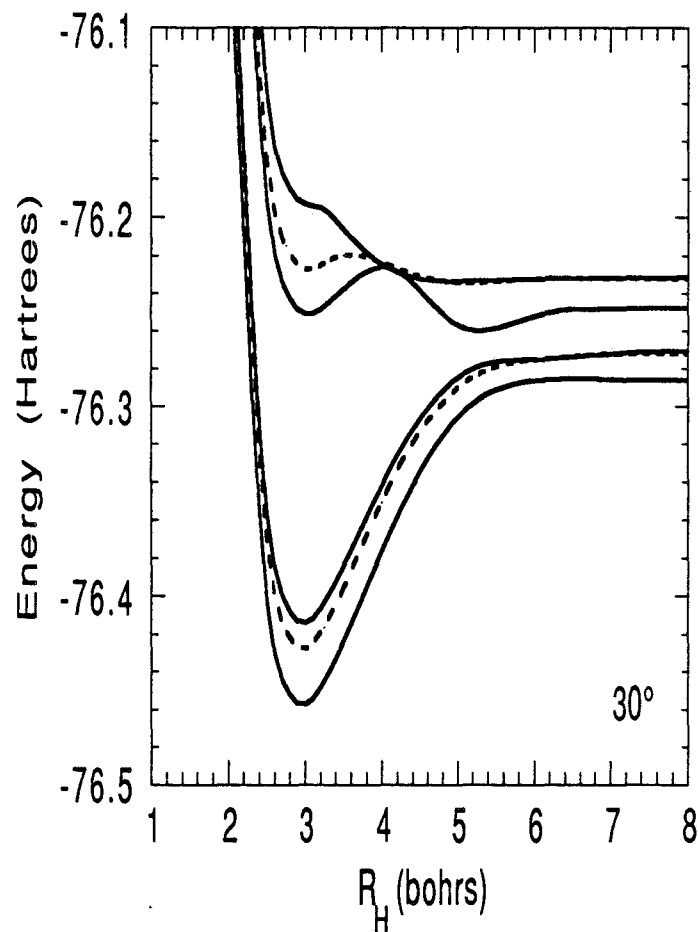
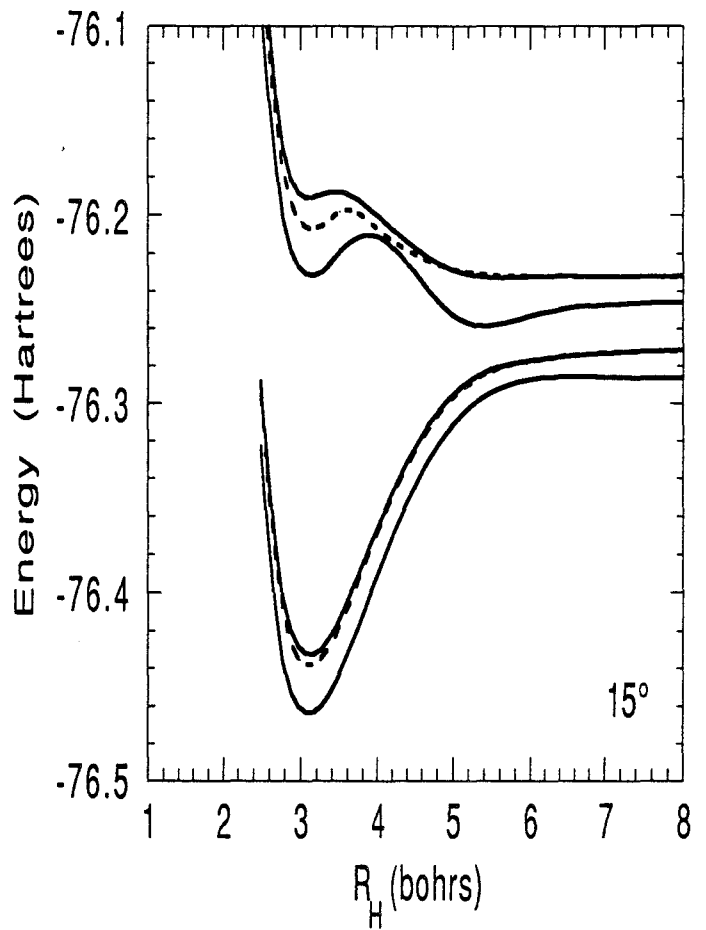
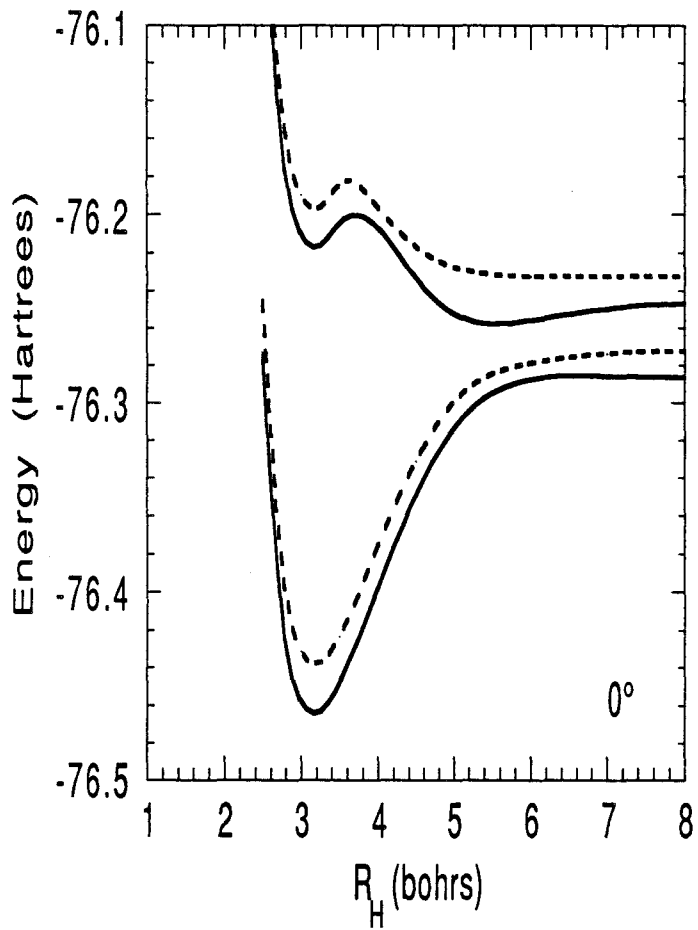


Fig. 3. DufLOT, Robbe, Flament, "Ab initio potential ..."

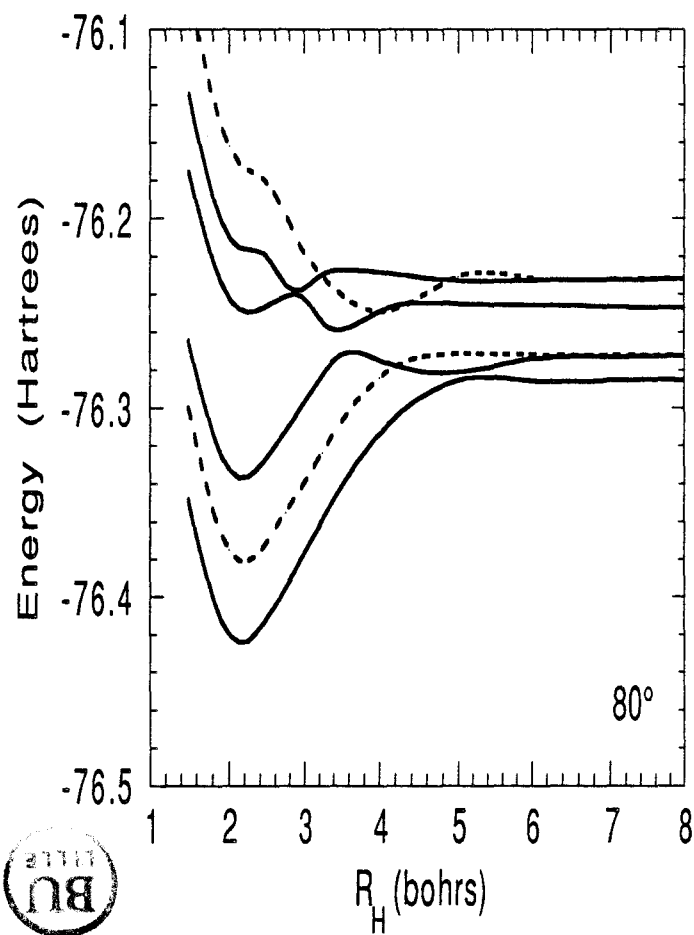
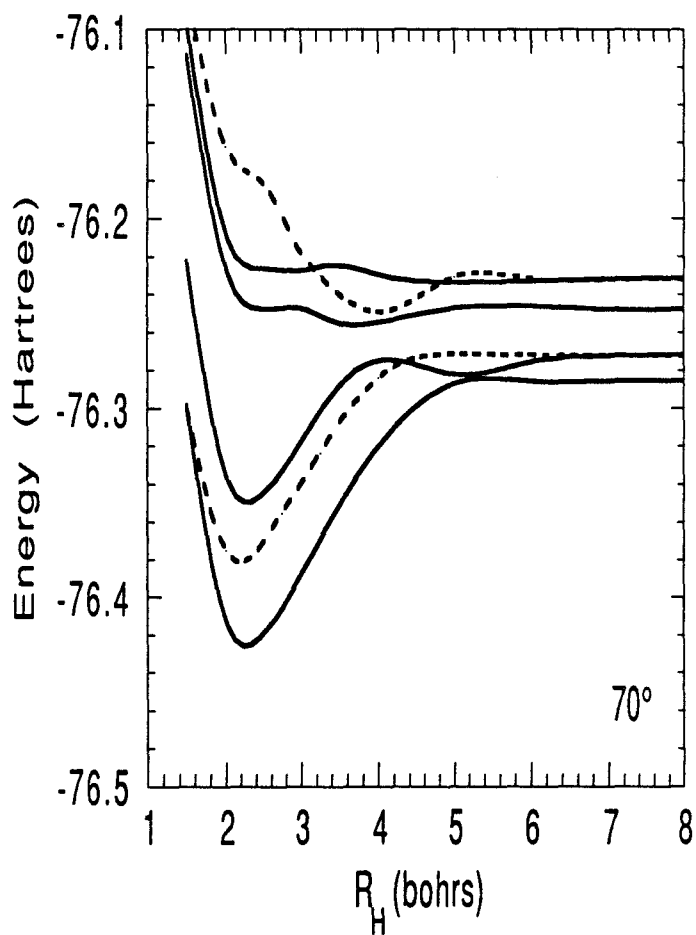
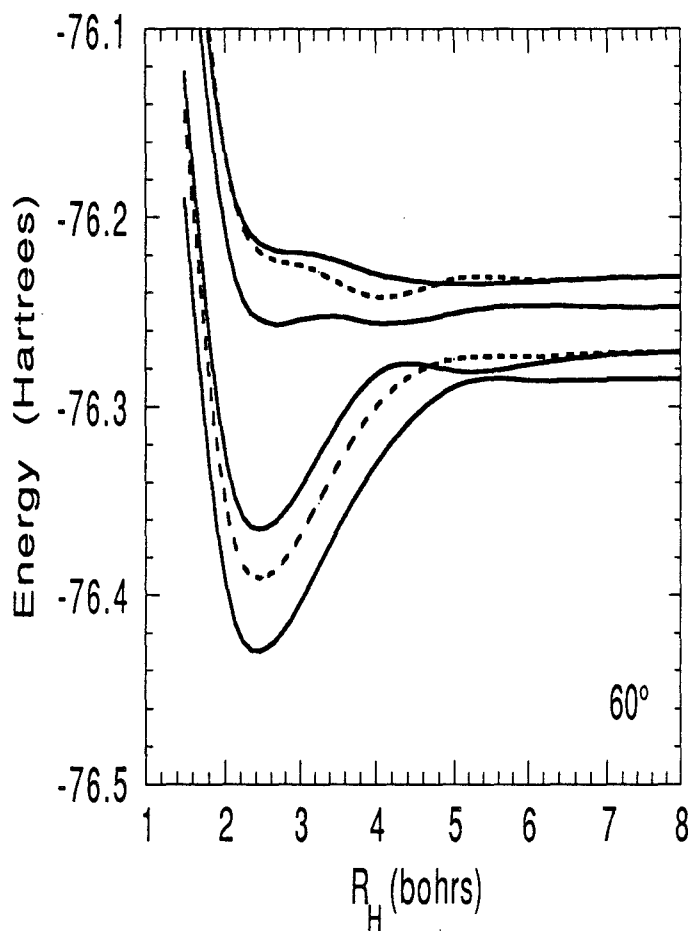
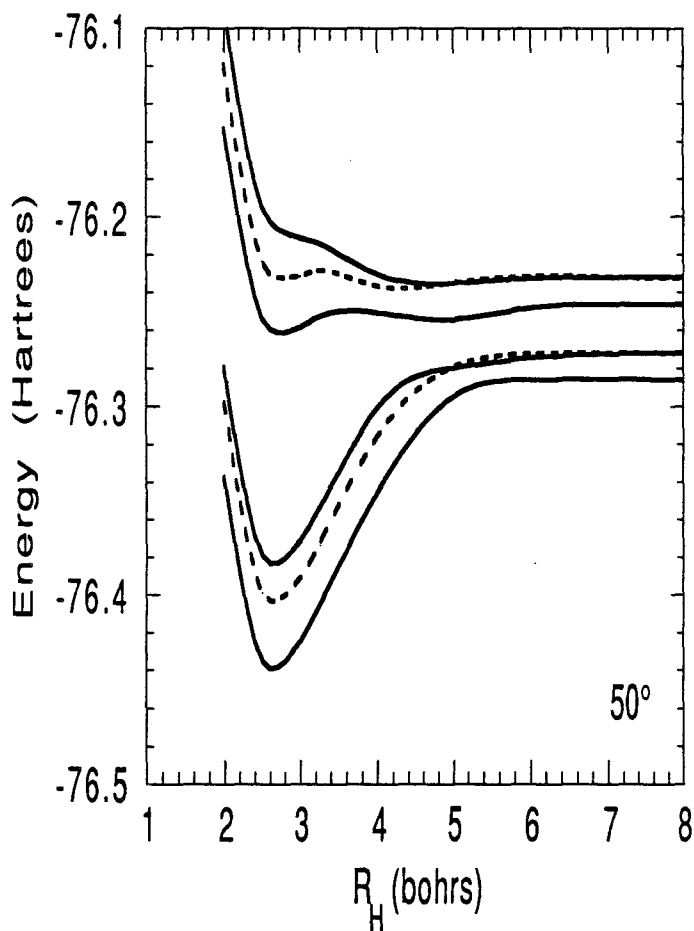


Fig. 4. Duflot, Robbe, Flament, "Ab initio potential ..."

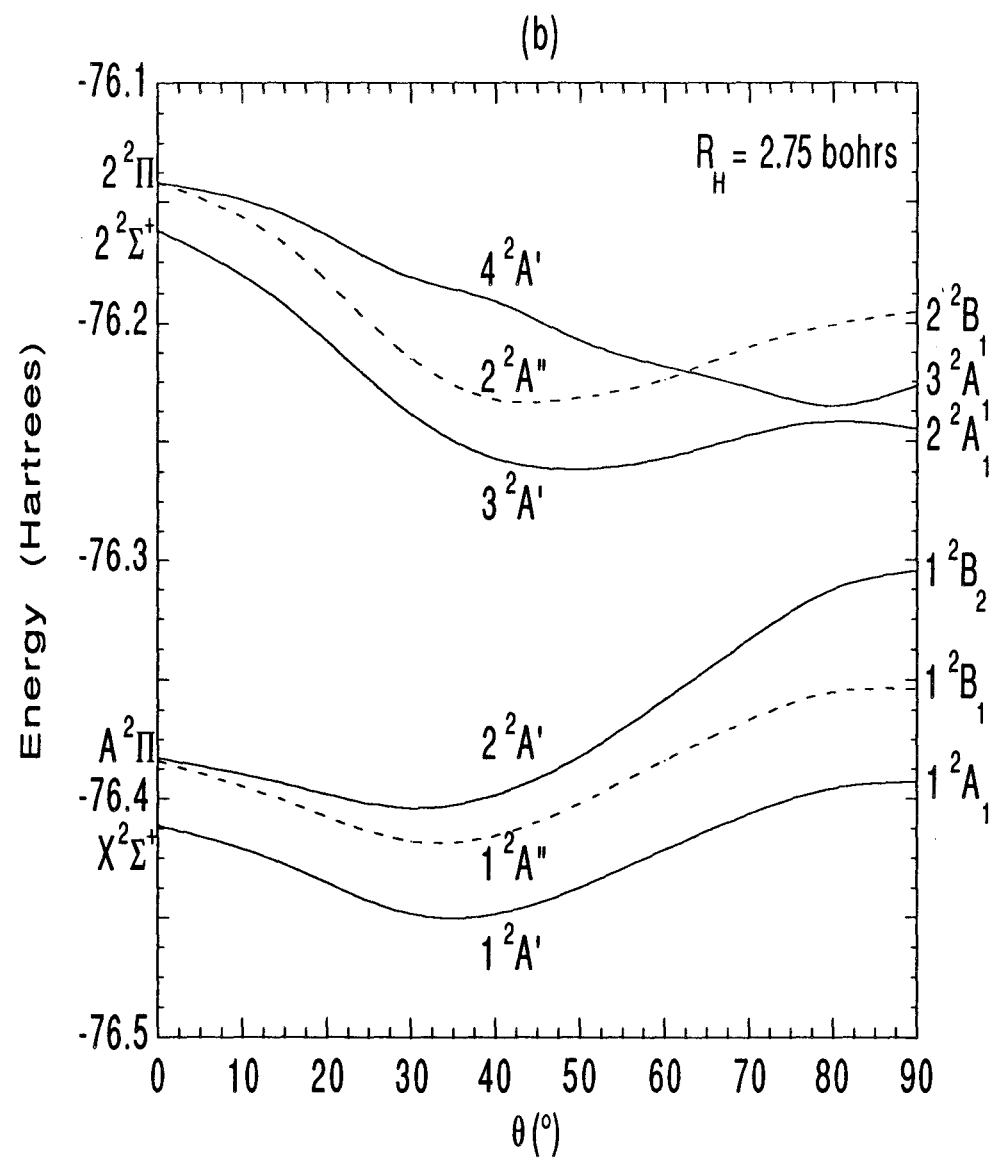
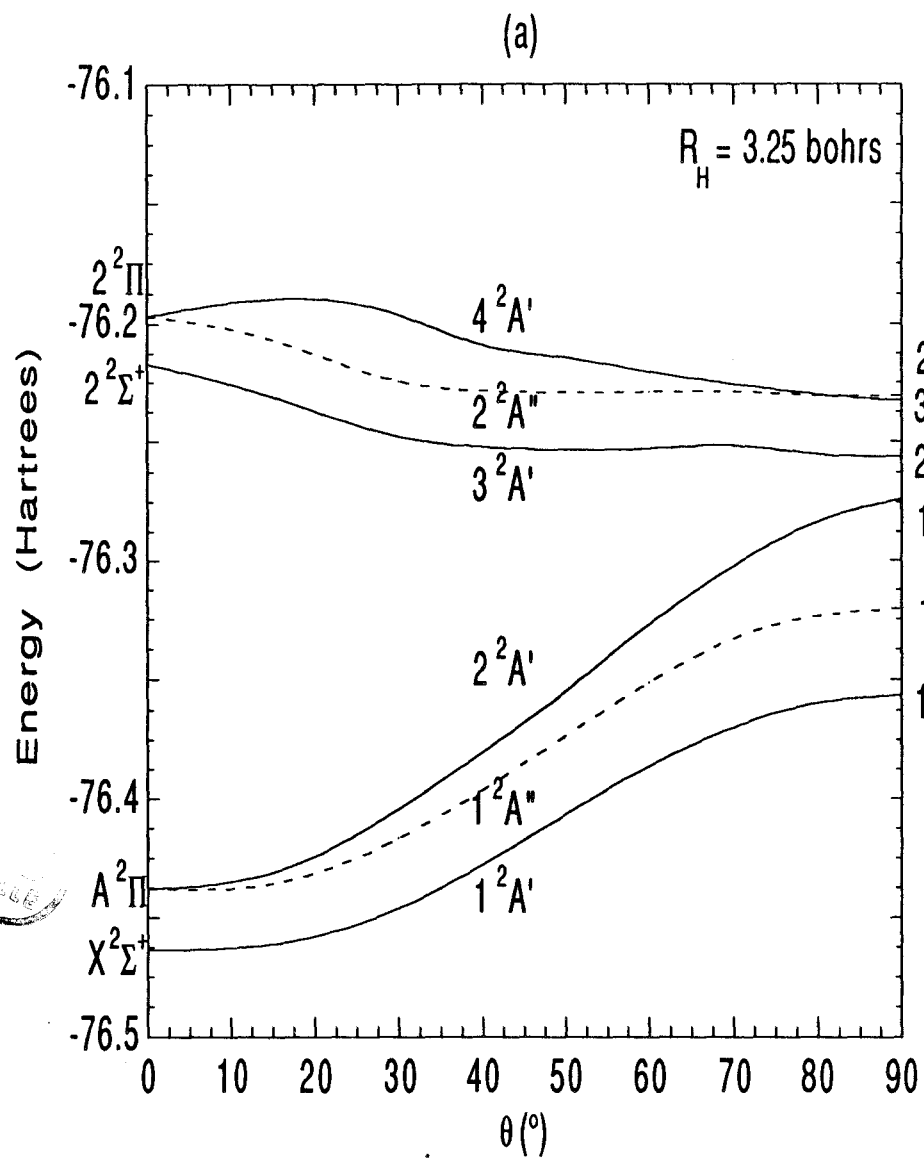


Fig. 5. Duflot, Robbe, Flament, "Ab initio potential ..."

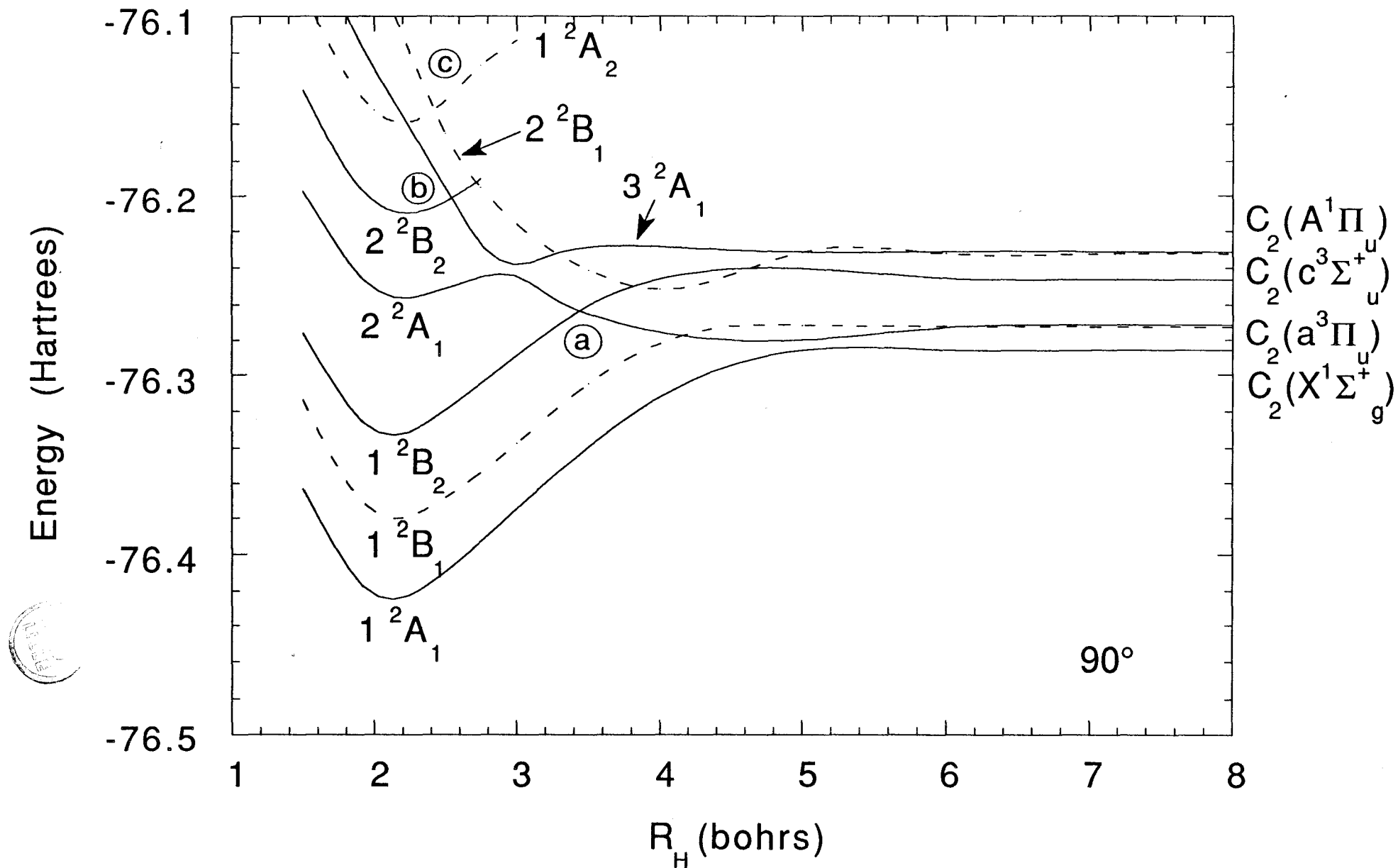




Fig. 6. Duflot, Robbe, Flament, "Ab initio potential ..."

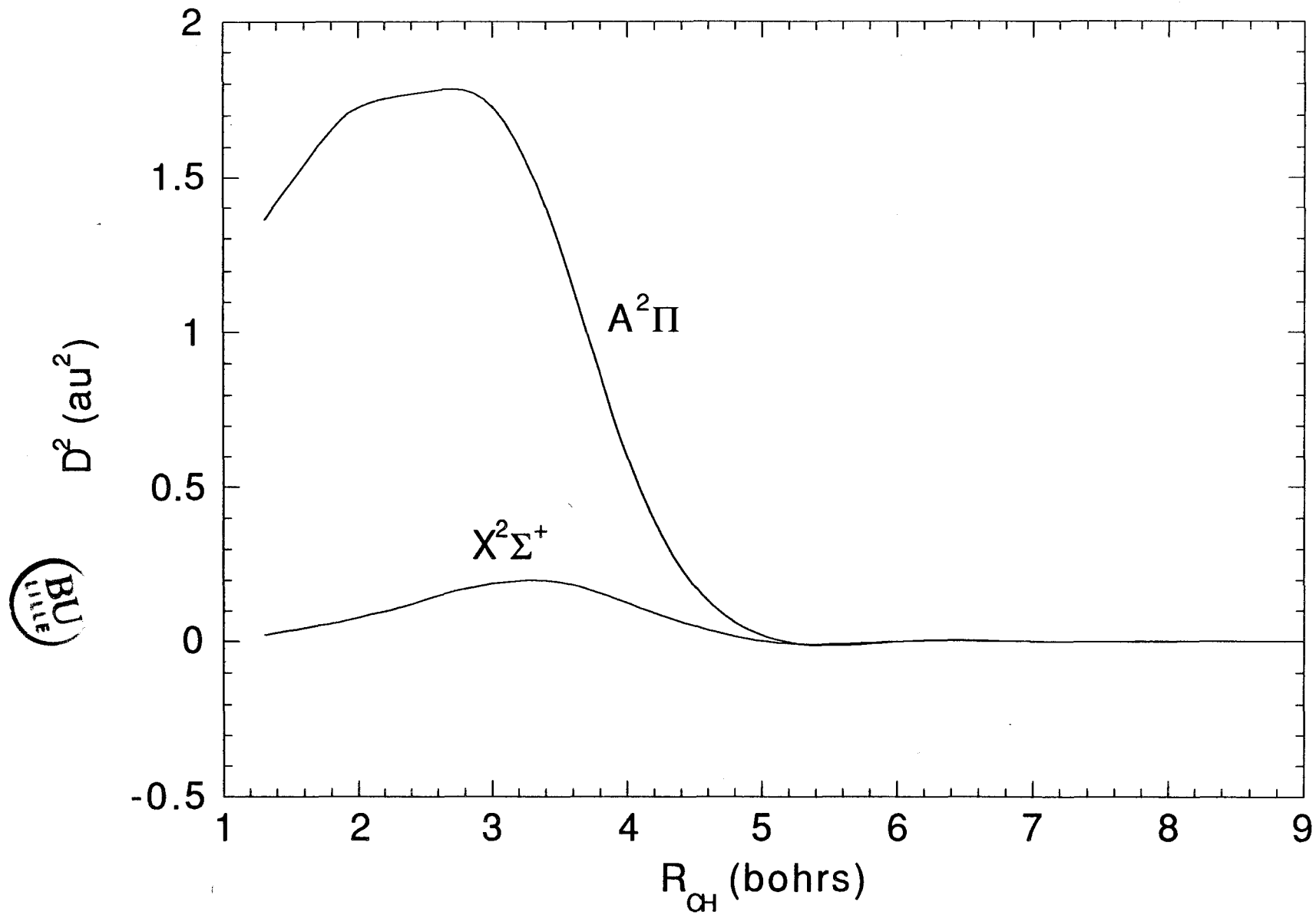
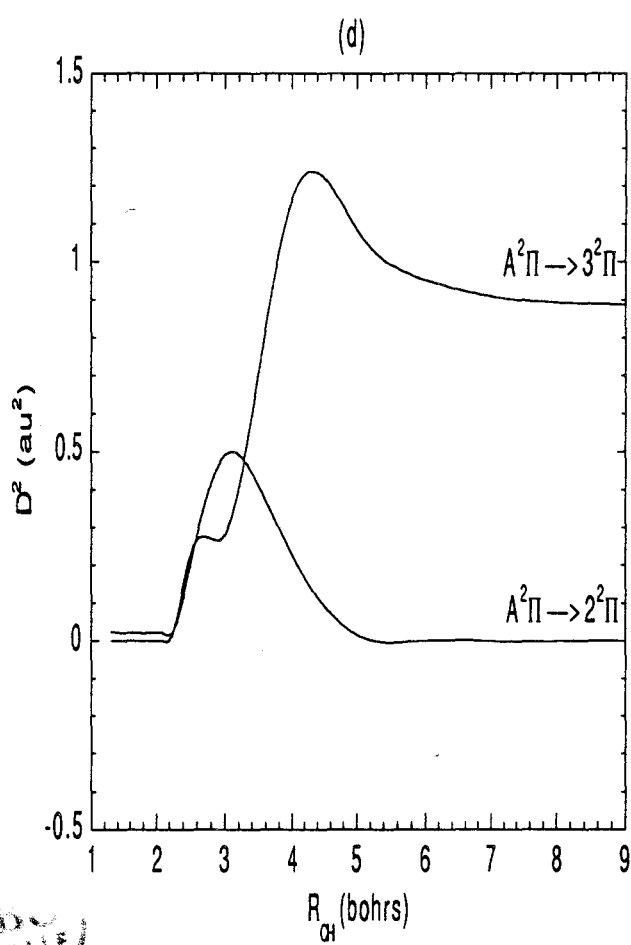
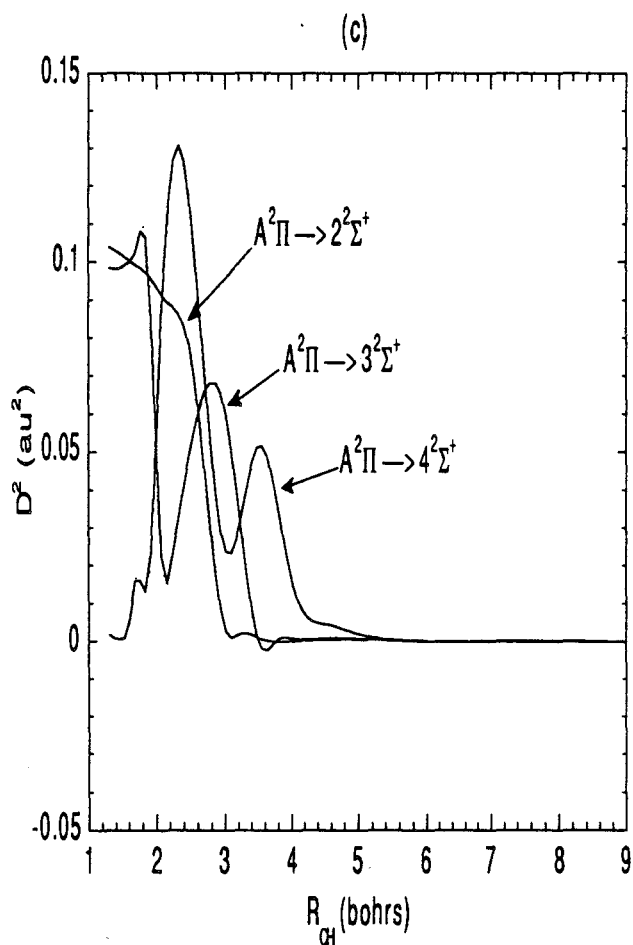
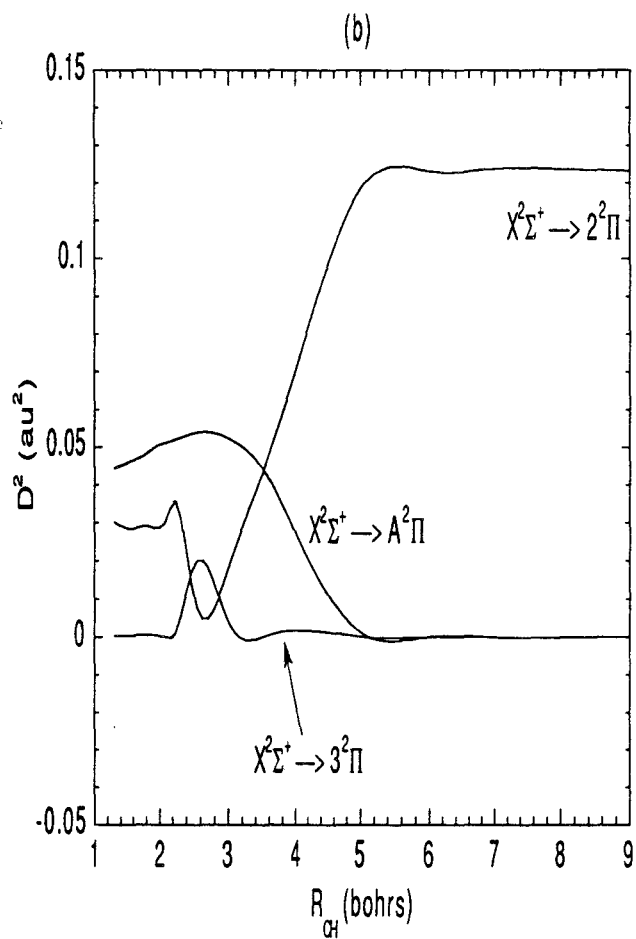
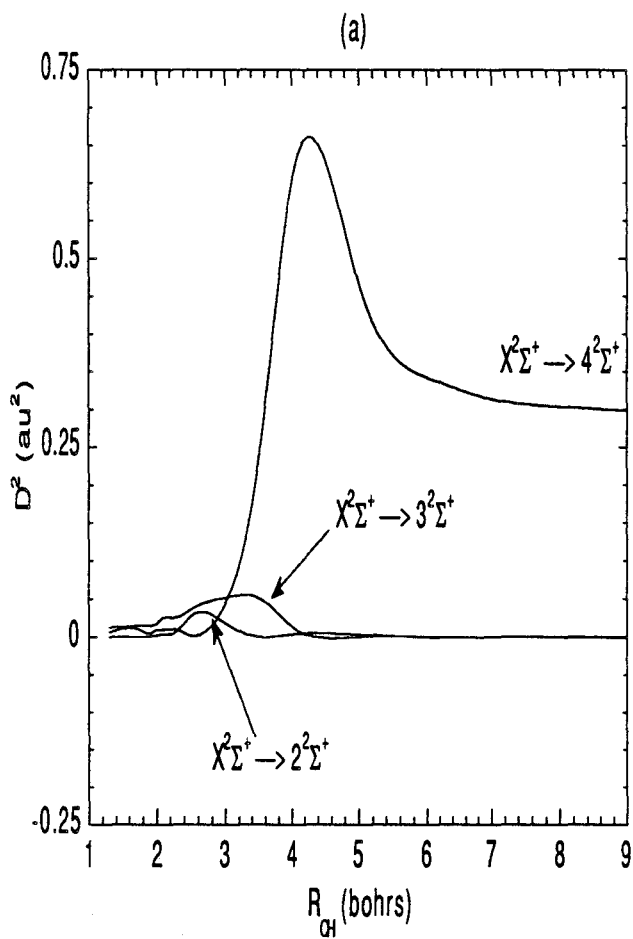


Fig. 7. Duflot, Robbe, Flament, "Ab initio potential ..."



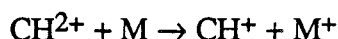
# CHAPITRE 5

## ETUDE DE LA FRAGMENTATION DU DICATION ACETYLENE $C_2H_2^{++}$

# ETUDE DE LA FRAGMENTATION DU DICATION ACÉTYLENE $C_2H_2^{++}$

Bien qu'ils aient été observés dans des expériences de spectrométrie de masse depuis plus de 70 ans [5.1], les ions multiples chargés continuent de poser un grand nombre de problèmes tant au niveau théorique qu'expérimental.

Du point de vue fondamental, il s'agit d'expliquer comment un ion multiplement chargé peut être métastable et quelles sont sa géométrie et sa configuration d'équilibre, sa durée de vie et la dynamique de sa fragmentation. Les informations obtenues peuvent ensuite permettre de mieux comprendre comment ces ions interagissent avec des molécules neutres ou des électrons (transfert de charge). Ce genre de réactions a une grande importance dans l'étude des milieux ionisés (plasmas) tant terrestres qu'astrophysiques : atmosphères planétaires, halos de comètes et milieu interstellaire. Pour ne citer qu'un exemple significatif, on a récemment proposé [5.2], pour expliquer le désaccord persistant entre les abondances prédites et observées de CH et CH<sup>+</sup> dans l'espace interstellaire, la réaction suivante :



Au cours des dernières années, les progrès des techniques expérimentales (en particulier l'utilisation du rayonnement synchrotron et la spectroscopie de coïncidence) ont permis de réunir un grand nombre de données quantitatives sur les dications polyatomiques. Toutefois, ce type d'expériences ne fournit aucune indication structurale sur les molécules étudiées. C'est la raison pour laquelle on a recours aux méthodes de la chimie quantique pour obtenir ces informations. Cette interaction expérience-théorie permet d'aboutir à une vision très complète des processus étudiés, ainsi que l'illustre ce chapitre consacré à l'étude de  $C_2H_2^{++}$ .

Le dication acétylène  $C_2H_2^{++}$  a déjà fait l'objet d'un grand nombre d'études tant théoriques qu'expérimentales car c'est l'un des plus petits dications polyatomiques stables. Il a d'abord été observé dans le spectre de masse de  $C_2H_2$  [5.3-5.5], avant de faire l'objet de diverses études par spectroscopie Auger [5.6,5.7], double transfert de charge [5.8-5.10] et spectroscopie de coïncidence [5.11]. Les résultats de Eland [5.11] ont notamment révélé la présence du fragment  $CH_2^+$  parmi les produits de dissociation. Ceci indique en particulier que le dication subit avant de se dissocier une réaction semblable à l'isomérisation acétylène-vinylidène bien connue pour les espèces neutres.

Du point de vue théorique, le dication  $C_2H_2^{++}$  a été étudié par des méthodes semi-empiriques [5.12-5.15], au niveau SCF [5.11] et au niveau MP4 par Pople [5.16]. Toutefois, les travaux les plus précis concernent le calcul du spectre Auger par la technique des fonctions de Green [5.17,5.18] qui est en bon accord avec les mesures obtenues par Rye [5.6].

C'est dans le but de comprendre plus en détail les processus de fragmentation du dication acétylène qu'une étude à la fois expérimentale et théorique a été entreprise. Les mesures ont été effectuées par R. Thissen et J. Delwiche de l'Université de Liège grâce au rayonnement synchrotron produit par l'accélérateur Super-ACO (Anneau de Collision d'Orsay) situé à l'Université d'Orsay. Ces expériences ont été complétées par J.H.D. Eland de l'Université d'Oxford, qui a fourni des informations sur l'énergie cinétique libérée.

La première section est consacrée à un très bref aperçu des techniques expérimentales utilisées, ainsi qu'à un résumé des résultats dont les calculs ab initio entrepris ont cherché à rendre compte. De plus amples détails peuvent être trouvés dans l'article constituant l'annexe B ainsi que dans la thèse de R. Thissen et les références qui y sont citées [5.19].

## I. RESUME DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

### 1) Principe des méthodes PEPICO et PEPIPICO

Les mesures sont effectuées grâce à un spectromètre à temps de vol représenté schématiquement sur la figure I.1. Les photons du rayonnement synchrotron arrivent normalement au plan de la figure dans la cellule où on introduit le gaz  $C_2H_2$ . Suivant leur énergie, ces photons provoquent la double ionisation de l'acétylène et sa dissociation en divers fragments chargés ou non.

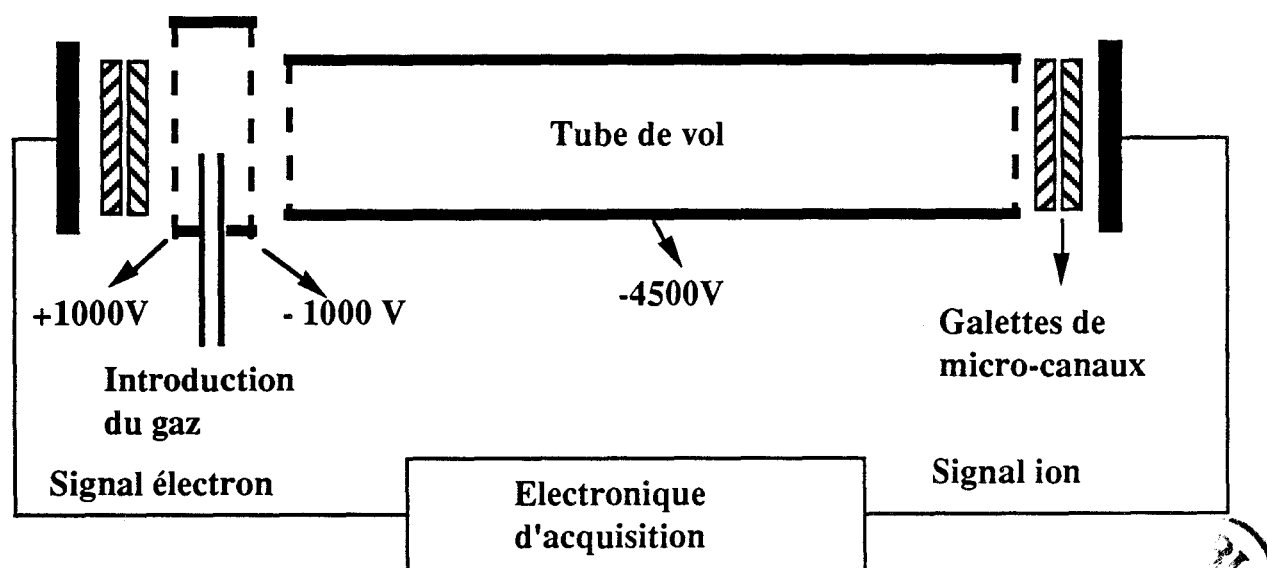


Figure I.1. Schéma de principe d'un spectromètre temps de vol.

Le champ électrostatique de 2000 V/cm qui règne dans la cellule extrait les particules chargées et les accélère vers leurs détecteurs respectifs (galettes de micro-canaux). Les électrons sont détectés quasi-instantanément tandis que les ions positifs traversent d'abord le tube de vol. Le temps de vol d'un ion à travers ce tube est relié à sa masse  $m$  et à sa charge  $q$  par la relation [5.19] :

$$t = a + b\sqrt{\frac{m}{q}} \quad (\text{I.1})$$

où  $a$  et  $b$  sont des constantes.

Dans les techniques de spectroscopie de coïncidence, la détection d'un électron fixe le début d'une fenêtre de temps (durée typique  $1\mu\text{s}$ ) pendant laquelle on mesure le temps de vol des ions détectés, c'est-à-dire l'intervalle de temps séparant la détection de l'électron de celle de l'ion. On peut notamment construire deux types de spectres :

- spectre PEPICO (Photo-Electron-Photo-Ion Coincidence). Un seul ion est détecté dans la fenêtre de temps. On représente l'intensité détectée en fonction du temps de vol .

- spectre PEPIICO (Photo-Electron-Photo-Ion-Photo-Ion Coincidence). On détecte deux ions issus de la même fragmentation. On représente le résultat sous forme d'un spectre à deux dimensions avec en abscisse le temps de vol du premier ion et en ordonnée le temps de vol du deuxième. Le spectre prend la forme d'une tache plus ou moins intense et plus ou moins inclinée suivant la manière dont se déroule la dissociation (voir par exemple la figure 3 de l'article donné dans l'annexe B).

Les informations que l'on peut tirer de ces spectres sont les suivantes :

- section efficace de formation des ions et en particulier seuil d'apparition.
- énergie cinétique de l'ion à l'issue de la fragmentation.
- pour les spectres PEPIICO : dynamique de la fragmentation, informations sur la simultanéité ou la séquentialité des réactions (dissociations en deux et trois corps) et énergie cinétique libérée à chaque étape.

On peut remarquer que l'on n'obtient pas d'information sur les particules neutres qui peuvent éventuellement se former puisque celles-ci ne sont pas détectées.

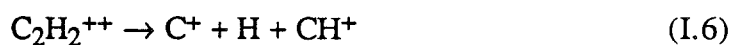
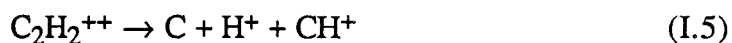
## 2) Résultats

L'analyse des spectres PEPIICO fait apparaître un certain nombre de processus de fragmentation. Outre la réaction de double ionisation  $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^{++}$ , on distingue :

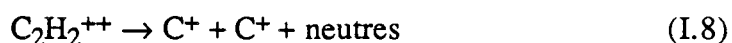
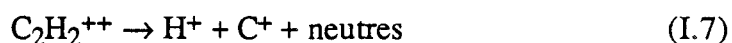
•trois processus à deux corps :



•trois processus à trois corps :



•deux processus pour lesquels il est impossible de dire s'il s'agit de dissociations à trois ou à quatre corps :



Le tableau I.1 et la figure I.2 ci-dessous résument les principaux résultats obtenus.

Ions	Neutre	Intensité relative (%) à 50 eV	Seuil d'apparition eV	Point singulier eV
$\text{C}_2\text{H}_2^{++}$	-	21.6	$31.7 \pm 0.1$	-
$\text{C}_2\text{H}^+ / \text{H}^+$	-	31.7	$34.0 \pm 0.2$	-
$\text{CH}^+ / \text{CH}^+$	-	20	$35.5 \pm ?$	37
$\text{CH}_2^+ / \text{C}^+$	-	2.3	$34.0 \pm 0.2$	37
$\text{C}_2^+ / \text{H}^+$	H	11.7	$38.0 \pm 0.4$	40
$\text{C}^+ / \text{CH}^+$	H	6.8	$38.0 \pm 0.4$	-
$\text{H}^+ / \text{CH}^+$	C	3.6	$40.0 \pm 0.4$	-
$\text{H}^+ / \text{C}^+$	CH	1.9	$43.5 \pm 0.8$	-
$\text{C}^+ / \text{C}^+$	HH	0.4	$39.0 \pm 2.0$	-

Tableau I.1. Seuils d'apparition et intensités relatives des différents fragments apparaissant dans la dissociation de  $\text{C}_2\text{H}_2^{++}$ .

## Energie des photons (eV)

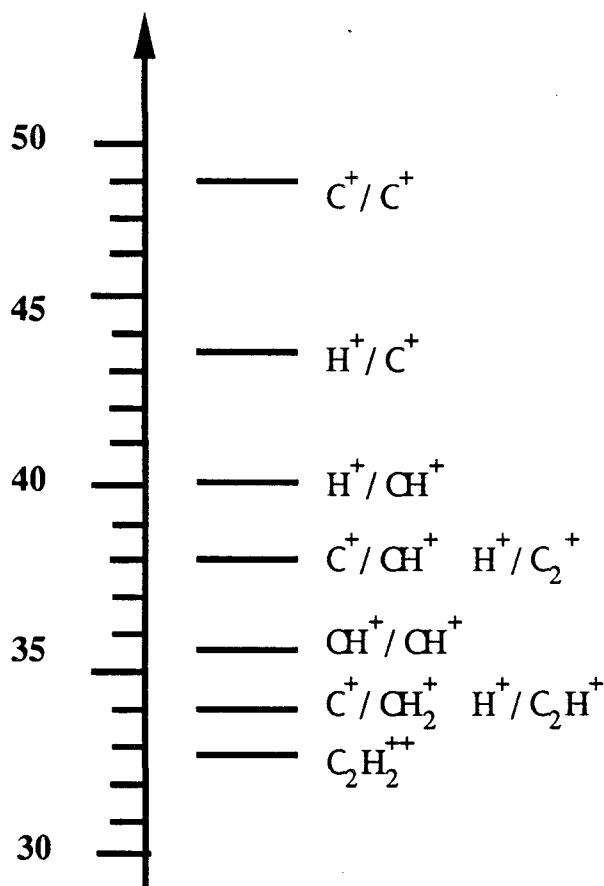
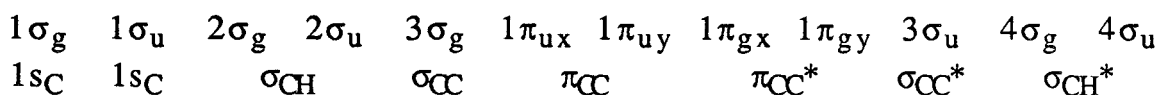


Figure I.2. Seuils d'apparition des différents fragments apparaissant dans la dissociation de  $C_2H_2^{++}$ .

## II. METHODE DE CALCUL

Les atomes sont représentés par une base de gaussiennes du type triple-dzéta + polarisation (TZP) dans la contraction proposée par Dunning [5.20], soit (5s1p)/[3s1p] pour l'hydrogène et (11s6p)/[5s3p] avec une orbitale d de polarisation (exposant  $\alpha=0.7$ ) pour le carbone. La base comprend donc un total de 52 OA (pour l'acétylène). Les OM sont obtenues en optimisant l'état fondamental de chaque molécule étudiée au niveau MCSCF grâce au programme HONDO8 [5.21]. Pour ce faire, l'espace des orbitales est divisé en trois groupes (méthode CASSCF avec un espace actif de valence, voir aussi sections II et III du chapitre 2) : les orbitales 1s des atomes de carbone (qui sont gelées avec un nombre d'occupation fixé à 2 électrons), l'espace actif comprenant les orbitales liantes et anti-liantes de la molécule étudiée et enfin le reste des orbitales virtuelles. Par exemple, l'espace actif correspondant aux molécules  $C_2H_2$  et  $C_2H_2^{++}$  se définit comme suit (le caractère dominant de chaque orbitale est indiqué schématiquement en dessous) :





Pour les atomes isolés C et C<sup>+</sup> qui apparaissent comme produits de dissociation, on s'est limité à un calcul SCF classique qui est dans ce cas particulier l'équivalent d'un calcul CASSCF de valence pour les molécules (il n'y a pas de corrélation non-dynamique, qui est, rappelons-le, un effet d'origine moléculaire, dans un atome).

En ce qui concerne les géométries d'équilibre, elles ont été optimisées au niveau MCSCF, de même que les géométries des états de transition qui sont trouvées par la méthode de Cerjan et Miller implantée dans le programme HONDO8 [5.22]. Dans certains cas, une optimisation préliminaire au niveau SCF a permis d'obtenir une estimation de la géométrie cherchée. Le gradient de l'énergie est calculé analytiquement tandis que la hessienne est évaluée numériquement par la méthode des différences finies. Enfin, signalons que dans la majorité des cas, on n'a pas tenu compte de la correction vibrationnelle en énergie (zero-point energy ou ZPE) car elle induit des variations des écarts énergétiques calculés plutôt faibles (<5 kcal/mol = 0.22 eV), compte tenu de la précision des résultats expérimentaux.

Les OM naturelles MCSCF de l'état fondamental obtenues servent de point de départ à un calcul d'Interaction de Configurations (IC) effectué avec la version à deux classes du programme CIPSI (voir section III du chapitre 3). Dans le but de décrire avec une précision correcte le long du chemin de dissociation les différents états cherchés, des espaces S sont construits itérativement pour différentes valeurs de la distance internucléaire. Ces calculs tests sont arrêtés une fois que la norme de la correction de perturbation est inférieure à 10% pour tous les états. L'espace S final est obtenu par la réunion des différents espaces S ainsi construits. La taille maximale de l'espace S ainsi engendré est d'environ 450 déterminants pour une dimension de l'espace de perturbation P d'environ 5.10<sup>6</sup> déterminants. Pour les fragments isolés de petite taille (CH<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub><sup>+</sup> ou C<sub>2</sub><sup>+</sup>), on se contente d'augmenter la taille de l'espace S jusqu'à ce que l'énergie finale ait convergé et/ou la norme ait atteint une valeur comparable à celle obtenue pour C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>++</sup>. Enfin, le calcul final est effectué avec la version diagrammatique de CIPSI qui est plus performante en temps de calcul (voir section III du chapitre 3).

### III. ETUDE DU DICATION ACETYLENE

#### 1)Etat fondamental

La configuration électronique de l'état fondamental de l'acétylène neutre <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> est donnée par :

$$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 \quad (III.1)$$

La double ionisation s'effectue en excitant deux électrons de la liaison  $\pi$  pour aboutir à la configuration :

$$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^2 \quad (\text{III.2})$$

qui donne naissance à un état triplet  $^3\Sigma_g^-$  et à deux états singulets  $^1\Sigma_g^+$  et  $^1\Delta_g$ . En 1982, Pople et coll. [5.16] ont montré que c'était l'état  $^3\Sigma_g^-$  qui était l'état fondamental du dication acétylène avec le premier état excité  $^1\Delta_g$  situé 1.14 eV plus haut (niveau SCF). On retrouve la même situation que dans le cas du diborane  $B_2H_2$  [5.23,5.24] qui est la molécule isovalente à  $C_2H_2^{++}$ .

Les géométries d'équilibre des états fondamentaux  $^1\Sigma_g^+$  et  $^3\Sigma_g^-$  de l'acétylène neutre et de son dication sont données dans le tableau III.1 pour comparaison avec les travaux précédents:

	ce travail	[5.14]	[5.15]	[5.16]	[5.25]	[5.26]
	CASSCF TZP	MINDO3	MNDO	HF 6-31G*	CCSD TZ+2P	exp.
<b><math>C_2H_2</math> X <math>^1\Sigma_g^+</math></b>						
R(C-H) (Å)	1.062			1.057	1.060	1.060
R(C-C) (Å)	1.216			1.185	1.201	1.203
<b><math>C_2H_2^{++}</math> X <math>^3\Sigma_g^-</math></b>						
R(C-H) (Å)	1.137	1.110	1.096	1.113		
R(C-C) (Å)	1.344	1.346	1.380	1.308		

**Tableau III.1. Géométries d'équilibre des états fondamentaux de  $C_2H_2$  et  $C_2H_2^{++}$ .**

En ce qui concerne la molécule neutre, les longueurs de liaison sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, spécialement pour la liaison C-H, ainsi qu'avec le calcul "Coupled Cluster" poussé de Gallo [5.25]. Par contre, les valeurs obtenues par Pople [5.16] sont sous-estimées, ce qui est classique dans le cas d'un calcul SCF. A l'inverse, on sait que les calculs

MCSCF/CASSCF ont tendance à surestimer les longueurs de liaison par rapport à l'expérience, ce qui est vérifié pour la liaison C-C (1.216 Å au lieu de 1.203 Å).

Pour ce qui est du dication, on ne dispose pas de déterminations expérimentales ni de calculs théoriques précis mais seulement de calculs semi-empiriques. Ces méthodes étant paramétrées sur des mesures expérimentales effectuées sur les molécules neutres, les résultats obtenus sont peu fiables. Toutefois, il est tout à fait normal que la longueur de la liaison C-C dans le dication soit très supérieure à celle du neutre. Ceci est dû à l'affaiblissement de la liaison  $\pi$  provoqué par le départ des deux électrons. On obtient en fait une double liaison dont la longueur (1.344 Å) est très proche de la valeur expérimentale de la liaison CC dans l'éthylène (1.339 Å [5.26]). D'autre part, la longueur de la liaison C-H (1.137 Å) est beaucoup plus élevée que dans le cas de la molécule neutre et est quasiment identique à la valeur trouvée pour  $\text{CH}^+$  isolée (voir plus loin tableau IV.4). Cela s'explique en remarquant que l'analyse de population de Mulliken au niveau MCSCF donne une charge atomique de +0.5 sur l'hydrogène et +0.5 sur le carbone, similaires à ce que l'on obtient pour  $\text{CH}^+$ . Grossièrement, cela signifie que les deux charges positives sont localisées sur les liaisons CH.

Du point de vue énergétique, on a la situation suivante :

	E (MCSCF) (ua)	E (CIPSI) (ua)	norme
$\text{C}_2\text{H}_2 \text{ X } ^1\Sigma^+_g$	-76.978422	-77.164819	0.024
$\text{C}_2\text{H}_2^{++} \text{ X } ^3\Sigma^-_g$	-75.904086	-76.016613	0.034
$\Delta E$ (eV)	29.23	31.24	

**Tableau III.2. Caractéristiques énergétiques des états fondamentaux de l'acétylène et de son dication à leurs géométries d'équilibre respectives donnée dans le tableau III.1.**

La valeur de 31.24 eV obtenue est en bon accord avec celle (30.75 eV) obtenue par Pople [5.16] par un calcul MP4/6-31G\*\* aux géométries optimisées HF/6-31G\*, ainsi qu'avec celle obtenue par Burdick [5.13] à 30.93 eV par la méthode MINDO/3. Dans tout ce qui suit, sauf précision contraire, les énergies seront mesurées par rapport à l'énergie de l'état  $\text{X } ^1\Sigma^+_g$  de l'acétylène calculée à la géométrie d'équilibre CASSCF et seront données en eV pour faciliter la comparaison avec les mesures expérimentales.

## 2) Spectre d'excitation verticale

Outre la configuration fondamentale (III.2) qui donne naissance aux trois premiers états  $^3\Sigma^-_g$ ,  $^1\Sigma^+_g$  et  $^1\Delta_g$ , les premières configurations excitées sont les suivantes :

$$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^1 1\pi_u^3 \quad {}^3\Pi_u \quad {}^1\Pi_u \quad (\text{III.3})$$

$$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^1 3\sigma_g^2 1\pi_u^3 \quad {}^3\Pi_g \quad {}^1\Pi_g \quad (\text{III.4})$$

$$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^1 \pi_g^1 \quad {}^3\Sigma^+_u \quad {}^3\Delta_u \quad {}^1\Sigma^-_u \quad {}^1\Delta_u \quad {}^3\Sigma^-_u \quad {}^1\Sigma^+_u \quad (\text{III.5})$$

Le spectre vertical est obtenu en calculant l'énergie des états du dication à la géométrie d'équilibre de l'état X  $^1\Sigma^+_g$  de la molécule neutre. Les résultats obtenus, incluant la dimension ncf de l'espace S de CIPSI, la norme de la correction perturbative et les énergies absolues, sont indiqués dans le tableau III.3 où ils sont comparés à des travaux précédents tant théoriques qu'expérimentaux.

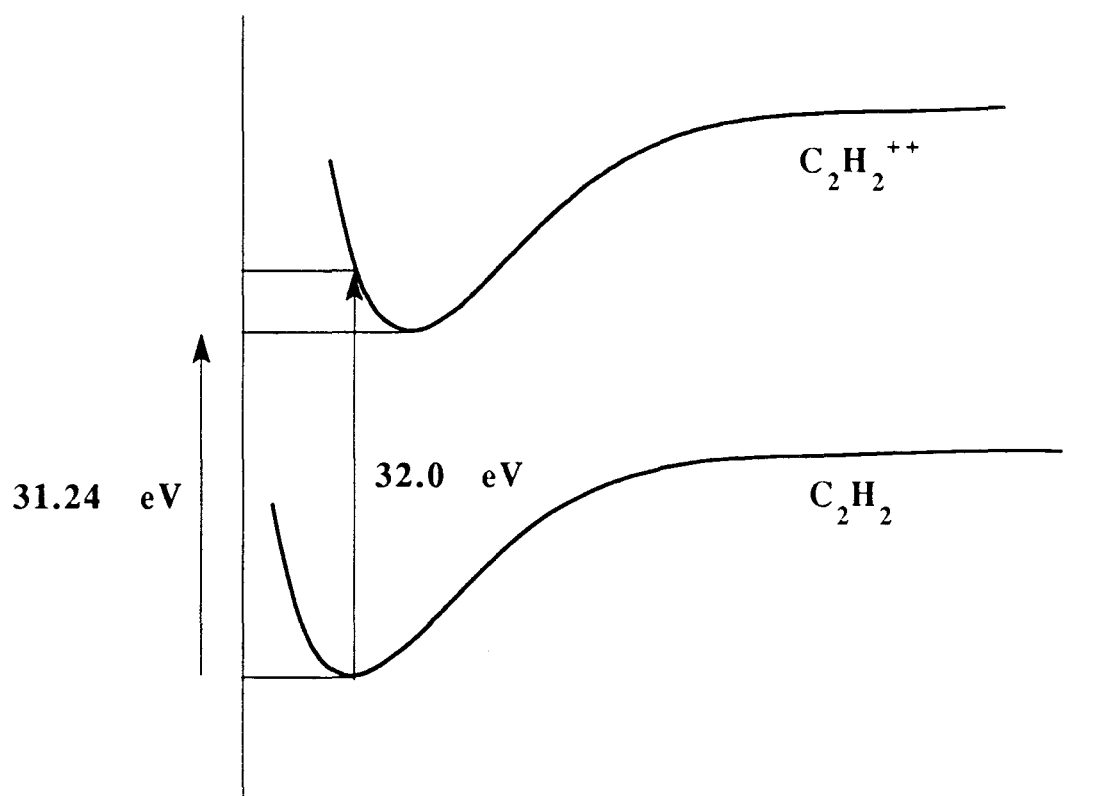


Figure III.1. Représentation schématique des états fondamentaux de l'acétylène et de son dication.

ETAT	ncf	norme	E (ua)	$\Delta E$ (eV)	théorie			expérience				
					[5.18] ADC <sup>a</sup>	[5.17] GFM <sup>b</sup>	[5.11] SCF	[5.11] DCT <sup>c</sup>	[5.7] Auger	[5.6] Auger	[5.9] DCT <sup>c</sup>	
$3\Sigma^-_g$	428	0.035	-75.989975	31.97	31.79		29.3					32.7±0.3
$1\Delta_g$	428	0.038	-75.955428	32.91	32.47	32.82	30.5	33.7				
$1\Sigma^+_g$	428	0.035	-75.931984	33.55	33.24	33.37	31.7	36±5	33.0	33.0		
$3\Pi_u$	442	0.087	-75.802470	37.07	36.75	37.05	36.5					37.9±0.4
$1\Pi_u$	442	0.093	-75.775109	37.81	37.64	37.67	37.4	38.4	37.6			
$3\Pi_g$	442	0.056	-75.740594	38.75	38.15	38.86	38.6			38.4		39.6±0.5
$1\Sigma^-_u$	428	0.052	-75.724270	39.20	39.91							
$3\Delta_u$	428	0.046	-75.712923	39.51	40.23							
$3\Sigma^+_u$	428	0.045	-75.706433	39.68	40.47							
$1\Pi_g$	442	0.056	-75.687160	40.21	39.62	36.63	39.8	41±1				
$3\Sigma^-_u$	428	0.064	-75.592142	42.79	43.88							
$1\Delta_u$	428	0.060	-75.529632	44.49	45.80							

a "Algebraic Diagrammatic Construction"

b "Green Function Method"

c "Double Charge Transfer"



Tableau III.3. Spectre d'excitation verticale de  $C_2H_2^{++}$  calculé à la géométrie d'équilibre optimisée de l'état fondamental  $1\Sigma^+_g$  de  $C_2H_2$ .

Le seuil d'apparition du dication est calculé au niveau CIPSI à 32.0 eV, en bon accord avec le calcul du spectre Auger de  $C_2H_2$  à 31.8 eV réalisé par Ohrendorf et coll. [5.18] par la méthode des fonctions de Green avec une base DZP. Cette valeur est aussi proche du seuil d'apparition à 31.7 eV mesuré par Thissen [5.19] et par Hall [5.27]. La valeur de 32.7 eV obtenue par Andrews [5.19] et par Appling [5.28] est légèrement plus élevée. Ces résultats sont schématisés sur la figure III.1.

En ce qui concerne les états excités, les valeurs obtenues par CIPSI sont en bon accord avec les spectres Auger théoriques calculés par Liegener [5.17] et Ohrendorf [5.18] par la méthode des fonctions de Green. Ces valeurs sont compatibles avec les mesures effectuées par double transfert de charge (DTC) [5.9,5.11] et spectroscopie Auger [5.6,5.7]. En particulier, on obtient un très bon accord avec les résultats de Andrews [5.9], à condition d'ajuster le seuil de double ionisation à une même valeur.

### 3) Géométrie des états excités

Il a été depuis longtemps montré expérimentalement [5.29,5.30] et théoriquement [5.31-5.35] que les états excités de l'acétylène neutre n'ont pas une géométrie linéaire. Cette propriété avait été prévue de manière qualitative par Walsh en 1953 [5.36] grâce aux diagrammes qui portent maintenant son nom. On peut donc se poser la question de savoir si l'on retrouve le même effet dans le cas du dication, qui pourrait éventuellement avoir une influence sur la dynamique de fragmentation.

Un premier test possible consiste à tracer le diagramme de Walsh correspondant au dication  $C_2H_2^{++}$ . Celui-ci s'obtient en calculant au niveau SCF l'énergie monoélectronique de chaque OM pour différentes valeurs de l'angle HCC. La figure III.2 montre le résultat obtenu pour les géométries cis (groupe  $C_{2v}$ ) et trans (groupe  $C_{2h}$ )<sup>1</sup>. Globalement, ce schéma est très semblable à ce que l'on obtient pour la molécule neutre (voir par exemple [5.31]). On remarque que l'orbitale  $1\pi_u$  (nommée HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital) est légèrement stabilisée en géométrie trans par rapport à la géométrie linéaire. Cet effet est compensé (toujours en géométrie trans) par l'importante déstabilisation de l'orbitale  $3\sigma_g$ . Ceci explique pourquoi les états fondamentaux de  $C_2H_2$  (configuration  $1\pi_u^4$ ) et de  $C_2H_2^{++}$  (configuration  $1\pi_u^2$ ) sont linéaires.

Par contre, on voit que l'une des composantes de l'orbitale anti-liante  $1\pi_g$  (LUMO ou Lowest Unoccupied Molecular Orbital) est très fortement stabilisée tant en géométrie trans qu'en géométrie cis. C'est ce phénomène qui permet d'expliquer pourquoi les premiers états excités de  $C_2H_2$  neutre ne sont pas linéaires : ceux-ci s'obtiennent en excitant les électrons de la

---

<sup>1</sup> On adopte la convention de Herzberg où la symétrie  $b_1$  correspond à une orbitale hors du plan de la molécule.

HOMO vers la LUMO (excitation  $1\pi_u \rightarrow 1\pi_g^*$ ), ce qui provoque une stabilisation en géométrie cis ou trans.

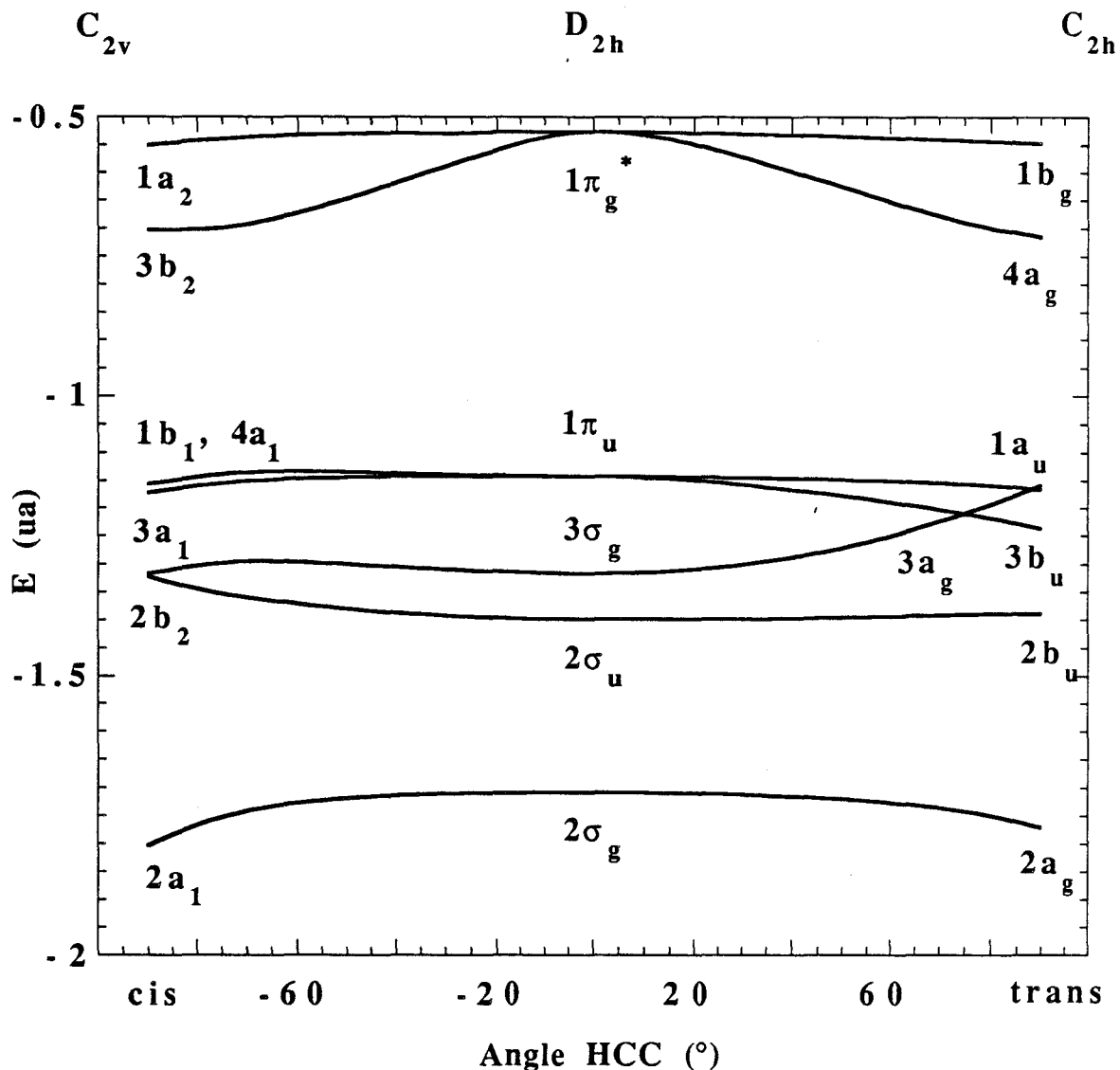


Figure III.2. Diagramme de Walsh (niveau SCF) du dication  $C_2H_2^{++}$ .

La situation est légèrement différente en ce qui concerne le dication. En effet, du fait de l'absence de 2 électrons, les premiers états sont tous d'occupation  $1\pi_u$ . On doit donc s'attendre à ce que les premiers états qui sont décrits par les configurations (III.2), (III.3) et (III.4) soient linéaires, tandis que les états issus de la configuration (III.5) correspondant à l'excitation  $1\pi_u \rightarrow 1\pi_g^*$  ne le seront pas. Plus exactement, les géométries trans et cis de ces états correspondront à des minima de la surface d'énergie potentielle, séparés par un état de transition. Seul le calcul pourra déterminer si c'est la forme trans ou la forme cis qui est la plus stable.

La vérification de ces prédictions n'est pas très aisée car il n'est pas facile d'optimiser les géométries des états excités, à moins d'effectuer des calculs point par point comme cela a été fait pour l'acétylène neutre [5.31]. C'est la raison pour laquelle on s'est contenté de tester la linéarité des deux premiers états excités  $^1\Sigma^+_g$  et  $^1\Delta_g$  issus de la configuration (III.2). Pour ce faire, on optimise la géométrie de chaque état au niveau SCF en gardant la possibilité de converger sur une géométrie trans ou cis. Les résultats obtenus sont les suivants :

	$^1\Delta_g$	$^1\Sigma^+_g$
R(C-H) (Å)	1.112	1.112
R(C-C) (Å)	1.305	1.320
angle HCC (°)	180	180
E SCF (ua)	-75.795464	-75.733679

Tableau III.4. Géométries optimisées (niveau SCF) des états  $^1\Sigma^+_g$  et  $^1\Delta_g$  de  $C_2H_2^{++}$ .

Les états  $^1\Sigma^+_g$  et  $^1\Delta_g$ , de même que l'état fondamental  $^3\Sigma^-_g$  sont donc bien linéaires. Un calcul au niveau MCSCF+CIPSI aboutit aux géométries d'équilibre et aux énergies suivantes :

	$^3\Sigma^-_g$	$^1\Delta_g$	$^1\Sigma^+_g$
R(C-H) (Å)	1.137	1.135	1.134
R(C-C) (Å)	1.344	1.365	1.378
angle HCC (°)	180	180	180
E MCSCF (ua)	-75.904086	-75.870257	-75.854548
$\Delta E$ (eV)	0.00	0.92	1.35
E CIPSI (ua)	-76.016613	-75.990011	-75.975735
norme	0.034	0.025	0.028
$\Delta E$ (eV)	0.00	0.72	1.10

Tableau III.5. Géométries optimisées (niveau MCSCF) et énergies des états  $^1\Sigma^+_g$  et  $^1\Delta_g$  de  $C_2H_2^{++}$ .



On remarque que la liaison C-C augmente légèrement lorsqu'on passe de l'état  $3\Sigma_g^-$  à l'état  $1\Delta_g$  puis à l'état  $1\Sigma_g^+$ . Par contre, la liaison C-H ne varie presque pas. Ce comportement, de même que les écarts énergétiques entre les états, sont semblables à ce qui a été obtenu avec CIPSI dans la molécule isovalente  $B_2H_2$ , comme le montre le tableau III.6 d'après [5.24].

	$3\Sigma_g^-$	$1\Delta_g$	$1\Sigma_g^+$
R(B-H) (Å)	1.170	1.169	1.169
R(B-B) (Å)	1.498	1.507	1.515
angle HBB (°)	180	180	180
$\Delta E$ (eV)	0.00	0.72	1.14

**Tableau III.6. Géométries optimisées (niveau SCF/DZP) et énergies des états  $1\Sigma_g^+$  et  $1\Delta_g$  de  $B_2H_2$  d'après [5.24].**

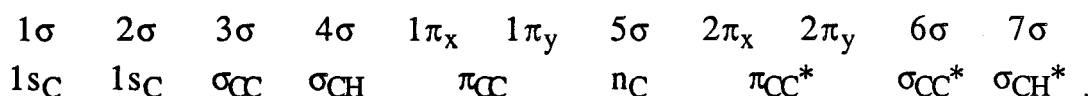
#### IV. PROCESSUS A DEUX CORPS

##### 1) Dissociation $C_2H_2^{2+} \rightarrow C_2H^+ + H^+$

La réaction de dissociation  $C_2H_2^{2+} \rightarrow C_2H^+ + H^+$  a été étudiée grâce à deux types de calculs : en éloignant colinéairement un atome d'hydrogène (géométrie  $C_{2v}$ ) et en calculant le fragment  $C_2H^+$  isolé.

##### a) Etude de $C_2H^+$

L'espace actif CASSCF utilisé se décrit comme suit :



où l'orbitale  $5\sigma$  est la paire libre localisée sur le carbone terminal (voir aussi pour plus de détails le chapitre 4 consacré à l'étude de  $C_2H$ ). Les configurations électroniques possibles pour les premiers états sont les suivantes :

$$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 \quad 1\Sigma^+ \quad (IV.1)$$

$$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^3 5\sigma^1 \quad 3\Pi \quad 1\Pi \quad (\text{IV.2})$$

$$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^2 5\sigma^2 \quad 3\Sigma^- \quad 1\Sigma^+ \quad 1\Delta \quad (\text{IV.3})$$

Les précédentes études théoriques [5.37-5.42] ont montré que c'était l'état  $3\Pi$  qui était le plus bas, avec l'état  $3\Sigma^-$  situé à une énergie légèrement plus élevée, ce qui est confirmé par nos calculs. Les géométries d'équilibre de ces deux états sont comparées aux travaux antérieurs dans le tableau IV.1.

	ce travail	[5.37]	[5.38]	[5.39]	[5.40]	[5.41]	[5.42]
	CASSCF TZP	MP2 6-31G*	MP3 6-31G*	CASSCF étendue	CASSCF DZP	CASSCF DZP	MR-CI ANO
<b><math>C_2H^+</math> X <math>3\Pi</math></b>							
R(C-H) (Å)	1.073	1.085	1.085	1.090	1.095	1.099	1.077
R(C-C) (Å)	1.270	1.237	1.237	1.270	1.281	1.282	1.261
<b><math>C_2H^+</math> <math>3\Sigma^-</math></b>							
R(C-H) (Å)	1.078	1.093	1.093	1.095	1.106	1.085	
R(C-C) (Å)	1.382	1.372	1.372	1.386	1.392	1.394	

**Tableau IV.1. Géométries d'équilibre des deux premiers états de l'ion  $C_2H^+$ .**

Pour la liaison C-C, on a une bonne convergence entre les différents calculs CASSCF par rapport aux calculs MP qui ont tendance à donner des longueurs plus faibles. On constate que la longueur de la liaison C-C est beaucoup plus grande pour l'état  $3\Sigma^-$  que pour l'état  $3\Pi$ . Ceci est dû au fait que pour l'état fondamental on a 3 électrons dans les liaisons  $\pi$ , alors que l'on en a seulement 2 pour l'état  $3\Sigma^-$ . La liaison est plus faible donc sa longueur augmente.

Le spectre vertical de l'ion  $C_2H^+$ , calculé à la géométrie d'équilibre de son état fondamental X  $3\Pi$  est donné dans le tableau IV.2. Les autres références sont citées uniquement à titre indicatif, car les valeurs reportées furent obtenues en optimisant la géométrie linéaire de chaque état. Il n'existe pas d'autre calcul du spectre vertical de  $C_2H^+$ .

ETAT	ncf	norme	E (ua)	$\Delta E$ (eV)	[5.37] (*)	[5.38] (*)	[5.39] (*)	[5.40] (*)	[5.41] (*)
1 $^3\Pi$	400	0.037	-76.032198	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1 $^3\Sigma^-$	438	0.038	-76.004089	0.76	0.10	0.12	0.34	1.05	0.77
1 $^1\Pi$	400	0.040	-75.988714	1.18		0.59	1.12	1.17	1.48
1 $^1\Delta$	438	0.038	-75.968515	1.73			1.13		1.70
1 $^1\Sigma^+$	424	0.046	-75.962362	1.90		0.59	1.54		1.89
2 $^1\Sigma^+$	424	0.045	-75.898706	3.63	2.58	3.00	3.55		3.95
2 $^3\Pi$	400	0.043	-75.809419	6.06					
1 $^3\Sigma^+$	424	0.057	-75.787152	6.67					
3 $^1\Sigma^+$	424	0.073	-75.758391	7.45					
3 $^3\Pi$	400	0.061	-75.754332	7.56					
1 $^3\Delta$	438	0.055	-75.748364	7.72					
2 $^3\Sigma^+$	424	0.060	-75.747330	7.75					
1 $^1\Sigma^-$	438	0.053	-75.741958	7.90					
2 $^1\Sigma^-$	438	0.053	-75.667725	9.92					
2 $^3\Sigma^-$	438	0.061	-75.655384	10.25					

(\*) Les longueurs des liaisons sont optimisées en géométrie linéaire pour chaque état.

Tableau IV.2. Spectre vertical de l'ion  $C_2H^+$  calculé à la géométrie optimisée de l'état fondamental  $^3\Pi$ . Les autres références sont uniquement données à titre indicatif car les calculs ont été faits à des géométries légèrement différentes.



b) Courbes de potentiel de la réaction  $C_2H_2^{++} \rightarrow C_2H^+ + H^+$

Pour des valeurs d'une des liaisons C-H comprises entre 0.9 et 3.6 Å, on a optimisé au niveau MCSCF les longueurs des deux liaisons restantes C-C et C-H pour l'état fondamental  $^3\Sigma^-$ . Les variations de ces distances sont illustrées dans la figure IV.1.

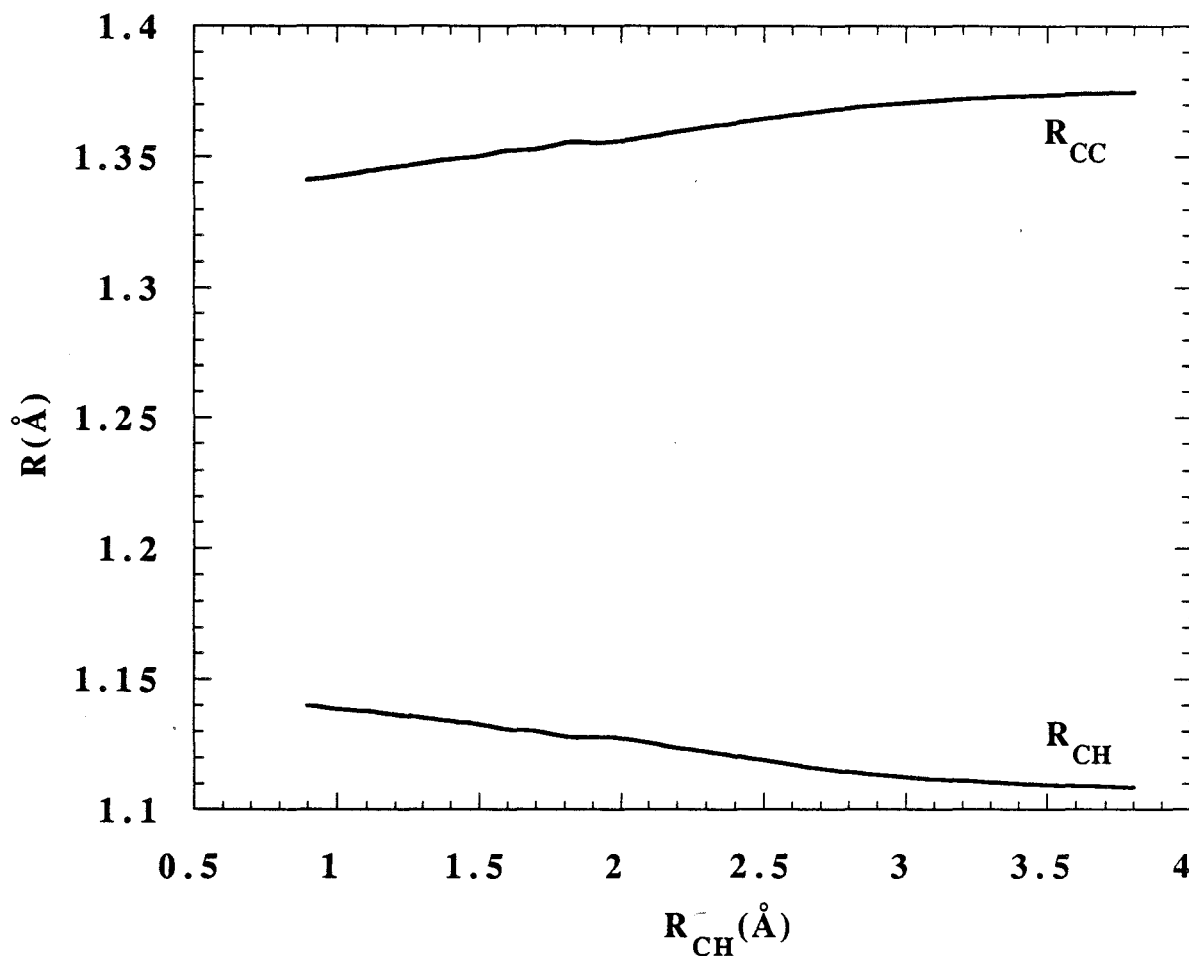


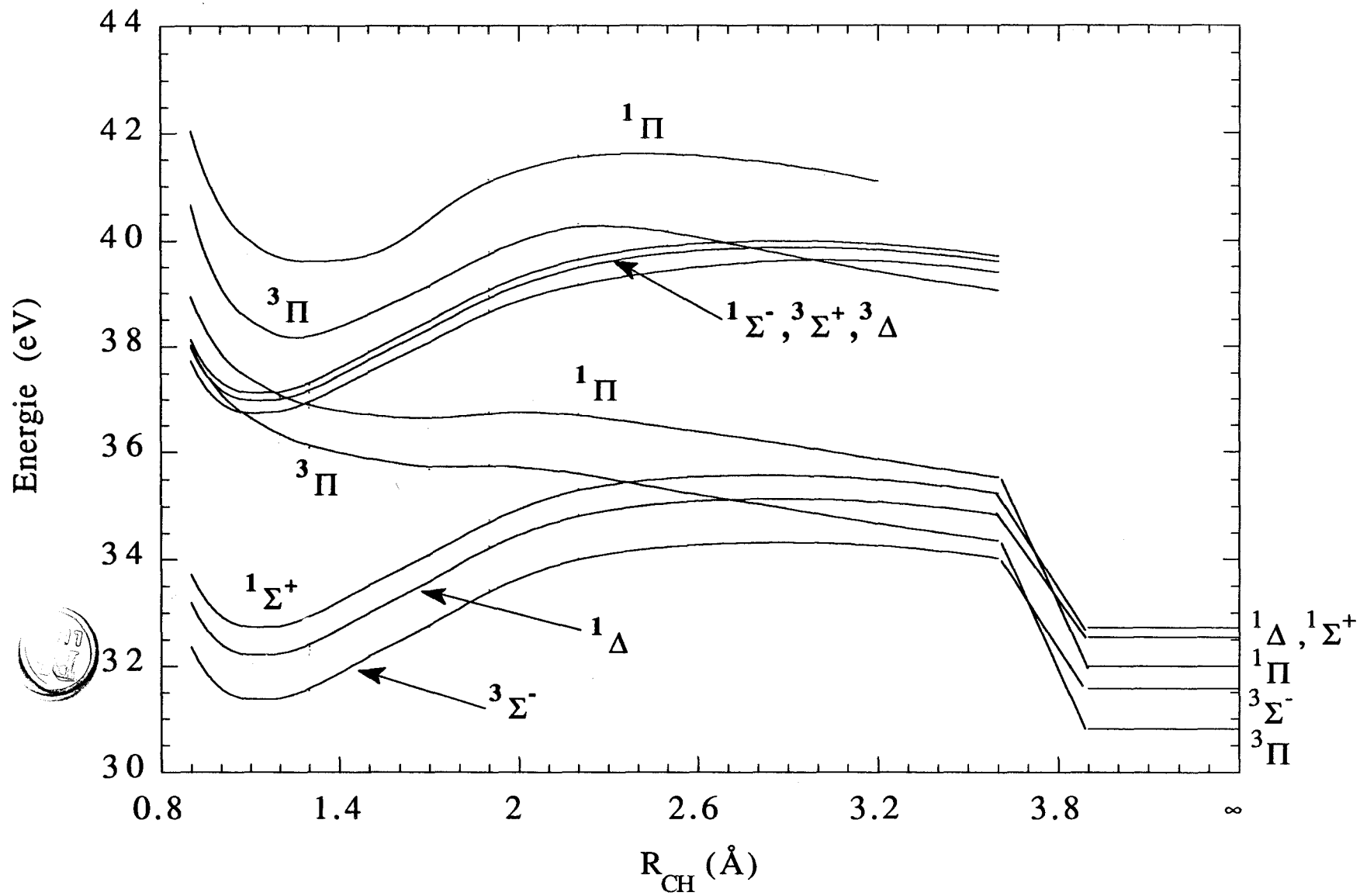
Figure IV.1. Evolution des longueurs de liaison CC et CH lors de la dissociation de  $C_2H_2^{++}$  en  $C_2H^+ + H^+$ .

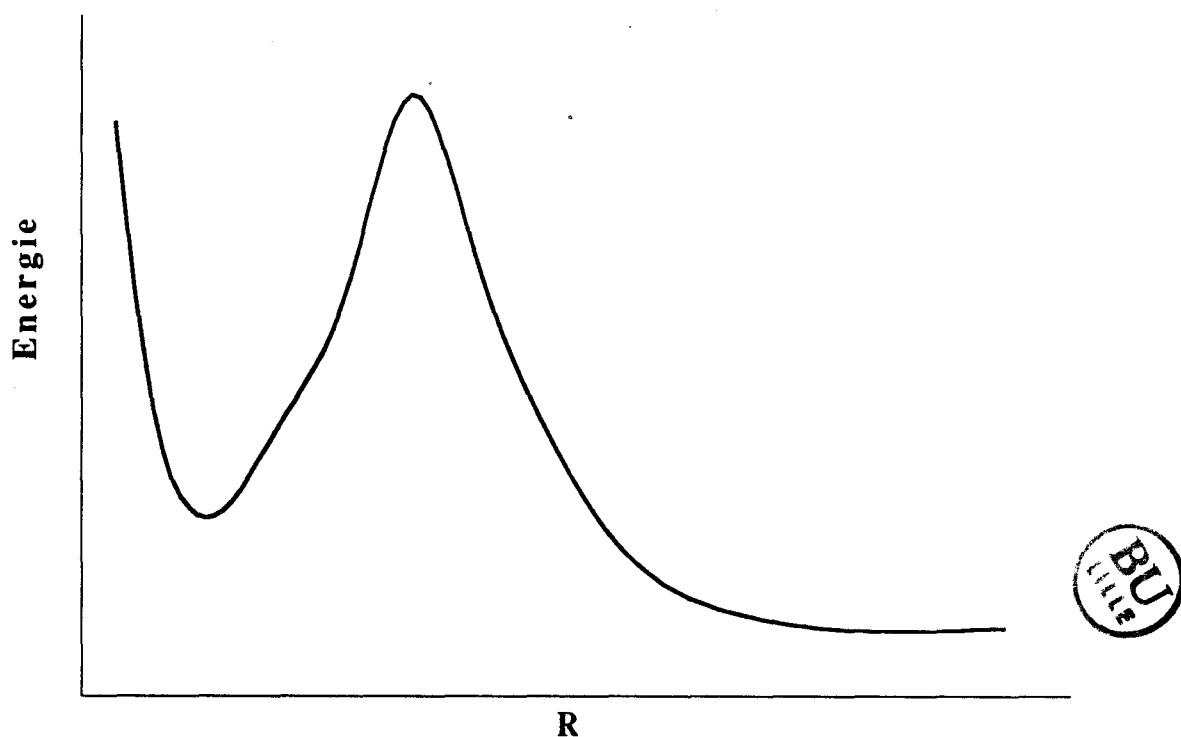
On vérifie que les longueurs de liaisons tendent progressivement vers leur valeur d'équilibre dans l'état  $^3\Sigma^-$  de  $C_2H^+$ , c'est-à-dire  $R_{CC}=1.382$  Å et  $R_{CH}=1.078$  Å (voir tableau IV.1 au fur et à mesure que le proton  $H^+$  s'éloigne.

Les courbes de potentiel des premiers états excités issus des configurations (III.3) à (III.5) sont données dans la figure IV.2. Ces courbes ont été calculées avec les OM MCSCF de l'état  $^3\Sigma^-$ . On constate qu'à l'exception des premiers états  $^3\Pi$  et  $^1\Pi$  qui sont dissociatifs, les autres états électroniques présentent tous un minimum.

En particulier, ces états sont métastables et présentent la barrière d'activation caractéristiques des dications comme le montre la figure IV.3.

Figure IV.2. Dissociation  $C_2H_2^{++} \rightarrow C_2H^+ + H^+$





**Figure IV.3. Courbe de potentiel caractéristique des dications métastables.**

Ce comportement peut s'expliquer qualitativement à l'aide des courbes schématiques représentées sur la figure IV.4 [5.43,5.44], où l'on considère pour simplifier un dication diatomique  $AB^{2+}$ . Les deux courbes adiabatiques correspondent respectivement aux deux voies de dissociation  $A^{2+} + B$  et  $A^+ + B^+$ . Dans le premier cas, pour une distance internucléaire  $R$  élevée, la courbe de potentiel aura une forme faiblement attractive due à des effets de polarisation de charge ( $\alpha$  est la polarisation de l'atome neutre B):

$$V(A^{2+}B) \approx \frac{1}{R} - \frac{2\alpha}{R^4} \quad (\text{IV.4})$$

Dans l'autre cas s'ajoute une importante contribution due à la répulsion coulombienne entre les deux charges positives :

$$V(A^+B^+) \approx - \frac{2\alpha}{R^4} \quad (\text{IV.5})$$

C'est le croisement évité entre ces deux courbes qui permet l'existence d'un puits de potentiel et explique la métastabilité du dication, qui finit cependant par se dissocier par effet tunnel à travers la barrière de potentiel. La distance à laquelle se produit le croisement (qui coïncide avec la distance où se situe le sommet de la barrière d'activation), dépend de  $\alpha$  et de l'écart énergétique  $\Delta$  entre les deux courbes à l'infini [5.43].

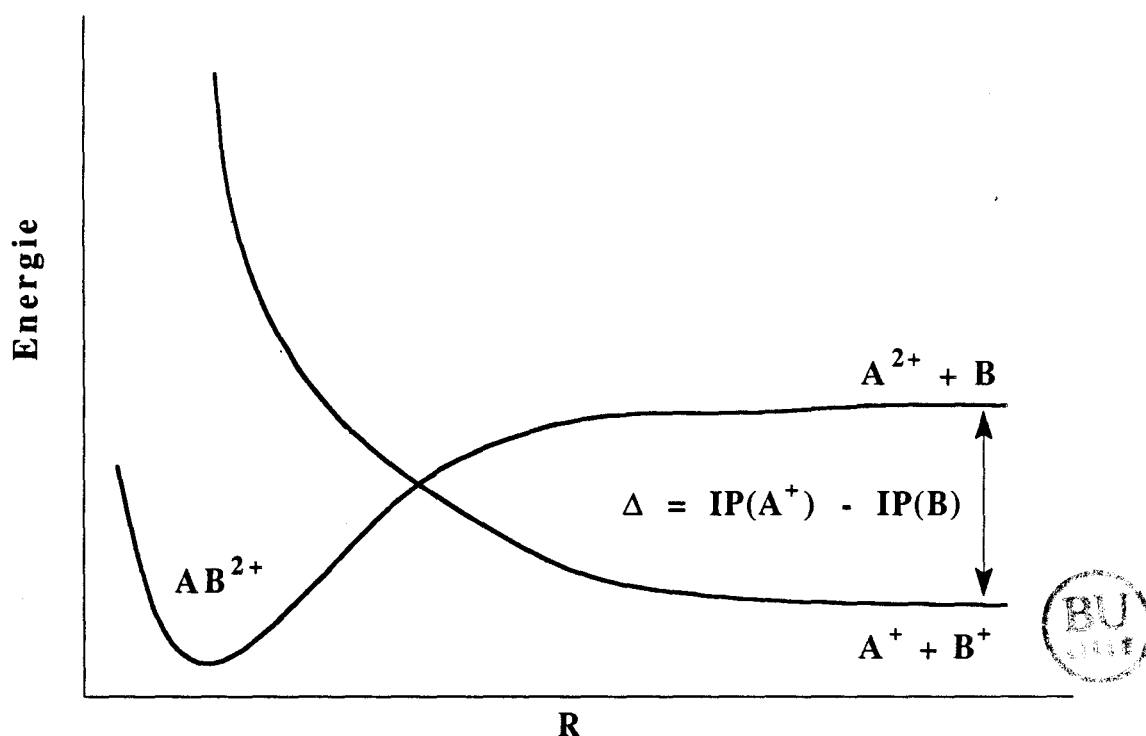


Figure IV.4. Courbes de potentiel pour un dication diatomique dissociant en  $A^{2+} + B$  et  $A^+ + B^+$ .

Le seuil d'apparition du fragment  $C_2H^+$  s'obtient en mesurant la hauteur de la barrière d'activation nécessaire pour dissocier la molécule  $C_2H_2^{++}$  dans son état  $X^3\Sigma_g^-$  en  $C_2H^+$  dans l'état excité  $3\Sigma^-$ . On obtient ainsi une valeur de 34.32 eV, en bon accord avec le seuil d'apparition mesuré par Thissen [5.19] à  $34.0 \pm 0.2$  eV (voir tableau I.1) et assez proche du calcul MP4 de Pople [5.16], qui obtient un seuil de 33.57 eV (33.96 eV après correction de ZPE). La géométrie de l'état de transition correspondant ( $R_{CC}=1.368$  Å,  $R_{CH}=1.114$  Å avec le proton à environ 2.8 Å du carbone terminal) est aussi similaire à celle obtenue par Pople [5.16] au niveau HF/6-31G\* ( $R_{CC}=1.331$  Å,  $R_{CH}=1.091$  Å avec le proton à 2.707 Å).

énergie des photons (eV)	énergie cinétique libérée (eV)
48.4	$5.5 \pm 0.4$
40.8	$5.0 \pm 0.4$
38.0	$3.7 \pm 0.5$
34.8	$3.3 \pm 1.0$

Tableau IV.3. Mesures de l'énergie cinétique libérée lors de la dissociation de  $C_2H_2^{++}$  en  $C_2H^+ + H^+$ .

La différence d'énergie de 2.74 eV entre cet état de transition et le produit de réaction (c'est-à-dire l'état  $^3\Sigma^-$  de  $C_2H^+$ ) se retrouve sous forme d'énergie cinétique et d'énergie interne des fragments. Si l'on suppose que l'ion  $C_2H^+$  est formé avec une énergie interne faible, ces 2.74 eV sont donc libérés sous forme d'énergie cinétique. Cette valeur est compatible avec l'énergie cinétique mesurée à Oxford par J.H.D. Eland de  $3.3 \pm 1$  eV à une énergie de photon de 34.8 eV (voir tableau IV.3 ci-dessus). Enfin, remarquons que Pople [5.16] obtient quant à lui une valeur de 3.11 eV (avec une correction de ZPE quasiment nulle).

L'examen des courbes de potentiel de la figure IV.2 montre que la fragmentation du dication dans l'état excité  $^3\Pi_u$ , dont l'énergie d'excitation verticale vaut 37.1 eV (voir tableau III.3), libère une énergie considérable de l'ordre de 6.28 eV. Ceci provient du fait que cet état est corrélé directement avec l'état fondamental  $^3\Pi$  de  $C_2H^+$ . Comme la plus grande partie de cette énergie se trouve libérée sous forme d'énergie cinétique, on peut ainsi expliquer l'augmentation observée de cette énergie cinétique lorsque l'énergie de photon augmente (voir tableau IV.3). De plus, cette contribution permet de rendre compte de la variation de pente observée dans la courbe expérimentale de section efficace vers 37 eV, de la manière indiquée figure IV.5 (d'après [5.19]).

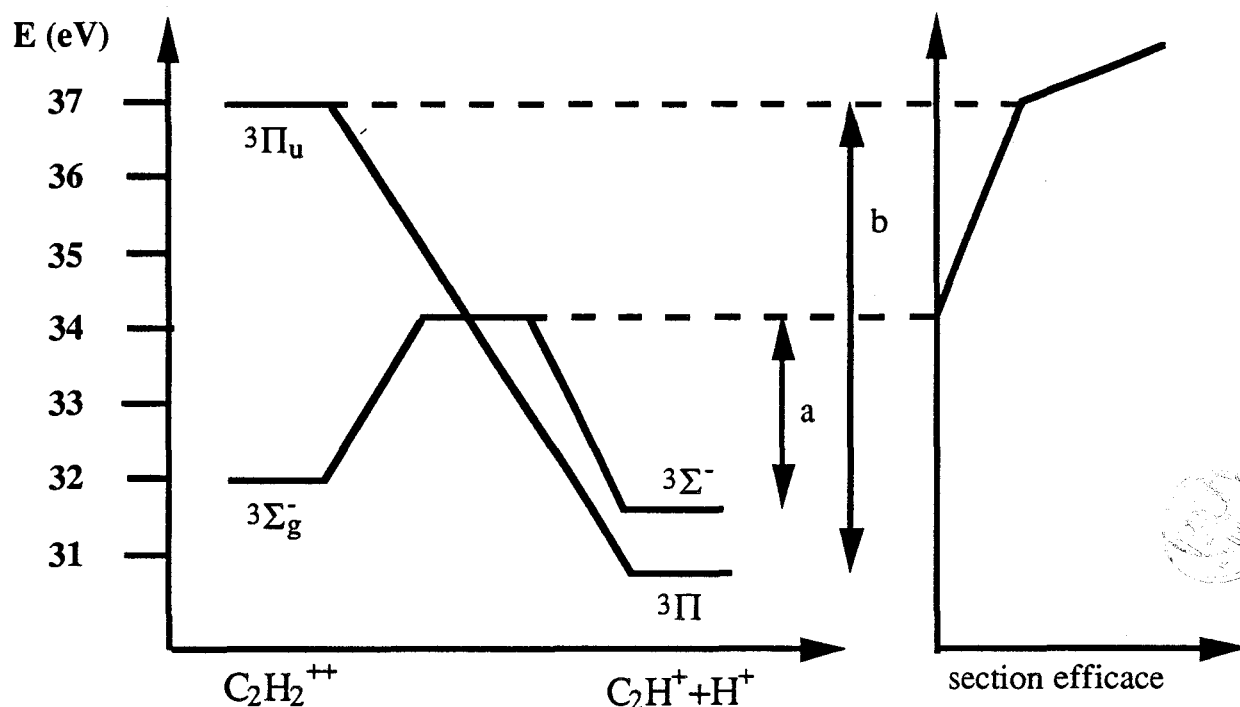


Figure IV.5. Influence de l'état excité  $^3\Pi_u$  sur la forme de la section efficace de dissociation de  $C_2H_2^{++}$  en  $C_2H^+ + H^+$ . a et b sont les énergies cinétiques libérées.

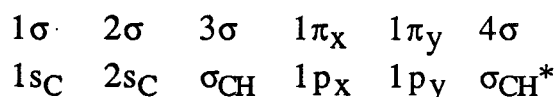


## 2) Dissociation $C_2H_2^{++} \rightarrow CH^+ + CH^+$

L'étude s'effectue suivant le même principe que pour la réaction précédente : fragment  $CH^+$  isolé et dissociation colinéaire en augmentant la distance C-C.

### a) Etude de $CH^+$

En ce qui concerne le fragment  $CH^+$  isolé, l'espace actif CASSCF est décrit comme suit:



L'état fondamental est  $^1\Sigma^+$  de configuration :



Le premier état excité est  $^3\Pi$  de configuration :



Les géométries d'équilibre de ces deux états  $X^1\Sigma^+$  et  $a^3\Pi$  optimisées au niveau MCSCF sont comparées à quelques travaux précédents dans le tableau IV.4. On remarque que bizarrement, la distance d'équilibre de l'état fondamental est supérieure à celle de l'état excité, contrairement à ce qui est obtenu pour les autres calculs et pour les valeurs expérimentales. Ceci est anormal puisqu'en excitant un électron de l'orbitale  $\sigma_{CH}$  vers l'orbitale  $1\pi$  non-liante, la liaison C-H est affaiblie donc la longueur doit augmenter. Il est possible qu'il s'agisse d'un problème de base : celle qui a été employée ici serait insuffisante pour décrire  $CH^+$ .

Le spectre vertical de l'ion  $CH^+$  est comparé aux études antérieures dans le tableau IV.5 (voir plus loin). Ce spectre a fait déjà l'objet de très nombreux calculs car il sert de test lors de calculs FCI [5.53,5.57,5.58]. L'objectif du présent travail n'est pas bien sûr de reproduire ce spectre avec précision dans sa totalité mais la valeur de l'écart  $X^1\Sigma^+$  -  $a^3\Pi$  obtenue (1.04 eV) est correcte.

### b) Courbes de potentiel de la réaction $C_2H_2^{++} \rightarrow CH^+ + CH^+$

On a optimisé au niveau MCSCF la distance C-H de l'état fondamental  $^3\Sigma_g^-$  de  $C_2H_2^{++}$  pour des valeurs croissantes de la liaison C-C allant de 0.95 à 3.4 Å, la géométrie restant linéaire. Les variations correspondantes de la distance C-H sont indiquées dans la figure IV.6. On constate que l'évolution de la longueur de la liaison C-H n'est pas monotone, croissant jusqu'à un maximum de 1.165 Å vers  $R_{CC}=2.2$  Å.

ce travail	[5.45]	[5.46]	[5.47]	[5.48]	[5.49]	[5.50]	[5.51]	[5.52]	[5.53]	[5.54]	[5.55]	
	CASSCF TZP	MCSCF CI	MCSCF CI	QD MBPT	CASSCF	VB	CCD	MC TDHF	FCI	FCI	QD MBPT	exp.
CH <sup>+</sup>												
X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	1.138	1.130	1.129	1.141	1.128	1.135	1.128	1.129	1.136	1.131	1.125	1.131
a <sup>3</sup> Π	1.135	1.234	1.260	1.147							1.126	1.136

Tableau IV.4. Distances d'équilibre des deux premiers états de CH<sup>+</sup>.



ETAT	norme	E (ua)	$\Delta E$ (eV)	[5.45]	[5.47]	[5.56]	[5.51]	[5.53]	[5.57]	[5.58]
X $1\Sigma^+$	0.015	-38.01567	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
a $3\Pi$	0.018	-37.97731	1.04	1.14	1.08	1.06	1.41			1.18
A $1\Pi$	0.022	-37.90106	3.12	3.17	3.07		3.29	3.23	4.45	3.26
b $3\Sigma^-$	0.017	-37.84508	4.64		4.78		6.19			
B $1\Delta$	0.017	-37.77061	6.67		6.77	7.11	8.52	6.96	8.44	7.87
1 $5\Sigma^-$	0.027	-37.71906	8.07							
C $1\Sigma^+$	0.026	-37.71556	8.17		8.19		10.11	8.55	9.92	9.08
2 $3\Pi$	0.027	-37.64944	9.97			10.06	10.36			
1 $1\Sigma^-$	0.028	-37.55174	12.62							
1 $3\Sigma^+$	0.017	-37.54868	12.71	11.47			11.55			11.54
2 $3\Sigma^-$	0.035	-37.52176	13.44				15.95			
3 $3\Pi$	0.038	-37.50069	14.01				16.35			

Tableau IV.5. Spectre d'excitation verticale de  $\text{CH}^+$  calculé à la géométrie d'équilibre optimisée de l'état fondamental  $1\Sigma^+$ .



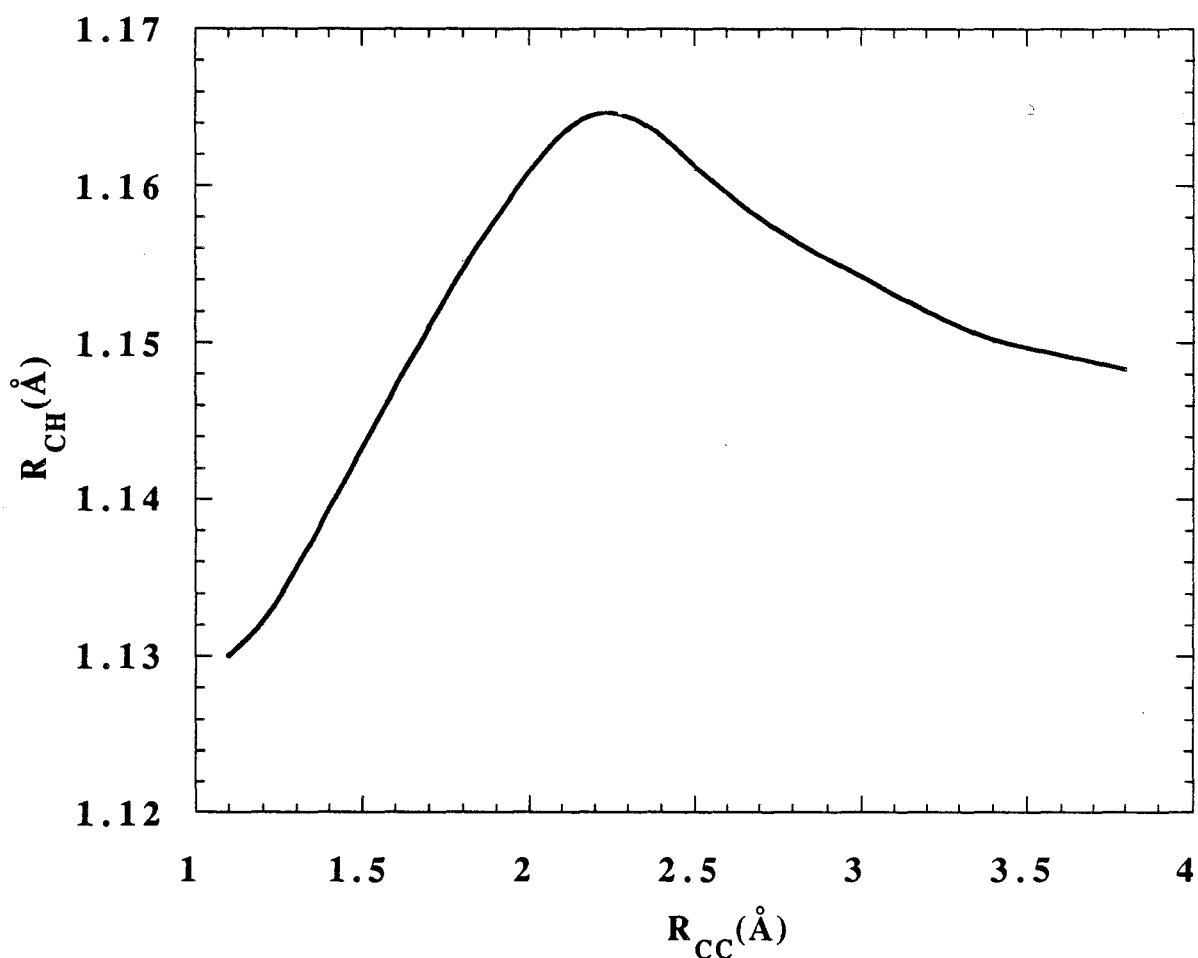
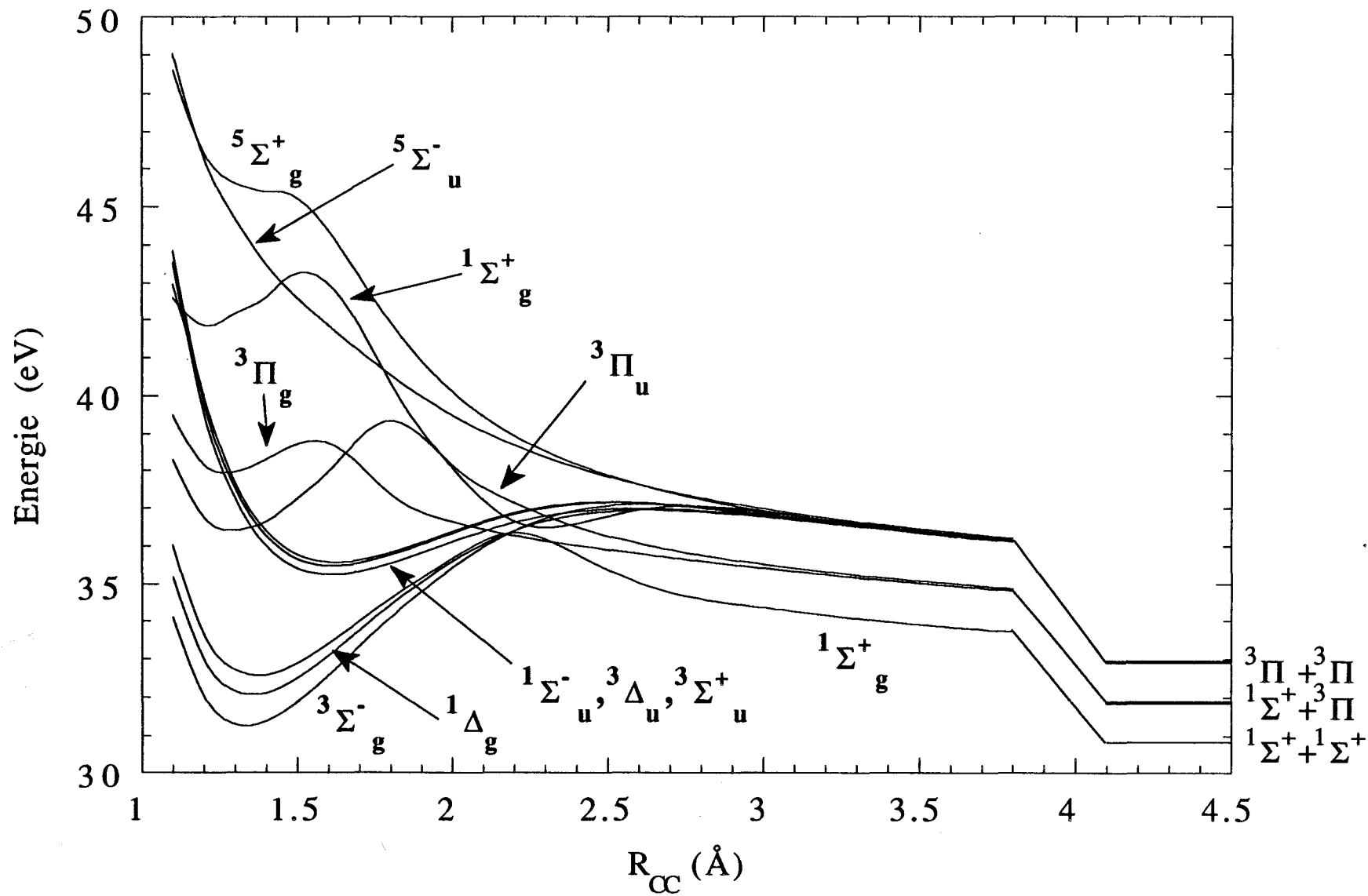


Figure IV.6. Evolution de la longueur de liaison CH lors de la dissociation de  $C_2H_2^{++}$  en  $CH^+ + CH^+$ .

Les courbes de potentiel des premiers états excités de  $C_2H_2^{++}$  dissociant vers les deux plus bas états de  $CH^+$  sont données dans la figure IV.7. On remarque que c'est seulement le deuxième état excité  $^1\Sigma_g^+$  du dication qui est corrélé vers les fragments  $CH^+$  dans leur état fondamental, tandis que l'état fondamental  $^3\Sigma_g^-$  de  $C_2H_2^{++}$  est corrélé vers deux fragments  $CH^+$  dans l'état excité  $^3\Pi$ . La barrière d'activation correspondant à cet état vaut 36.36 eV avec la géométrie de l'état de transition :  $R_{CC}=2.2$  Å,  $R_{CH}= 1.165$  Å. La barrière d'activation correspondant à l'état  $^3\Sigma_g^-$  se situe, quant à elle, à 37.1 eV, avec la géométrie :  $R_{CC}=2.6$  Å,  $R_{CH}=1.159$  Å.

Cette valeur de 36.36 eV pour le seuil d'apparition des fragments  $CH^+$  est surestimée d'environ 1.9 eV par rapport au seuil initialement mesuré à 34.5 eV [5.19]. Une explication possible de cette différence a été trouvée par Thissen : un examen plus attentif des spectres PEPIICO obtenus a montré que le signal contenait une contribution provenant d'une traînée métastable due à la dissociation par effet tunnel de l'état fondamental du dication  $C_2H_2^{++}$  [5.19]. En tenant compte de cet effet, on aboutit à une nouvelle valeur de 35.5 eV pour le seuil d'apparition des fragments  $CH^+$ , en meilleur accord avec la valeur théorique de 36.36 eV.

Figure IV.7. Dissociation  $C_2H_2^{++} \rightarrow CH^+ + CH^+$



Pour expliquer l'écart résiduel de 0.9 eV, on peut invoquer le fait que les calculs ont été effectués en géométrie linéaire (groupe  $D_{\infty h}$ ), alors qu'il est possible que la dissociation se produise avec une rotation des fragments. En effet, même si l'on a vu au paragraphe III:3 de ce chapitre que les états  $^3\Sigma^-_g$  et  $^1\Sigma^+_g$  ont une géométrie d'équilibre linéaire, il est tout à fait possible que les états de transition conduisant aux fragments  $\text{CH}^+$  aient une géométrie non-linéaire. Un indice possible est la variation non-monotone de la distance C-H lorsque la distance C-C augmente (voir figure IV.6).

De même, la géométrie non-linéaire de cet état est confirmée si l'on observe l'évolution de l'occupation des OM CASSCF en fonction de la distance C-C (figure IV.8). Au fur et à mesure que celle-ci augmente, il y a transfert progressif des électrons de l'orbitale  $\pi_u$  liante vers l'orbitale  $\pi_g^*$  anti-liante. Or on a vu précédemment grâce au diagramme de Walsh (figure III.2) que cette orbitale est plus stable en géométrie pliée.

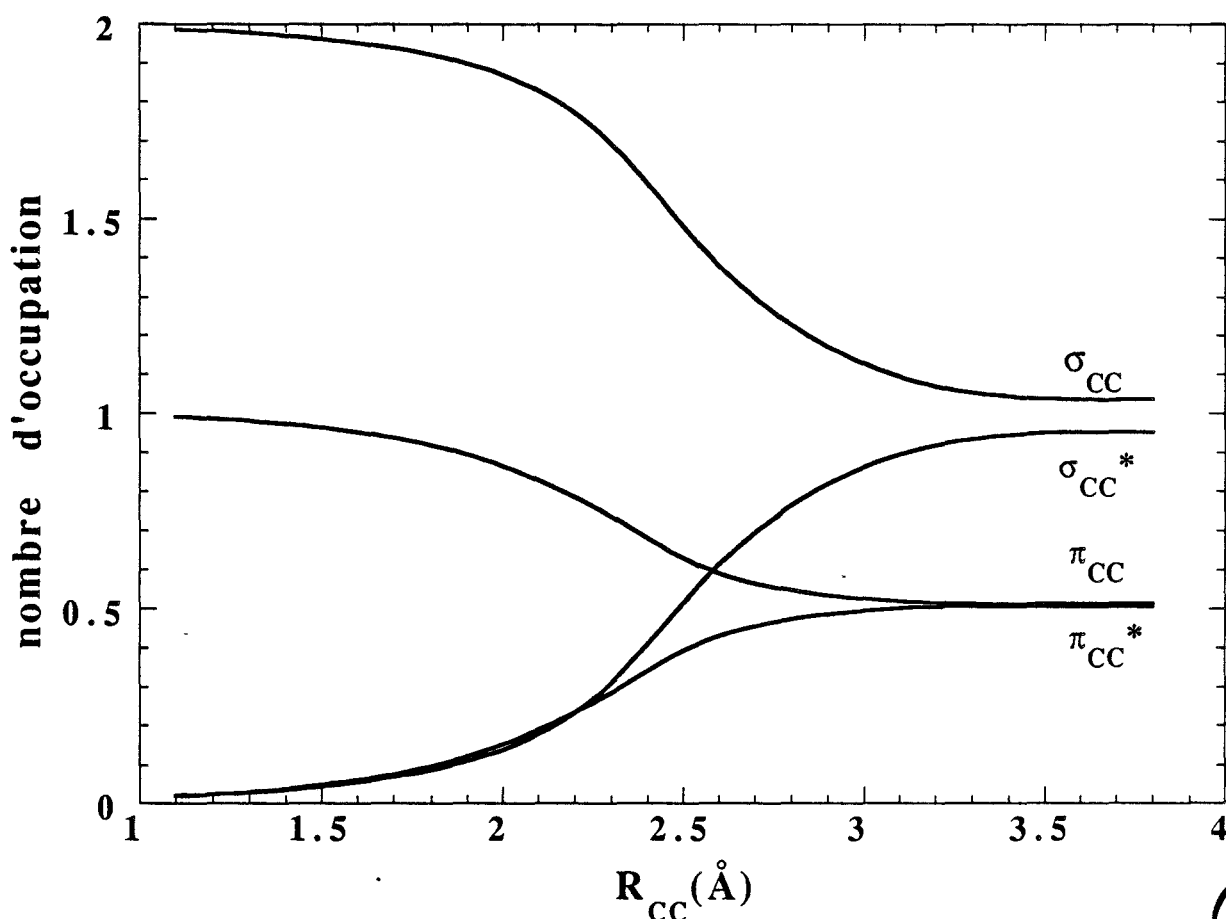


Figure IV.8. Evolution du nombre d'occupation des OM CASSCF lors de la dissociation de l'état  $^3\Sigma^-_g$  de  $\text{C}_2\text{H}_2^{++}$  en  $\text{CH}^+ + \text{CH}^+$ .

La première idée qui vient à l'esprit pour trouver cet état de transition est d'effectuer une recherche automatique par la méthode de Cerjan et Miller suivant le mode d'élongation C-C à partir de la géométrie d'équilibre linéaire de l'état  $^1\Sigma^+_g$ . Une telle approche présente des

inconvenients du fait du grand nombre d'états situés dans la zone étudiée ( $R_{CC}=2.2 \text{ \AA}$ ,  $E=35-36 \text{ eV}$  d'après la figure IV.7). En effet, dès que l'on quitte la géométrie linéaire, les états  $^1\Sigma^+_g$  et  $^1\Delta_g$  appartiennent à la même représentation irréductible quel que soit le sous-groupe de  $D_{\infty h}$  considéré. Ces deux états qui pouvaient se croiser en géométrie linéaire vont maintenant former un croisement évité aux alentours de  $R_{CC}=2.2 \text{ \AA}$ . De plus, la situation se complique encore à cause du deuxième état  $^1\Sigma^+_g$  qui déjà en géométrie linéaire (figure IV.7) présentait un croisement évité avec le premier  $^1\Sigma^+_g$  précisément aux alentours de  $R_{CC}=2.2 \text{ \AA}$ . On doit donc considérer 3 hypersurfaces d'énergie potentielle présentant des croisements évités multiples.

Pour ces raisons, l'étude s'effectue en optimisant la géométrie de l'état  $^1\Sigma^+_g$  pour une distance fixée  $R_{CC}=2.2 \text{ \AA}$ . Au niveau SCF, on obtient :

	$^1A_1$	$^1A_g$
R(C-C) (Å)	2.200	2.200
R(C-H) (Å)	1.121	1.119
angle HCC (°)	131.6	127.2
E (ua)	-75.602407	-75.643874

**Tableau IV.6. Géométries optimisées au niveau SCF ( $R_{CC}=2.2 \text{ \AA}$ ) des formes cis et trans de l'état de transition  $^1\Sigma^+_g$ .**

C'est donc la forme trans qui est la plus stable. La même optimisation au niveau MCSCF suivie d'un calcul CIPSI permet d'estimer la nouvelle valeur de la barrière d'activation. On obtient les résultats suivants :

	$^1A_g$
R(C-C) (Å)	2.200
R(C-H) (Å)	1.146
angle HCC (°)	126.65
E (ua) MCSCF	-75.780161
E (ua) CIPSI	-75.869629
norme	0.036
$\Delta E$ (eV)	35.24



**Tableau IV.7. Géométries optimisées au niveau MCSCF ( $R_{CC}=2.2 \text{ \AA}$ ) de l'état de transition  $^1\Sigma^+_g$ .**

La nouvelle valeur de la barrière d'activation de 35.24 eV est maintenant très proche de la mesure expérimentale à 35.5 eV, ce qui confirme que la dissociation en  $\text{CH}^+ + \text{CH}^+$  s'effectue avec une importante rotation des fragments. Toutefois, il faut souligner que la géométrie trans obtenue ne correspond pas à un véritable état de transition. En effet, le calcul de la hessienne (au niveau SCF) donne deux fréquences imaginaires pures, l'une ( $380 \text{ cm}^{-1}$ ) étant comme prévu le mode de stretching C-C (coordonnée de réaction) et l'autre ( $122 \text{ cm}^{-1}$ ) représentant un mode de bending asymétrique des deux angles HCC. La faible valeur n'exclut pas cependant qu'il s'agisse d'un artefact de calcul.

L'influence des états  $^3\Sigma_g^-$  et  $^3\Pi_u$  provoque l'apparition de deux changements de pente dans la courbe de section efficace vers 37-38 eV (figure IV.9 d'après [5.19]). L'examen de la courbe expérimentale [5.19] montre effectivement l'existence d'au moins un point singulier vers 37 eV (tableau I.1). Les énergies cinétiques libérées prévues par le calcul sont de 4 eV pour les états  $^3\Sigma_g^-$  et  $^1\Sigma_g^+$  et 6 eV pour l'état  $^3\Pi_u$ . Ces valeurs sont compatibles avec les mesures (tableau IV.8) qui donnent  $4.4 \pm 1.0 \text{ eV}$  à 38 eV. L'augmentation de cette énergie cinétique lorsque l'énergie des photons augmente est due à la contribution de l'état  $^3\Pi_u$  (tableau IV.8).

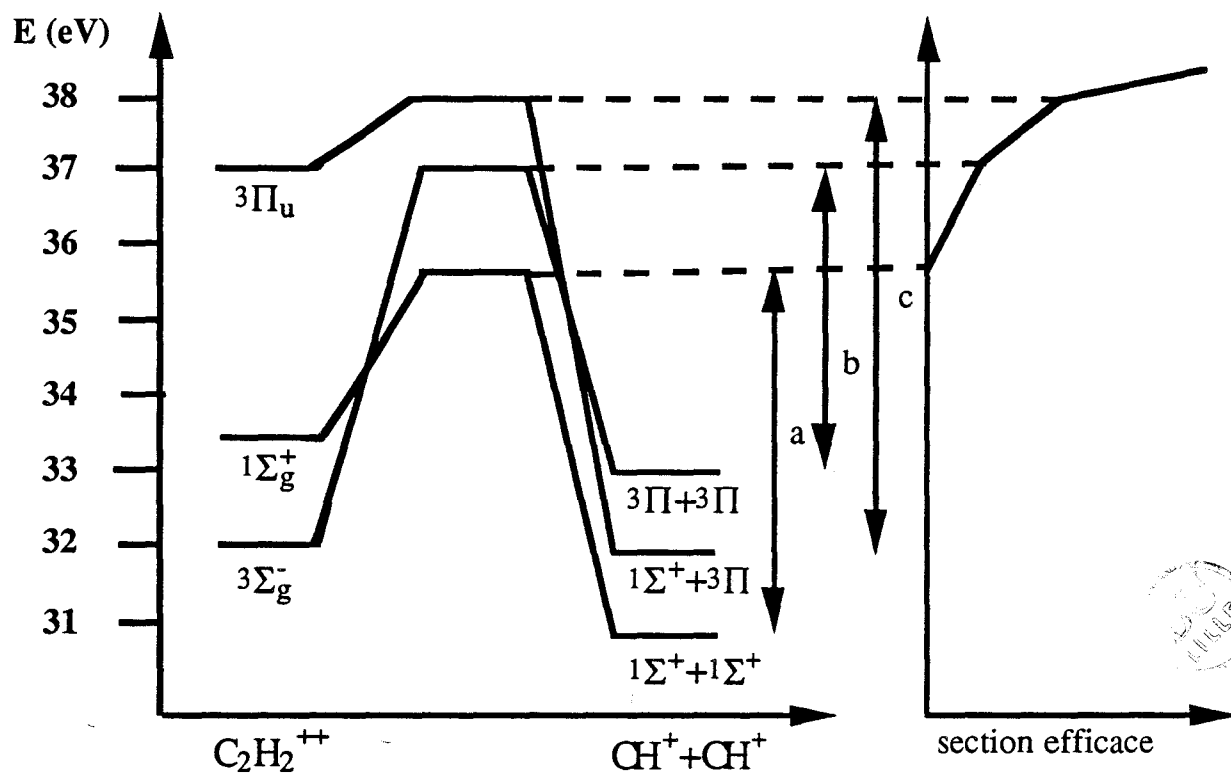


Figure IV.9. Influence des états  $^3\Sigma_g^-$  et  $^3\Pi_u$  sur la forme de la section efficace de dissociation de  $\text{C}_2\text{H}_2^{++}$  en  $\text{CH}^+ + \text{CH}^+$ . a, b et c sont les énergies cinétiques libérées.



énergie des photons (eV)	énergie cinétique libérée (eV)
48.4	5.4±0.2
40.8	5.0±0.3
38.0	4.4±1.0

**Tableau IV.8. Mesures de l'énergie cinétique libérée lors de la dissociation de  $C_2H_2^{++}$  en  $CH^+ + CH^+$ .**

Du fait du haut degré de symétrie de la réaction de dissociation envisagée, il a été possible de calculer correctement (norme inférieure à 10%), au moyen de CIPSI, un beaucoup plus grand nombre d'états excités que dans le cas de la dissociation  $C_2H_2^{++} \rightarrow C_2H^+ + H^+$ . On a ainsi pu retrouver la plupart des états corrélés aux 7 plus basses limites de dissociation (voir le diagramme de corrélation de  $CH^+ + CH^+$  donné dans le tableau IV.9). Les courbes de potentiel correspondantes sont tracées dans la figure IV.10.

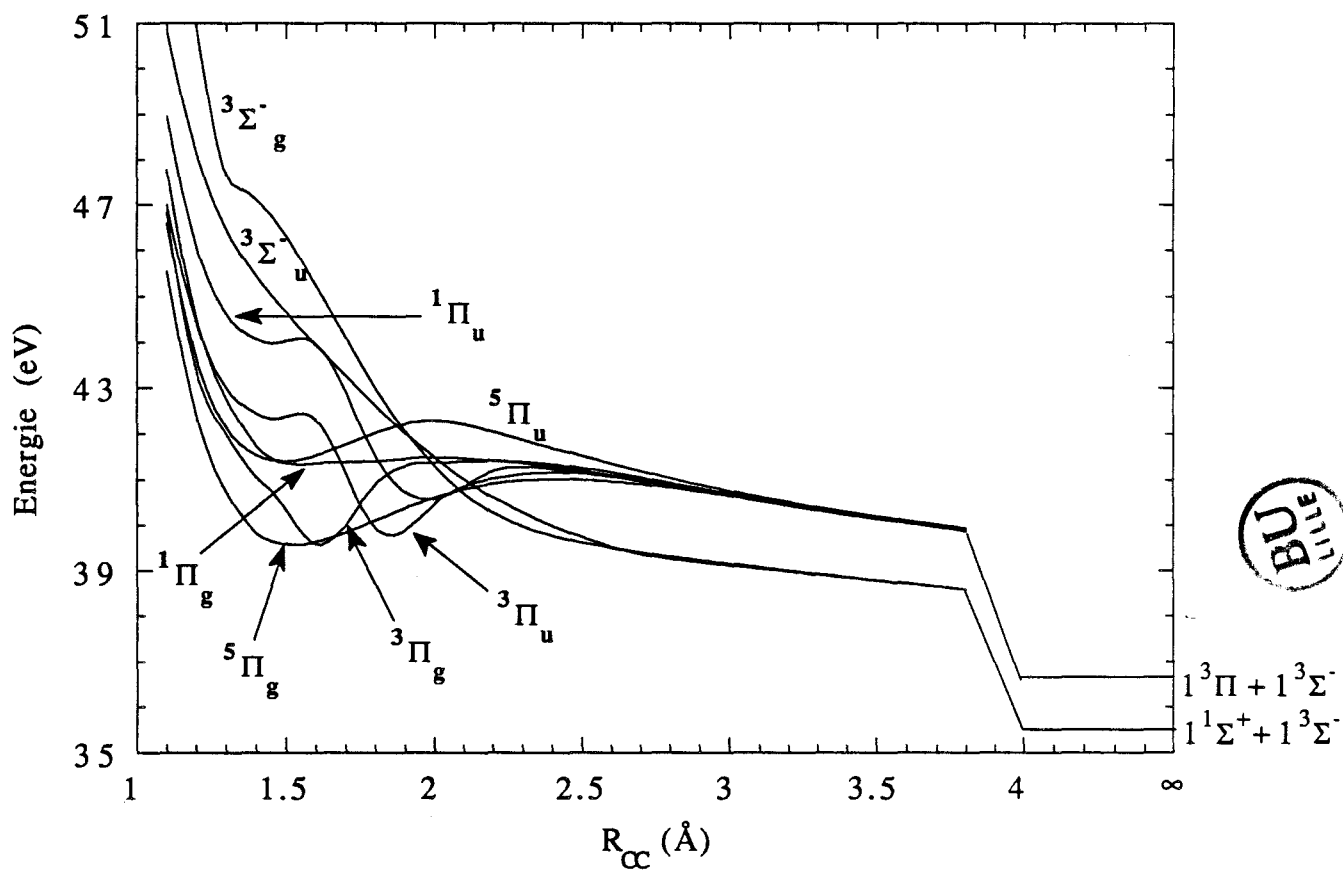
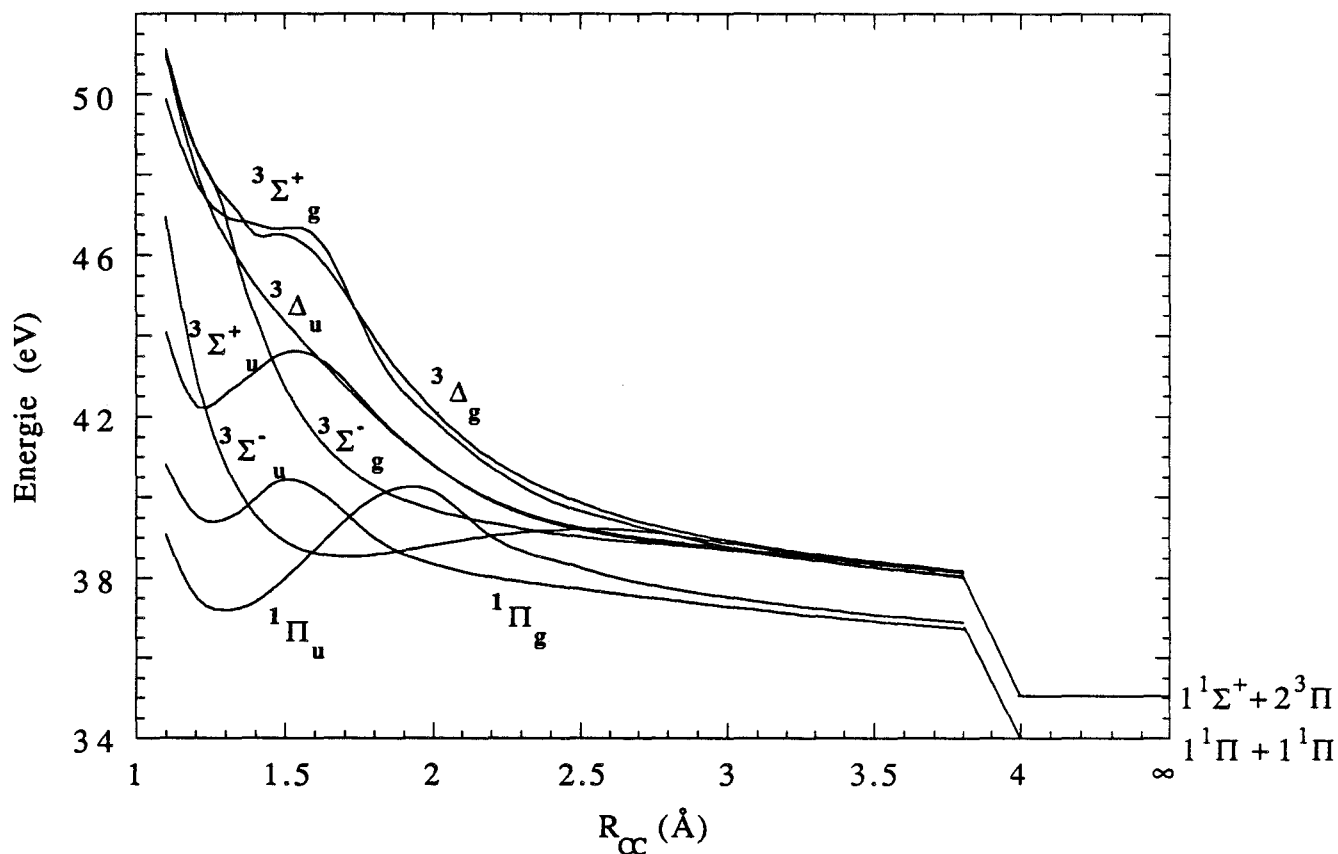
	ETATS $CH^+ + CH^+$	$\Delta E$ (eV)	ETATS $C_2H_2^{++}$
1	1 $1\Sigma^+ + 1 1\Sigma^+$	0	1 $\Sigma_g^+$
2	1 $1\Sigma^+ + 1 3\Pi$	1.04	3 $\Pi_u, 3\Pi_g$
3	1 $3\Pi + 1 3\Pi$	2.09	1 $\Sigma_g^+, 1\Sigma_u^-, 1\Delta_g, 3\Sigma_u^+, 3\Sigma_g^-, 3\Delta_u, 5\Sigma_g^+, 5\Sigma_u^-, 5\Delta_g$
4	1 $1\Sigma^+ + 1 1\Pi$	3.12	1 $\Pi_u, 1\Pi_g$
5	1 $1\Sigma^+ + 2 3\Pi$	4.16	3 $\Sigma_u^+, 3\Sigma_g^-, 3\Delta_u, 3\Sigma_u^-, 3\Sigma_g^+, 3\Delta_g$
6	1 $1\Sigma^+ + 1 3\Sigma^-$	4.64	3 $\Sigma_u^-, 3\Sigma_g^-$
7	1 $3\Pi + 1 3\Sigma^-$	5.69	1 $\Pi_u, 1\Pi_g, 3\Pi_u, 3\Pi_g, 5\Pi_u, 5\Pi_g$

**Tableau IV.9. Diagramme de corrélation de  $CH^+ + CH^+$ .**

3) Dissociation  $C_2H_2^{++} \rightarrow H_2CC^{++} \rightarrow CH_2^+ + C^+$

La présence du fragment  $CH_2^+$ , (en quantité plutôt faible) dans les produits de dissociation du dication  $C_2H_2^{++}$  implique qu'une réaction d'isomérisation aboutissant à la formation du dication vinylidène  $H_2CC^{++}$  doit se produire avant la rupture de la liaison CC.

Figure IV.10. Dissociation  $C_2H_2^{++} \rightarrow CH^+ + CH^+$  : suite (états excités).



Cette réaction d'isomérisation acétylène-vinylidène est bien connue dans le cas des espèces neutres mais aucun travail n'avait encore eu pour objet le dication. Du fait de la complexité des calculs, seule l'isomérisation de l'état fondamental a pu être étudiée.

Du point de vue expérimental [5.19], la forme linéaire de la courbe de section efficace de cette paire d'ions, associée à l'absence d'évolution de l'énergie cinétique libérée (voir tableau IV.10) indique que cette réaction implique un seul état, en l'occurrence l'état fondamental du dication  $C_2H_2^{++}$ .

énergie des photons (eV)	énergie cinétique libérée (eV)
40.8	$4.5 \pm 0.4$
38.0	$4.2 \pm 0.7$

Tableau IV.10. Mesures de l'énergie cinétique libérée lors de la dissociation de  $C_2H_2^{++}$  en  $C_2H^+ + C^+$ .

a) Isomérisation  $C_2H_2^{++} \rightarrow H_2CC^{++}$

La recherche des états de transition est en général une opération beaucoup plus délicate que l'optimisation de géométrie. C'est pourquoi l'on effectue une série de calculs préliminaires au niveau SCF avec une base de taille réduite (3-21G soit 22 OM) pour se faire une idée des géométries cherchées. Une aide précieuse provient des précédentes études des réactions analogues pour les différents ions de l'acétylène : états  $X^1\Sigma_g^+$  de  $C_2H_2$  [5.59-5.65], état  $X^2\Pi_u$  de  $C_2H_2^+$  [5.62,5.66-5.68], état  $X^2B_u$  de  $C_2H_2^-$  [5.62,5.66] et enfin état excité  $\tilde{a}^3B_2$  de  $C_2H_2$  [5.69-5.72]. L'état de transition a la forme générale de la figure IV.11.

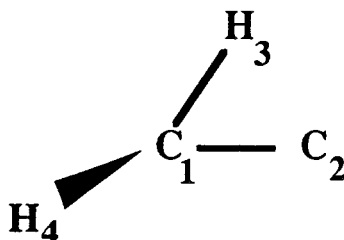
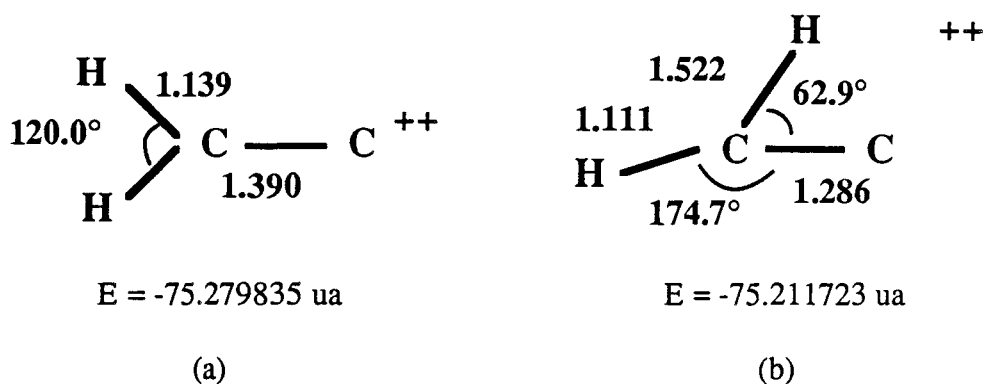


Figure IV.11. Aspect général de l'état de transition correspondant à l'isomérisation acétylène-vinylidène.

Suivant les espèces étudiées, le point-selle peut avoir une forme plane (neutre  $X^1\Sigma_g^+$  et monocation) ou une forme non-plane (neutre excité  $\tilde{a}^3B_2$  et anion). Dans ce dernier cas, la

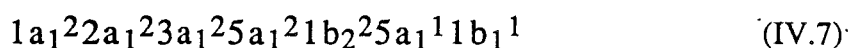
géométrie plane correspond à un point de la surface possédant 2 valeurs propres de la hessienne négatives, la première étant la coordonnée de réaction (bend  $C_2C_1H_3$ ), et la deuxième représentant le mode de vibration hors-plan de l'atome  $H_4$ . L'origine de ces différences sera expliquée plus loin (paragraphe b).

Dans un premier temps, on vérifie au niveau UHF/3-21G que le dication vinylidène est stable. On obtient effectivement un état  $^3B_1$  dont la géométrie d'équilibre est donnée dans la figure IV.12a.



**Figure IV.12. Géométries du dication vinylidène et de l'état de transition au niveau UHF/3-21G.**

La configuration électronique correspondante est :



Partant de là, on effectue, toujours au niveau UHF/3-21G et dans le groupe de symétrie  $C_s$ , une recherche d'état de transition suivant le mode de vibration correspondant à une diminution de l'angle  $C_2C_1H_3$ . Pour cela, on calcule d'abord les fréquences de vibration en diagonalisant la hessienne. Les résultats sont indiqués dans le tableau IV.11.

	$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
stretch asym. CH	2708
stretch sym. CH	2618
bend HCH	1400
$C_2$ hors plan	1192
stretch CC	1169
rock HCH	924

**Tableau IV.11. Fréquences de vibration harmoniques du vinylidène au niveau UHF/3-21G.**

On aboutit à un point-selle  ${}^3A''$  de forme telle qu'indiquée dans la figure IV.12b et de configuration :

$$1a'22a'23a'24a'25a'26a'11a''^1 \quad (IV.8)$$

Pour s'assurer de la nature de ce point, on calcule les valeurs propres de la hessienne. Les fréquences harmoniques obtenues sont données dans le tableau IV.12.

	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
stretch C <sub>1</sub> H <sub>4</sub>	2979
stretch C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	1798
stretch C <sub>1</sub> H <sub>3</sub>	1235
bend H <sub>3</sub> C <sub>1</sub> H <sub>4</sub>	922
H <sub>4</sub> hors plan	831
bend C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>3</sub>	i1264

**Tableau IV.12. Fréquences de vibration harmoniques de l'état de transition au niveau UHF/3-21G.**

On obtient bien une seule fréquence imaginaire pure (1264 cm<sup>-1</sup>) correspondant au mode de bending C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>H<sub>3</sub>. De plus, les valeurs trouvées pour toutes les fréquences sont suffisamment élevées pour que le même calcul effectué avec une méthode plus perfectionnée ne modifie pas le résultat obtenu. On peut donc en conclure que le point-selle cherché est de géométrie plane.

En adoptant la même démarche, on réoptimise les géométries du vinylidène et de l'état de transition, cette fois-ci au niveau MCSCF et avec la base habituelle de 52 OM. L'espace actif se décrit comme suit :

1a<sub>1</sub> 2a<sub>1</sub> 3a<sub>1</sub> 4a<sub>1</sub> 1b<sub>2</sub> 5a<sub>1</sub> 1b<sub>1</sub> 2b<sub>2</sub> 2b<sub>1</sub> 6a<sub>1</sub> 7a<sub>1</sub> 3b<sub>2</sub>

Les 2 premières OM a<sub>1</sub> sont les orbitales 1s des atomes de carbone; 3a<sub>1</sub> représente la liaison CC, 4a<sub>1</sub> et 1b<sub>2</sub> les 2 liaisons CH; l'OM 5a<sub>1</sub> est une paire libre localisée sur le carbone terminal C<sub>2</sub>; l'OM 1b<sub>1</sub> est la liaison  $\pi_{CC}$  hors du plan de la molécule; 1b<sub>2</sub> est une orbitale non-liante centrée sur l'atome C<sub>2</sub> (voir figure IV.13); enfin les 4 dernières OM 2b<sub>1</sub>, 6a<sub>1</sub>, 7a<sub>1</sub>, et 3b<sub>2</sub> sont les anti-liantes correspondant respectivement aux liantes 1b<sub>1</sub>, 3a<sub>1</sub>, 4a<sub>1</sub>, et 1b<sub>2</sub>.

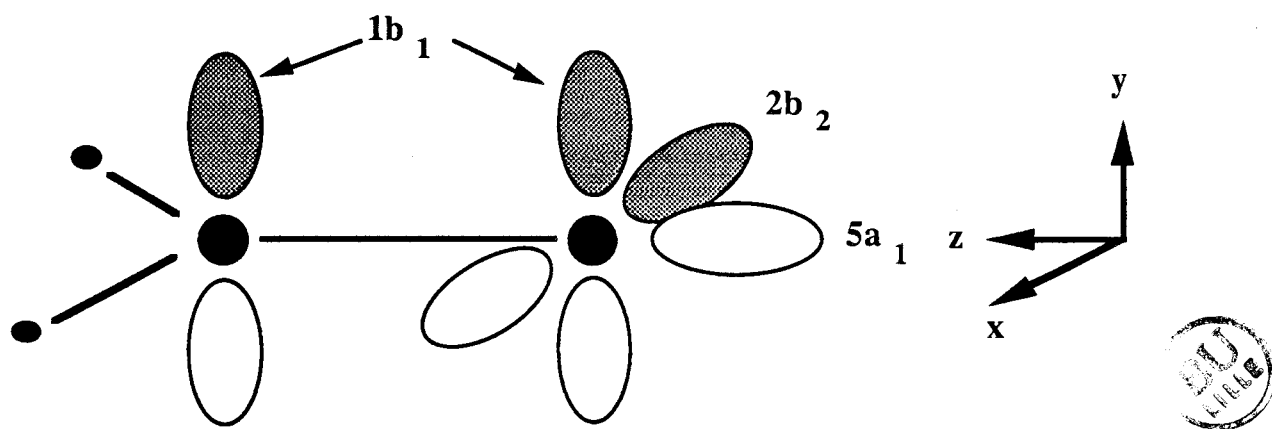


Figure IV.13. Forme des orbitales  $5a_1$ ,  $1b_1$  et  $2b_2$  du vinylidène Les atomes d'hydrogène sont situés dans le plan de l'orbitale  $2b_2$  sur l'atome de carbone de gauche.

On aboutit aux géométries de la figure IV.14 et aux énergies du tableau IV.13.

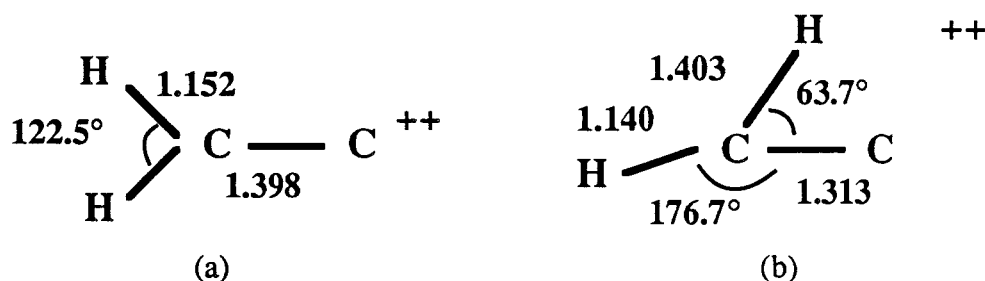


Figure IV.14. Géométries du dication vinylidène et de l'état de transition au niveau MCSCF.

	HCCH <sup>++</sup> ( $^3\Sigma^-_g$ )	point-selle ( $^3A''$ )	H <sub>2</sub> CC <sup>++</sup> ( $^3B_1$ )
E MCSCF (ua)	-75.904086	-75.823313	-75.843213
$\Delta E$ (eV)	0.00	2.20	1.66
$\Delta E$ (kcal/mol)	0.00	50.7	38.2
E CIPSI (ua)	-76.016613	-75.908431	-75.952329
norme	0.034	0.040	0.031
$\Delta E$ (eV)	0.00	2.94	1.75
$\Delta E$ (kcal/mol)	0.00	67.9	40.3

Tableau IV.13. Caractéristiques énergétiques de la réaction d'isomérisation  $C_2H_2^{++} \rightarrow H_2CC^{++}$ .

## b) Comparaison avec les ions de la famille C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Les caractéristiques de l'isomérisation décrite dans le paragraphe précédent peuvent être comparées aux réactions similaires déjà étudiées dans le cas de différents ions de l'acétylène : neutre (états X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup><sub>g</sub> et  $\tilde{a}$  <sup>3</sup>B<sub>2</sub>), monocation (<sup>2</sup>Π<sub>u</sub>) et anion (<sup>2</sup>B<sub>u</sub>). Il faut toutefois être prudent dans ces comparaisons car ces études ont employé des méthodes de calcul plus ou moins perfectionnées (SCF, MP4, CISD, CCSD ...) avec des bases de tailles diverses (6-31G, DZP, TZP, QZ ...) pouvant induire des différences parfois considérables pour les géométries optimisées. La situation est moins dramatique en ce qui concerne les énergies. L'idéal consisterait bien sûr à effectuer l'étude avec la même technique pour les 5 ions. C'est pourquoi, afin d'assurer une certaine cohérence, les références utilisées sont les suivantes (tableau IV.14, page suivante) :

- pour les deux états de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> neutre et le monocation, les travaux de l'équipe de Schaefer [5.25,5.68,5.71,5.72]. Ces articles comportent un grand nombre de résultats étudiant justement l'effet de l'augmentation de la taille de la base et du traitement de la corrélation sur les géométries et les énergies. Arbitrairement, on a reporté les résultats des calculs TZ+2P/CISD.

- pour l'anion, le seul calcul disponible est dû à Frenking [5.62] au niveau MP2/6-31G\*//UHF/4-31G donc moins précis.

La géométrie des états des différents ions de l'acétylène se prédit facilement grâce au diagramme de Walsh déjà vu précédemment (figure III.2). En effet, les états <sup>1</sup>Σ<sup>+</sup><sub>g</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), <sup>2</sup>Π<sub>u</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>) et <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup><sub>g</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>++</sup>) sont linéaires puisqu'ils sont respectivement de configurations π<sub>u</sub><sup>4</sup>, π<sub>u</sub><sup>3</sup> et π<sub>u</sub><sup>2</sup>. Par contre, les états <sup>3</sup>B<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) et <sup>2</sup>B<sub>u</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup>) (qui sont de configurations π<sub>u</sub><sup>3</sup>π<sub>g</sub> et π<sub>u</sub><sup>4</sup>π<sub>g</sub> en géométrie linéaire) sont non-linéaires du fait de la stabilisation de l'orbitale π<sub>g</sub> en géométrie pliée. Les calculs ont montré que c'était la forme trans qui est la plus stable pour l'anion alors que c'est la forme cis pour l'état <sup>3</sup>B<sub>2</sub> du neutre.

La longueur de la liaison C-C augmente lorsque l'indice de liaison diminue, passant d'environ 1.2 Å pour le neutre (liaison triple) à 1.35 Å pour l'état excité neutre et le dication (liaison double). A l'inverse, la distance C-H varie assez peu sauf dans le cas du dication à cause de la présence des deux charges positives.

Les différentes configurations des ions vinylidène sont données dans le tableau IV.15. La forme des OM 5a<sub>1</sub>, 1b<sub>1</sub> (HOMO) et 2b<sub>2</sub> (LUMO) a déjà été donnée (figure IV.13). Les orbitales 5a<sub>1</sub> et 1b<sub>1</sub> sont d'énergies très proches (énergies mono-électroniques de -1.26 et -1.21 ua respectivement au niveau SCF), ce qui explique pourquoi le premier état excité de H<sub>2</sub>CC neutre est une excitation 5a<sub>1</sub> → 2b<sub>2</sub> au lieu de 1b<sub>1</sub> → 2b<sub>2</sub>.

	anion [5.62]	neutre [5.25]	excité [5.71-72]	cation [5.68]	dication
acétylène	$2B_u$	$1\Sigma^+_g$	$3B_2$	$2\Pi_u$	$3\Sigma^-_g$
R(C-C) (Å)	1.308	1.195	1.327	1.242	1.344
R(C-H) (Å)	1.082	1.058	1.083	1.078	1.137
angle HCC (°)	118	180	128	180	180
indice de liaison	2.5	3	2	2.5	2
vinylidène	$2B_2$	$1A_1$	$3B_2$	$2B_1$	$3B_1$
R(C-C) (Å)	1.352	1.296	1.312	1.385	1.398
R(C-H) (Å)	1.098	1.079	1.081	1.096	1.152
angle HCH (°)	124	120	118	120	122
indice de liaison	2	2	2	1.5	1.5
état de transition	$2A'$	$2A'$	$3A'$	$2A''$	$3A''$
R(C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> ) (Å)	1.384	1.244	1.410	1.316	1.313
R(C <sub>1</sub> H <sub>3</sub> ) (Å)	1.413	1.410	1.389	1.404	1.403
R(C <sub>1</sub> H <sub>4</sub> ) (Å)	1.145	1.065	1.099	1.088	1.140
angle H <sub>3</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> (°)	61	53	59	56	64
angle H <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> (°)	116	179	122	176	177
angle H <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (°)	108	0	115	0	0
indice de liaison	1.5	2	1.5	1.5	1.5
barrière (kcal/mol)	53	2	48	10	28

**Tableau IV.14. Géométries d'équilibre et écarts énergétiques lors de l'isomérisation des ions C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.**

Si l'on examine ces ions vinylidène, on observe là aussi la même corrélation entre l'indice de liaison et la distance C-C. Les longueurs obtenues pour le cation et le dication (1.385 et 1.398 Å) se rapprochent de plus en plus de celle de la liaison C-C simple de l'éthane (1.536 Å [5.26]). De plus, puisque l'indice de liaison diminue lorsqu'on passe de l'acétylène au vinylidène, la distance C-C est plus grande pour H<sub>2</sub>CC que pour C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (la seule exception étant l'état  $3B_2$  (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) où l'on a une double liaison dans les deux isomères). L'angle HCH est quasiment identique pour toute la famille, de même que la distance C-H, sauf toujours dans le



cas du dication. L'analyse de population de Mulliken montre en effet qu'on a une charge +0.5 sur chaque hydrogène, une charge +1 sur le carbone C<sub>1</sub> et quasiment une charge nulle sur le carbone C<sub>2</sub>, ce qui explique la valeur élevée de la distance C-H dans le dication H<sub>2</sub>CC.

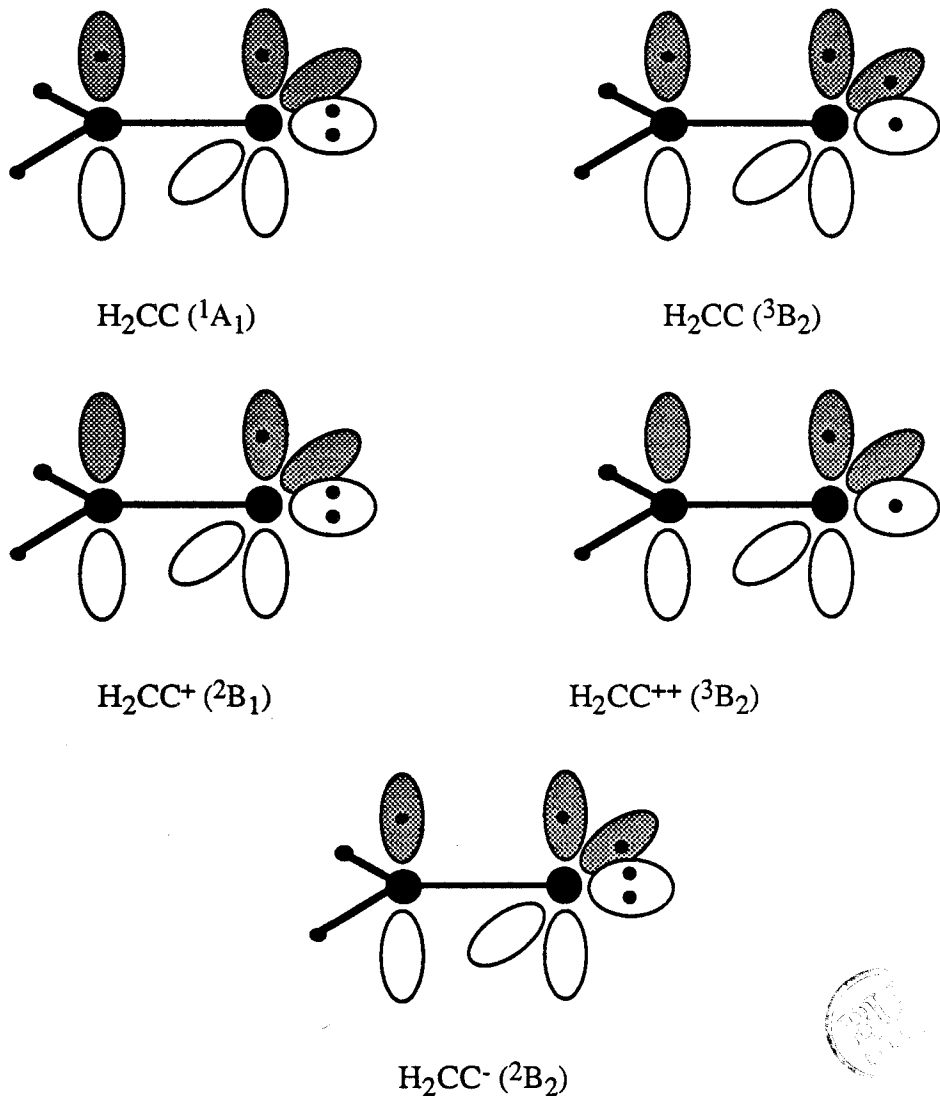
	état	3a <sub>1</sub>	4a <sub>1</sub>	1b <sub>2</sub>	5a <sub>1</sub>	1b <sub>1</sub>	2b <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> CC	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	2	2	2	2	2	
	<sup>3</sup> B <sub>2</sub>	2	2	2	1	2	1
	<sup>3</sup> A <sub>2</sub>	2	2	2	2	1	1
H <sub>2</sub> CC <sup>+</sup>	<sup>2</sup> B <sub>1</sub>	2	2	2	2	1	
	<sup>2</sup> B <sub>2</sub>	2	2	2	1	2	
H <sub>2</sub> CC <sup>++</sup>	<sup>3</sup> B <sub>1</sub>	2	2	2	1	1	
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	2	2	2	2		
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	2	2	2		2	
H <sub>2</sub> CC <sup>-</sup>	<sup>2</sup> B <sub>2</sub>	2	2	2	2	2	1

Tableau IV.15. Configurations du vinylidène pour la famille des ions C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

En ce qui concerne les états de transition, on constate que les variations dans les géométries et les hauteurs des barrières d'isomérisation sont considérables. En effet, dans deux cas (<sup>3</sup>B<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) et <sup>2</sup>B<sub>u</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup>)), le point-selle a une forme non-planaire (avec l'hydrogène migrant H<sub>3</sub> faisant un angle quasi-perpendiculaire avec le plan C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) et la barrière est élevée (≈50 kcal/mol). Dans les trois autres cas, le point-selle a une forme plane, avec une barrière beaucoup plus faible (respectivement 2, 10 et 28 kcal/mol pour <sup>1</sup>Σ<sup>+</sup><sub>g</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), <sup>2</sup>Π<sub>u</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>) et <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup><sub>g</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>++</sup>)).

Ces différences peuvent s'expliquer par des considérations sur l'occupation des orbitales moléculaires qui furent initialement proposées lors de l'étude de l'isomérisation des hydrocarbures à couches ouvertes [5.73]. On constate en effet (figure IV.16) que c'est lorsque l'orbitale 2b<sub>2</sub> est occupée que l'état de transition n'est pas plan. Quand cette orbitale 2b<sub>2</sub> est inoccupée (cas de <sup>1</sup>Σ<sup>+</sup><sub>g</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), <sup>2</sup>Π<sub>u</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>) et <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup><sub>g</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>++</sup>)), l'hydrogène H<sub>3</sub> peut facilement migrer vers l'atome C<sub>2</sub> en restant dans le plan H<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>, d'où une barrière

d'activation faible. Dans le cas contraire ( ${}^3B_2$  ( $C_2H_2$ ) et  ${}^2B_u$  ( $C_2H_2^-$ )), la répulsion créée par l'électron dans l'orbitale  $2b_2$  rend la migration dans le plan énergétiquement plus difficile. Celui-ci est donc obligé de passer par un autre chemin, en l'occurrence sortir du plan pour effectuer l'isomérisation, d'où une barrière d'activation élevée.



**Figure IV.16. Occupation des orbitales  $5a_1$ ,  $1b_1$  et  $2b_2$  pour les différents ions vinylidène.**

Une autre conséquence est que l'hydrogène migrant hors du plan affaiblit la liaison  $\pi$  (orbitale  $1b_1$ ) d'où une distance C-C plus élevée de l'état de transition. C'est ce qui est illustré dans la figure IV.17 où l'on voit que la liaison C-C de l'état de transition est maximale pour les deux géométries non-planes (anion et neutre excité).

On voit donc que la forme plane de l'état de transition du dication est en parfait accord avec le modèle proposé précédemment pour les autres ions.

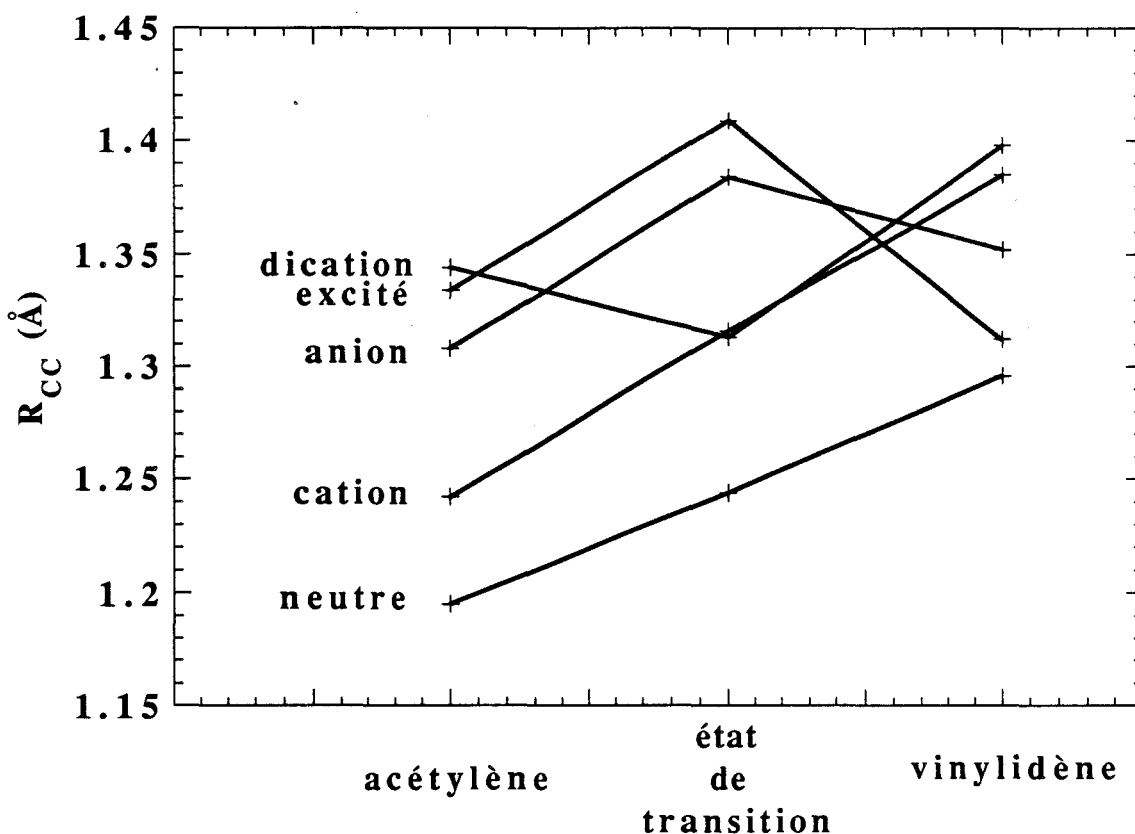
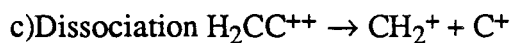


Figure IV.17. Evolution de la longueur de la liaison CC lors de l'isomérisation des ions acétylène.



Le fragment  $\text{CH}_2^+$  se forme au cours d'une deuxième étape par rupture de la liaison CC du dication vinylidène. Au cours de ce processus, la présence des deux charges positives induit l'apparition d'une barrière d'activation le long du chemin de réaction (dans le cas présent, la liaison CC), exactement comme dans le cas des réactions  $\text{C}_2\text{H}_2^{++} \rightarrow \text{C}_2\text{H}^+ + \text{H}^+$  et  $\text{C}_2\text{H}_2^{++} \rightarrow \text{CH}^+ + \text{CH}^+$  précédentes. La géométrie de l'état de transition obtenu est la suivante :

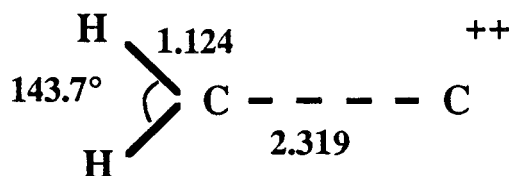


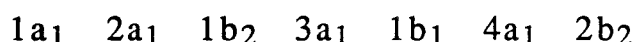
Figure IV.18. Géométrie (niveau MCSCF) de l'état de transition aboutissant aux fragments  $\text{CH}_2^+$  et  $\text{C}^+$ .

On obtient finalement les fragments  $C^+(^2P)$  et  $CH_2^+(X^2A_1)$ . Les résultats des calculs SCF+CIPSI concernant  $C^+$  sont les suivants :

	E CIPSI (ua)	norme	$\Delta E$ (eV)	[5.74]
2P	-37.378557	0.002	0.00	0.00
4P	-37.130957	0.001	6.74	5.33
2D	-37.028001	0.001	9.54	9.29
2S	-36.930499	0.001	12.19	11.96

Tableau IV.16. Etude de  $C^+$ .

Enfin, on a aussi calculé les trois premiers états du fragment  $CH_2^+$  isolé avec l'espace actif suivant :



L'OM  $1a_1$  est l'orbitale  $1s$  du carbone, les orbitales  $2a_1$  et  $1b_2$  représentent les liaisons C-H. Les OM  $3a_1$  et  $1b_1$  sont deux paires libres situées sur le carbone, respectivement dans le plan et hors du plan de la molécule (figure IV.19). Les orbitales  $4a_1$  et  $2b_2$  sont les anti-liantes C-H.

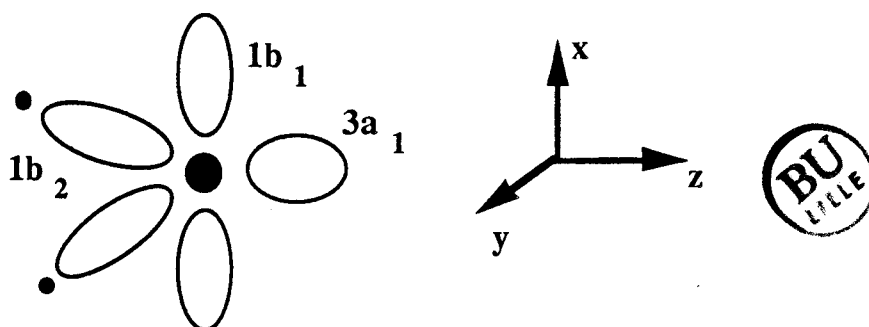


Figure IV.19. Forme des OM  $1b_2$ ,  $3a_1$  et  $1b_1$  dans le fragment  $CH_2^+$  (les atomes d'hydrogène sont sur la gauche du dessin dans le plan  $yOz$ ).

Les configurations électroniques de ces trois états  $X^2A_1$ ,  $A^2B_1$  qui est en fait linéaire ( $^2\Pi$ ) et  $B^2B_2$  sont les suivantes :



$$1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 1b_1^1 \quad (IV.10)$$

$$1a_1^2 2a_1^2 1b_2^1 3a_1^2 \quad (IV.11)$$

Les géométries d'équilibre et les écarts énergétiques entre ces états sont indiqués dans le tableau IV.17 (voir page suivante). L'accord avec les précédentes études est en général bon, à deux détails près. D'abord, il est probable que la géométrie de l'état X  $^2A_1$  obtenue par Sakai [5.77] est erronée, ce qui fait passer son énergie au-dessus de celle du premier état excité. D'autre part, en ce qui concerne le troisième état B  $^2B_2$ , il y a conflit entre les géométries optimisées lors des premières études DZ/SDCI [5.75,5.76] et les calculs MCSCF plus récents [5.77]. Ceci est probablement dû à une base insuffisante des premiers calculs (pas d'orbitales de polarisation).

La forme de ces trois états s'explique qualitativement d'une manière analogue à ce qui a été fait pour l'isomérisation acétylène-vinylidène au paragraphe précédent. La géométrie triangulaire de l'état fondamental est due à la répulsion entre l'électron occupant l'orbitale  $3a_1$  et les deux atomes d'hydrogène (figure IV.20a). Dans le premier état excité, cet électron est promu dans l'orbitale  $1b_1$ , ce qui annule la répulsion, d'où la géométrie linéaire (figure IV.20b). Enfin, pour l'état B  $^2B_2$ , l'excitation d'un électron de la liaison CH  $1b_2$  vers la paire libre  $3a_1$  décroît la force de cette liaison, d'où l'augmentation de la longueur CH, et diminue la densité d'électrons entre les H, ce qui donne un angle HCH plus faible (figure IV.20c).

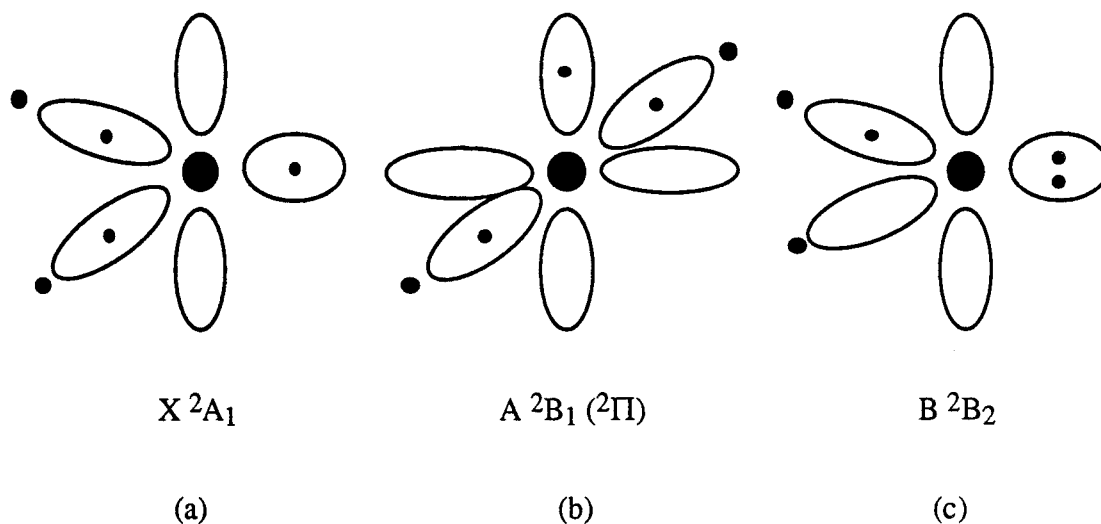


Figure IV.20. Occupation des orbitales  $3a_1$ ,  $1b_1$  et  $1b_2$  pour les différents états du fragment  $CH_2^+$ .

	ce travail	[5.75]	[5.76]	[5.77]	[5.78]	[5.79]
	CASSCF TZP	SDCI DZ	SDCI DZ	MCSCF 6-31G*	VB	MRDCI DZP
<b>X <sup>2</sup>A<sub>1</sub></b>						
R(C-H) (Å)	1.105	1.107		1.141	1.096	1.093
Θ (°)	137.0	140.3		131.4	140.5	140.1
E MCSCF (ua)	-38.631053					
E CIPSI (ua)	-38.690211					
norme	0.013					
ΔE (eV)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>A <sup>2</sup>B<sub>1</sub> (<sup>2</sup>Π)</b>						
R(C-H) (Å)	1.099	1.101		1.100	1.111	
Θ (°)	180.0	180.0		180.0	180.0	
E MCSCF (ua)	-38.574233					
E CIPSI (ua)	-38.684265					
norme	0.016					
ΔE (eV)	0.16	0.13		-0.06	0.12	0.16
<b>B <sup>2</sup>B<sub>2</sub></b>						
R(C-H) (Å)	1.445	1.81	1.8	1.463		
Θ (°)	34.7	25	25	33.8		
E MCSCF (ua)						
E CIPSI (ua)	-38.574233					
norme	0.015					
ΔE (eV)	3.15	3.20	3.6	2.99		

**Tableau IV.17. Caractéristiques structurales et énergétiques des trois premiers états de CH<sub>2</sub><sup>+</sup>.**

d) Bilan de la réaction de dissociation C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>++</sup> → H<sub>2</sub>CC<sup>++</sup> → CH<sub>2</sub><sup>+</sup> + C<sup>+</sup>

En résumé, la production du fragment CH<sub>2</sub><sup>+</sup> s'effectue donc en deux étapes successives caractérisées chacune par un état de transition :

•une première étape correspondant à l'isomérisation avec un état de transition  $^3A''$  dont la géométrie est donnée dans la figure IV.14a. La hauteur de la barrière d'activation est de 34.19 eV (tableau IV.18). On aboutit finalement à l'état fondamental du dication vinylidène  $^3B_1$  (figure IV.14b) à une énergie de 32.99 eV (tableau IV.18) par rapport à l'acétylène neutre.

•une deuxième étape où l'on rompt la liaison CC du vinylidène pour aboutir à  $CH_2^+ (X^2A_1) + C^+ (2P)$ . Au cours du processus, on passe par un second état de transition dont la géométrie est indiquée dans la figure IV.18. La hauteur de la barrière d'activation correspondante est de 34.76 eV (tableau IV.18), en assez bon accord avec la valeur de  $34.0 \pm 0.2$  eV mesurée par Thissen [5.19]. L'énergie cinétique libérée de 5 eV est en bon accord avec les mesures (tableau IV.10).

	$CH_2^+ + C^+$ $^2A_1 + 2P$	point-selle $^3A''$	$H_2CC^{++}$ $^3B_1$	point-selle $^3A''$	$C_2H_2^{++}$ $X^3\Sigma_g^-$
EMCSCF (ua)	-75.982869	-75.777306	-75.843213	-75.823313	-75.904086
$\Delta E$ (eV)	27.09	32.68	30.89	31.43	29.23
E CIPSI (ua)	-76.068419	-75.887147	-75.952329	-75.908431	-76.016613
$\Delta E$ (eV)	29.83	34.76	32.99	34.19	31.24

**Tableau IV.18.** Caractéristiques énergétiques de la réaction  $C_2H_2^{++} \rightarrow H_2CC^{++} \rightarrow CH_2^+ + C^+$ .

## V. PROCESSUS A TROIS CORPS

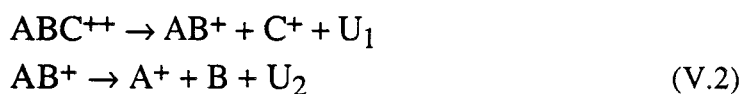
On a vu dans la section précédente que les calculs ab initio permettaient de retrouver avec un très bon accord les valeurs expérimentales mesurées lors de la dissociation de  $C_2H_2^{++}$  en deux corps. L'étape suivante consiste à essayer de faire la même chose pour les réactions à trois corps. Toutefois, la situation est beaucoup moins claire car l'interprétation des faits expérimentaux est dans ce cas délicate [5.80]. Il n'est en effet pas toujours facile de déterminer le processus qui a abouti à la formation de tel ou tel fragment détecté. Des simulations de type Monte Carlo sont alors parfois nécessaires pour tenter de reproduire la forme du spectre PEPIICO observé. D'après Eland [5.80], il existe trois formes de processus à trois corps possibles :

•les explosions instantanées :



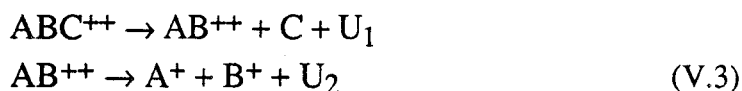
•les réactions séquentielles, parmi lesquelles on distingue :

-les séparations de charge initiale :



$U_1$  et  $U_2$  sont les énergies cinétiques libérées respectivement au cours de la première et de la deuxième étape.

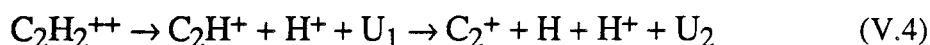
-les séparations de charge différées :



La discussion contenue dans l'article cité en annexe B (paragraphe III.F à K) illustre les difficultés rencontrées dans le cas de  $C_2H_2^{++}$ .

### 1) Dissociation $C_2H_2^{++} \rightarrow C_2^+ + H + H^+$

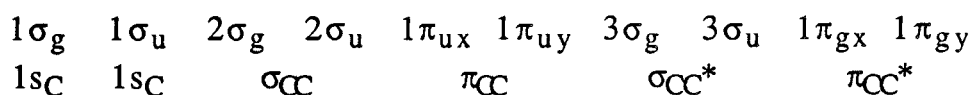
L'analyse des résultats expérimentaux (cf. annexe B, section III.G) a montré que le fragment  $C_2^+$  provient de la dissociation secondaire de l'ion  $C_2H^+$  :



La courbe de section efficace a une forme arrondie avec un seuil d'apparition situé à  $38.0 \pm 0.4$  eV (tableau I.1) et devient linéaire à partir de 39.5 eV.

Les simulations Monte Carlo montrent que la meilleure façon de reproduire les spectres PEPIICO consiste à supposer que le fragment  $C_2H^+$  est dans son alignement original lorsqu'il se dissocie avec une valeur de  $U_2$  faible (0.1 eV). L'énergie cinétique  $U_1$  libérée lors de la dissociation primaire varie de 4 eV à 40.8 eV jusqu'à 6 eV à 48 eV.

Afin de vérifier ces prédictions, on optimise au niveau MCSCF les géométries des deux plus bas états de  $C_2^+$  avec l'espace actif suivant :





L'état fondamental de  $C_2^+$  est de symétrie  $4\Sigma_g^-$  et est corrélé à l'état excité  $3\Sigma^-$  de  $C_2H^+$ :

$$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^1 1\pi_u^2 \quad (V.5)$$

Le premier état excité est un  $2\Pi_u$  qui est corrélé avec l'état fondamental  $3\Pi$  de  $C_2H^+$  :

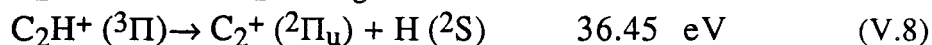
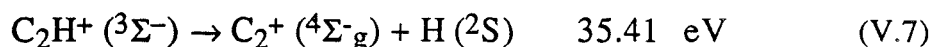
$$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^3 \quad (V.6)$$

Les caractéristiques de ces états sont comparées aux études précédentes dans le tableau V.1. On constate que les valeurs obtenues pour les géométries et les écarts énergétiques sont très proches.

	ce travail	[5.81]	[5.82]
	CASSCF TZP	MRD-CI 44 GTO	CASSCF 82 GTO
<b>X <math>4\Sigma_g^-</math></b>			
$R_e$ (Å)	1.418	1.41	1.413
E MCSCF (ua)	-75.225307		
E CIPSI (ua)	-75.363523	-75.3349	
norme	0.023		
<b>1 <math>2\Pi_u</math></b>			
$R_e$ (Å)	1.314	1.32	1.309
E MCSCF (ua)	-75.219529		
E CIPSI (ua)	-75.325162	-75.3041	
norme	0.033		
$T_e$ (eV)	1.04	0.84	0.70

**Tableau V.1. Caractéristiques structurales et énergétiques des deux premiers états de  $C_2^+$ .**

En tenant compte de l'énergie de l'atome H (0.5 ua=13.6 eV), on aboutit aux énergies suivantes (du fait qu'il n'y a plus qu'une seule charge positive, il n'y a plus de barrière d'activation au cours de la dissociation):

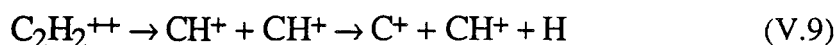


Si l'on tient compte de l'énergie cinétique  $U_1$  de 4 eV obtenue à 40.8 eV, on obtient un seuil d'apparition de  $35.4 + 4 = 39.4$  eV. Cette valeur est en très bon accord avec le seuil mesuré à 39.5 eV. La présence du fragment  $\text{C}_2^+$  au-dessous de ce seuil serait due à un phénomène d'effet tunnel ou un mécanisme d'ionisation retardée (cf. annexe B, section III.G).

En conclusion, on peut dire que le mécanisme proposé par les expérimentateurs semble correct et que le fragment  $\text{C}_2^+$  est formé dans son état fondamental  ${}^4\Sigma^-_g$ .

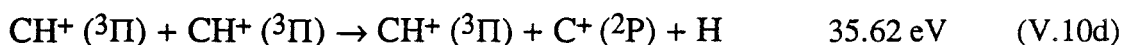
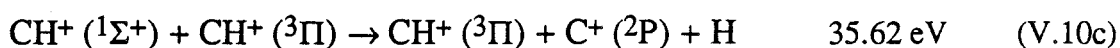
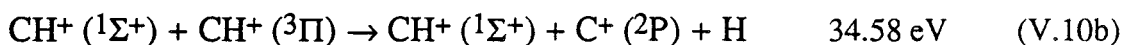
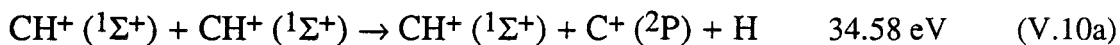
### 2) Dissociation $\text{C}_2\text{H}_2^{++} \rightarrow \text{C}^+ + \text{H} + \text{CH}^+$

Le seuil d'apparition de cette paire se situe à  $38.0 \pm 0.4$  eV avec une portion linéaire qui débute à  $40.0 \pm 0.5$  eV (annexe B, section III.I). Les fragments proviennent sans ambiguïté de la dissociation secondaire de l'ion  $\text{CH}^+$  :



L'énergie cinétique libérée passe de  $4.4 \pm 0.7$  eV à 40.8 eV à 5.7 eV à 48 eV.

En combinant l'énergie de l'atome d'hydrogène isolé à celle de l'atome  $\text{C}^+$  déjà calculée (tableau IV.16), on aboutit aux énergies suivantes :

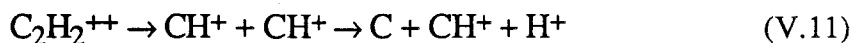


En ajoutant  $4.4 \pm 0.7$  eV à 34.58 eV, on aboutit à un seuil d'apparition de  $39 \pm 0.7$  eV en assez bon accord avec le seuil observé de  $40.0 \pm 0.5$  eV. Ceci montre que l'ion est dans son état fondamental.

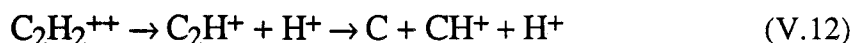
### 3) Dissociation $\text{C}_2\text{H}_2^{++} \rightarrow \text{C} + \text{H}^+ + \text{CH}^+$

Les résultats expérimentaux indiquent que l'apparition de la paire  $\text{H}^+/\text{CH}^+$  se situe à  $40.0 \pm 0.4$  eV et que la courbe de section efficace devient linéaire à partir de 42 eV. Plusieurs hypothèses peuvent a priori permettre d'expliquer l'apparition de cette paire (annexe B, section III.J) :

(1) Dissociation secondaire lente de l'un des ions  $\text{CH}^+$  formés lors de la réaction primaire  $\text{C}_2\text{H}_2^{++} \rightarrow \text{CH}^+ + \text{CH}^+$ .



(2) Dissociation secondaire lente de  $\text{C}_2\text{H}^+$  conservant l'alignement initial de la molécule avec une énergie  $U_2$  de 2 eV :



(3) Dissociation rapide (20 fs) d'un ion primaire  $\text{CH}^+$  dans la zone de répulsion coulombienne de l'autre ion  $\text{CH}^+$  (réaction similaire à V.11) avec une énergie cinétique  $U_1$  de 5 eV et une énergie  $U_2$  proche de zéro. C'est cette hypothèse qui semble la meilleure.

Le calcul de l'état fondamental  $^3\text{P}$  de l'atome de carbone au niveau SCF+CIPSI donne une énergie de -37.782232 ua (norme=0.002). En combinant ce résultat aux énergies déjà calculées de l'ion  $\text{CH}^+$  (section IV.2), on obtient les seuils d'apparition suivants pour l'hypothèse (2) :

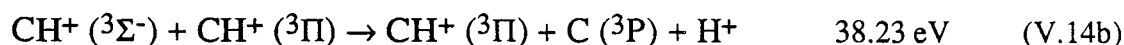
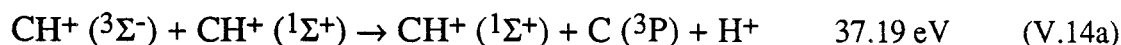


Pour tester les hypothèses (1) et (3), il faut tenir compte du fait que seuls certains états de  $\text{CH}^+$  peuvent se dissocier en  $\text{C} + \text{H}^+$ , comme l'illustre le tableau V.2 ci-dessous d'après [5.46,5.47,5.83] .

CH <sup>+</sup>	
X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	C <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P) + H ( <sup>2</sup> S)
a <sup>3</sup> Π	C <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P) + H ( <sup>2</sup> S)
A <sup>1</sup> Π	C <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> P) + H ( <sup>2</sup> S)
b <sup>3</sup> Σ <sup>-</sup>	C ( <sup>3</sup> P) + H <sup>+</sup>
B <sup>1</sup> Δ	C ( <sup>1</sup> D) + H <sup>+</sup>
1 <sup>5</sup> Σ <sup>-</sup>	C <sup>+</sup> ( <sup>4</sup> P) + H ( <sup>2</sup> S)
C <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	C ( <sup>1</sup> D) + H <sup>+</sup>
2 <sup>3</sup> Π	C ( <sup>3</sup> P) + H <sup>+</sup>

Tableau V.2. Corrélation des premiers états de  $\text{CH}^+$ .

L'état le plus bas qui puisse se dissocier en C + H<sup>+</sup> est donc l'état b <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>. On obtient :



On constate que les calculs ab initio ne permettent pas de distinguer si le processus provient d'une dissociation secondaire de C<sub>2</sub>H<sup>+</sup> ou de CH<sup>+</sup>. Néanmoins, il est possible de confirmer que c'est bien l'hypothèse n°3 qui semble la plus probable. En effet, en ajoutant les 5 eV d'énergie cinétique libérée par le processus 3 au seuil d'apparition de la réaction (V.14a) soit 37.19 eV, on obtient 42.2 eV, en très bon accord avec le seuil d'apparition mesuré à 42 eV.

## VI. SYNTHÈSE ET CONCLUSION

Les résultats des calculs effectués sur la fragmentation du dication C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>++</sup> sont synthétisés dans les figures VI.1 à VI.4 dans les pages qui suivent.

Globalement, on peut dire que les résultats théoriques sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux :

- pour les dissociations à deux corps, on retrouve les seuils d'apparition des divers fragments et l'on identifie les états impliqués. De plus, l'influence des états excités permet d'expliquer l'allure des courbes de sections efficaces et les variations des énergies cinétiques libérées.

- la réaction d'isomérisation acétylène-vinylidène permet d'expliquer la présence du fragment CH<sub>2</sub><sup>+</sup>. Les caractéristiques de cette même réaction s'inscrivent dans un schéma cohérent avec les processus analogues déjà étudiés chez différents ions de l'acétylène (neutre, monocation et anion).

- pour les dissociations à trois corps, la situation est rendue plus difficile du fait des difficultés d'interprétation des expériences et du manque d'informations sur l'énergie interne des fragments intermédiaires. Toutefois, les mécanismes de fragmentation formulés moyennant certaines hypothèses sur les énergies cinétiques libérées sont compatibles avec les énergies ab initio calculées des produits finaux.

Il est finalement possible de bâtir un schéma global de la fragmentation du dication acétylène tel que celui de la figure VI.5 ci-dessous.

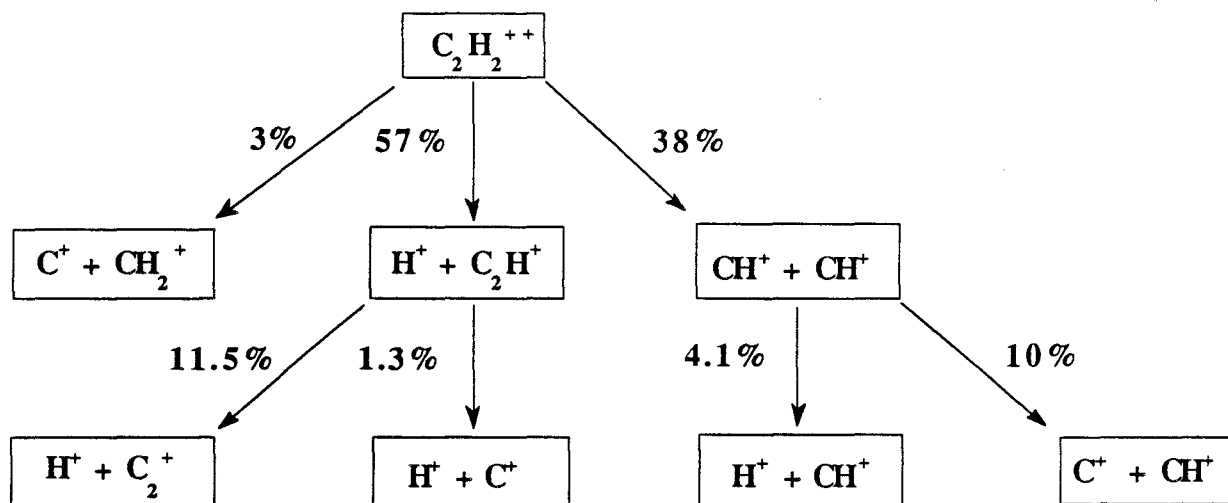


Figure VI.5. Schéma global de la fragmentation du dication acétylène. Les pourcentages sont issus des données expérimentales.

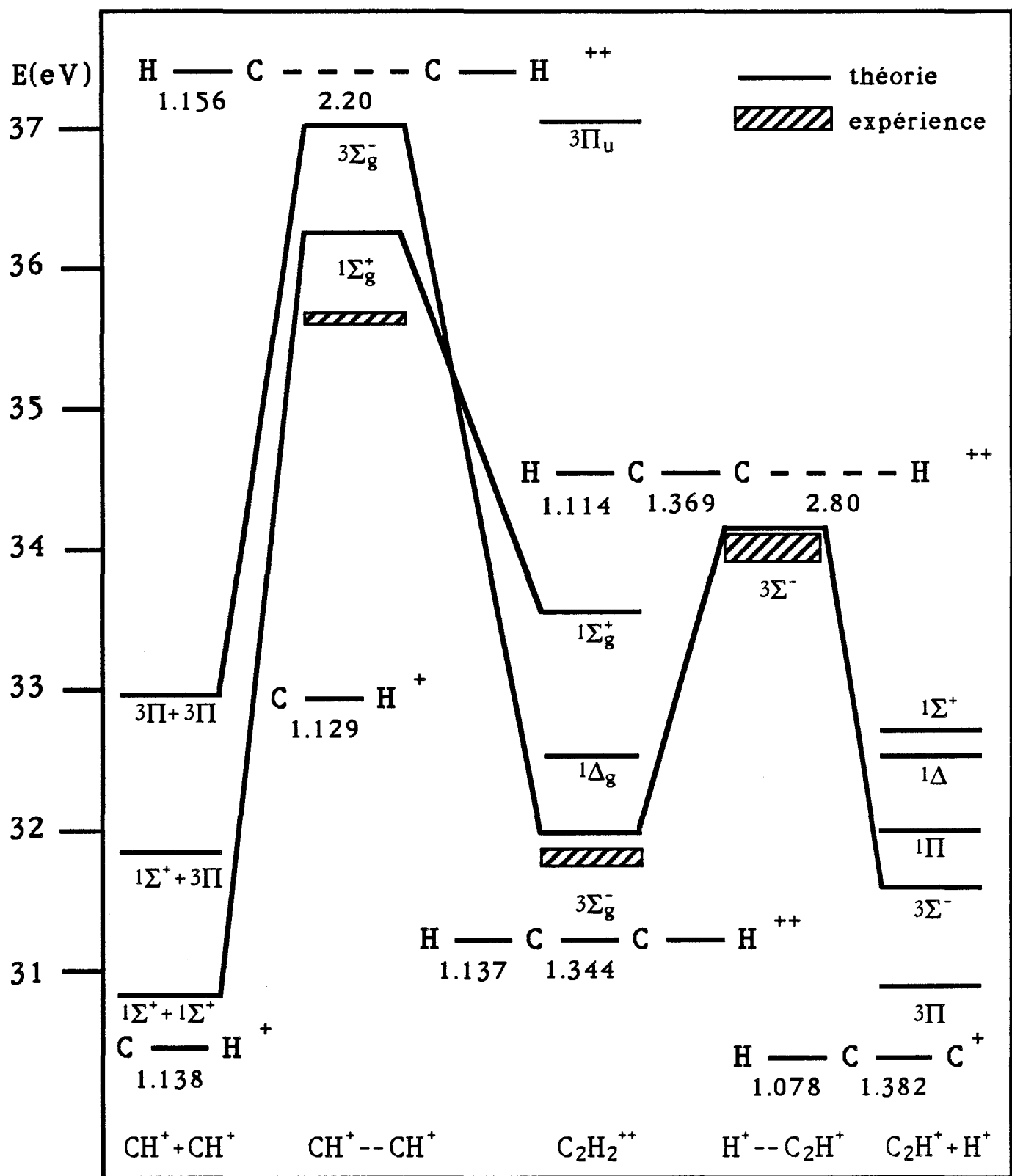


Figure VI.1. Dissociations à deux corps.



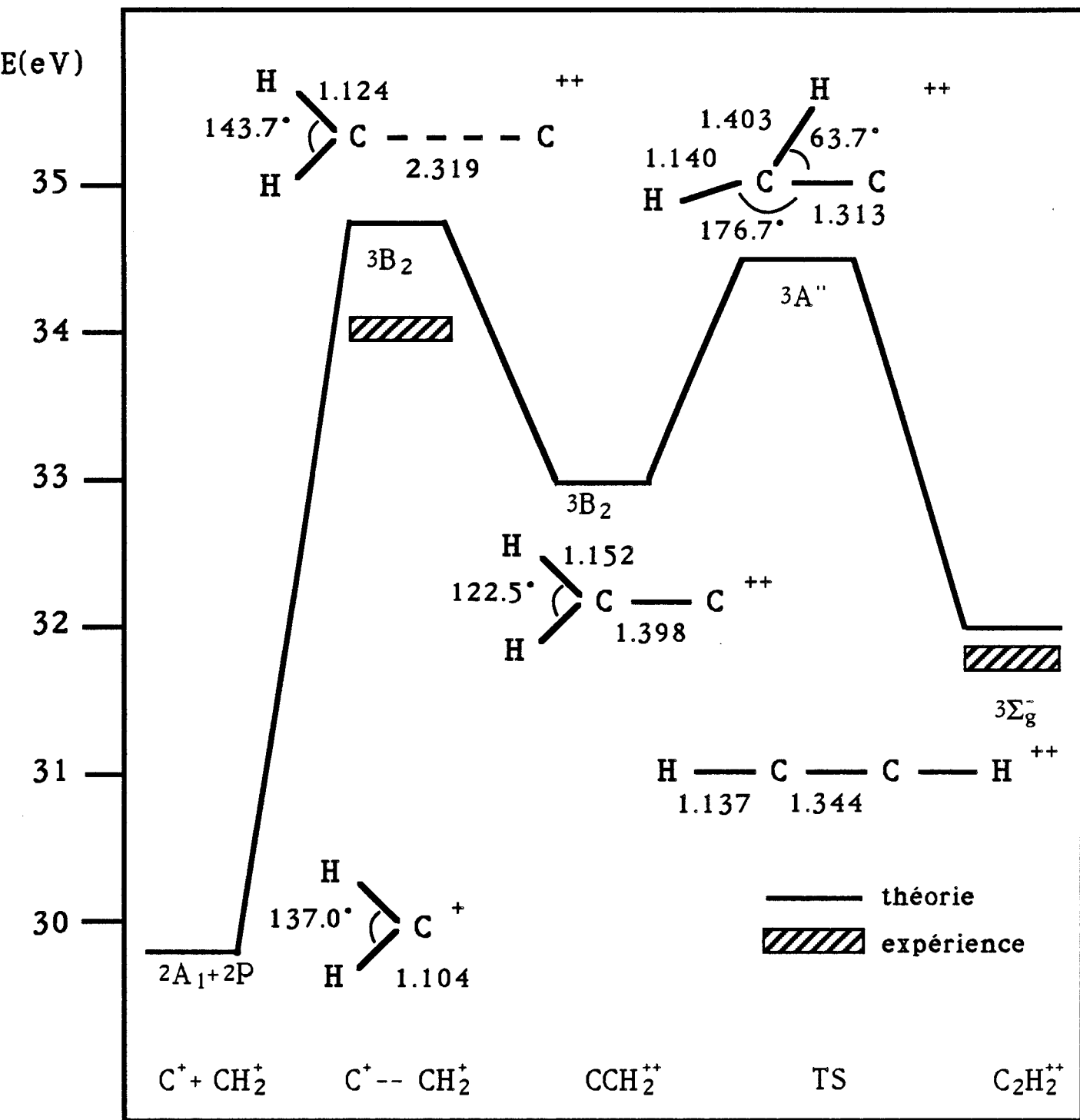


Figure VI.2. Dissociation après isomérisation.



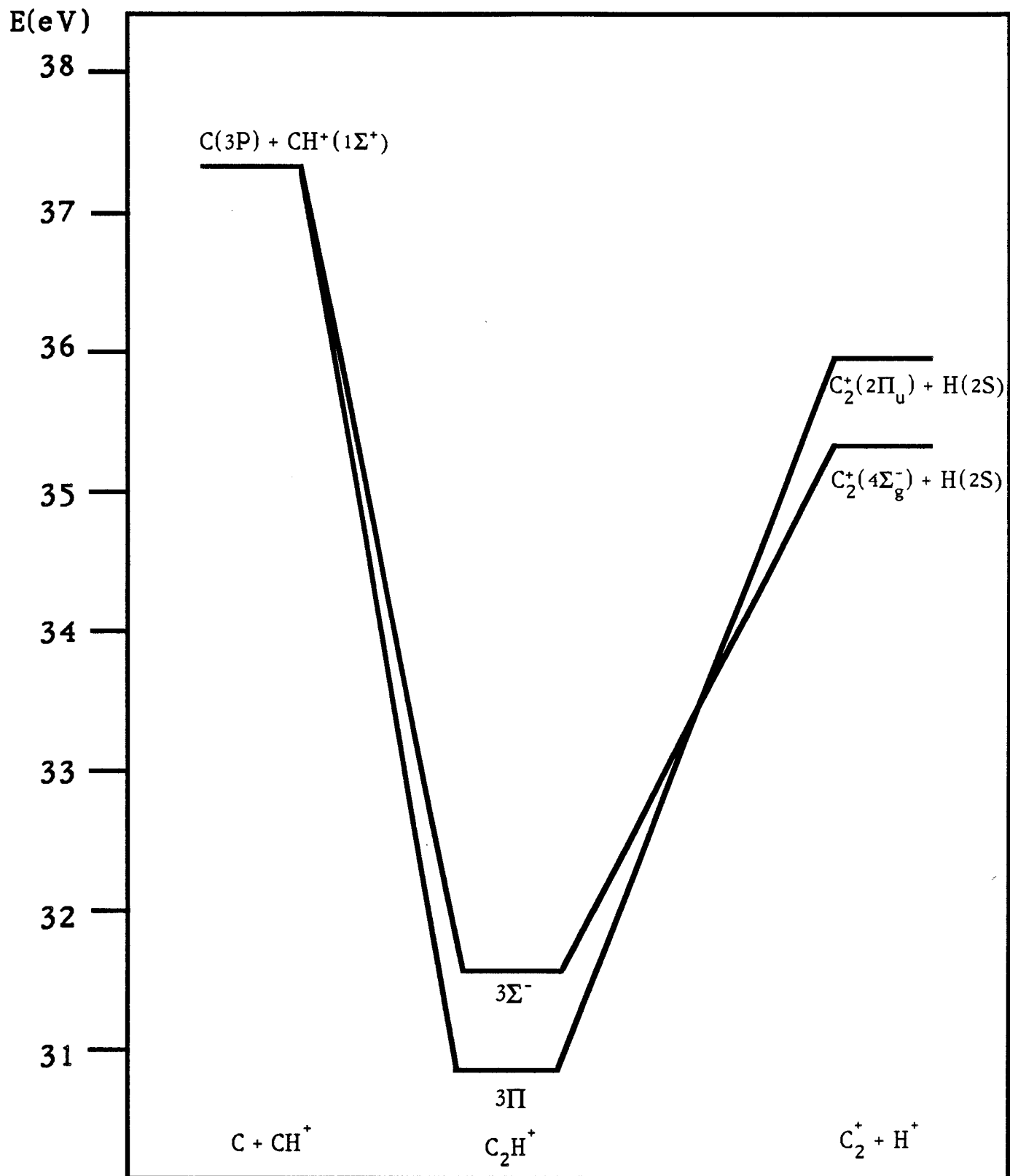


Figure IV.3. Dissociation à trois corps.





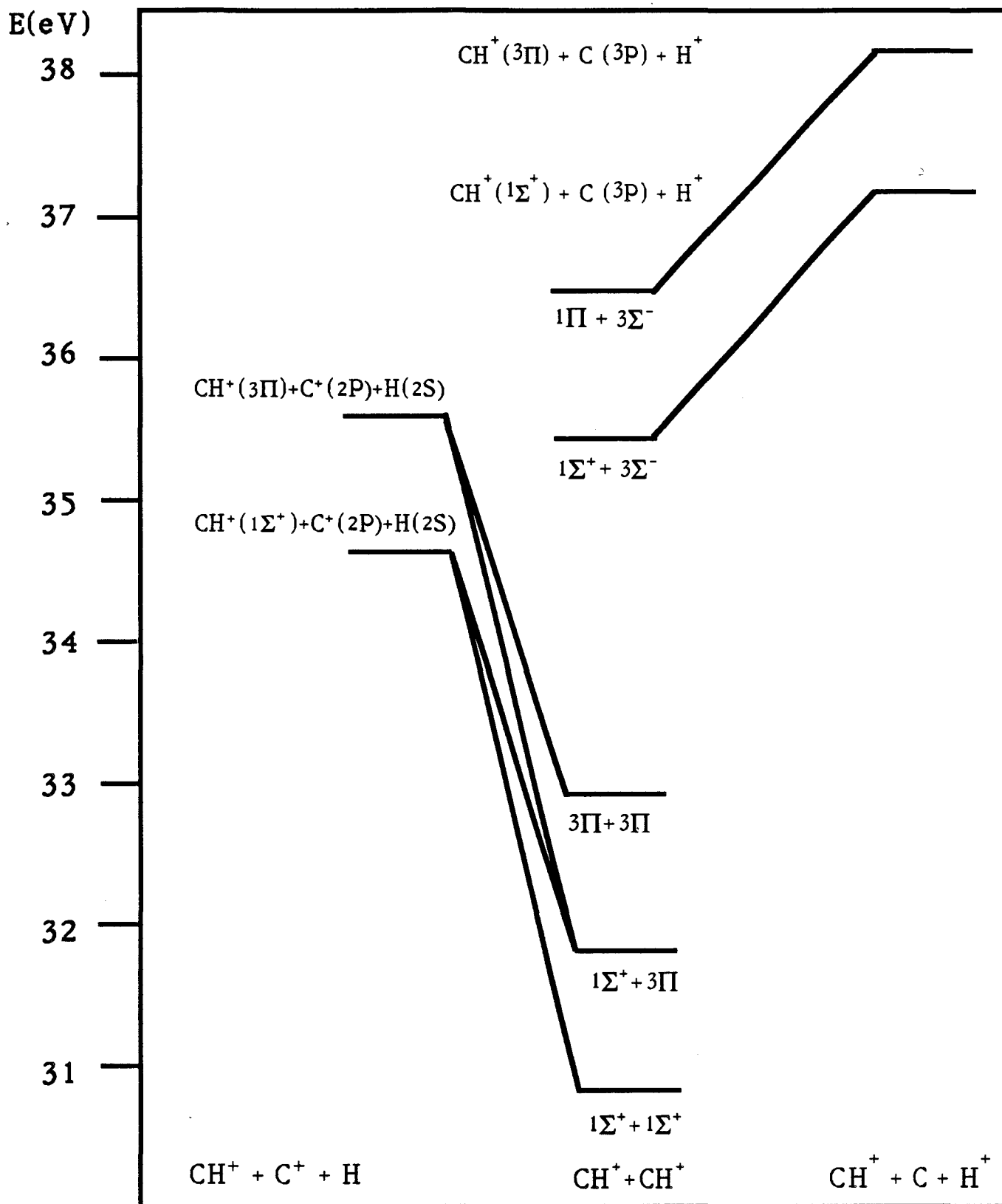


Figure IV.4. Dissociation à trois corps.



## BIBLIOGRAPHIE

[5.1] J.J. Thomson, *Rays of Positive Electricity*, 2nd Ed., p84, Cambridge University Press, Cambridge (1921).

[5.2] D. Mathur, *Phys. Rep.*, 225, 193 (1993).

[5.3] J.H. Beynon, A. Mathias et A.E. Williams, *Org. Mass. Spectrom.*, 5, 303 (1971).

[5.4] T. Ast, J.H. Beynon et R.G. Cooks, *Org. Mass. Spectrom.*, 6, 749 (1972).

[5.5] B.E. Jones, L.E. Abbey, H.L. Chatham, A.W. Hanner, L.A. Teleshevsky, E.M. Burgess et T.F. Moran, *Org. Mass. Spectrom.*, 17, 10 (1982).

[5.6] R.R. Rye, T.E. Madey, J.E. Houston et P.H. Holloway, *J. Chem. Phys.*, 69, 1504 (1978).

[5.7] M. Thompson, P.A. Hewitt et D.S. Wooliscroft, *Anal. Chem.*, 48, 1336 (1976).

[5.8] J. Appel, J. Durup, F.C. Fehsenfeld et P.G. Fournier, *J. Phys. B7*, 406 (1974).

[5.9] S.R. Andrews, F.M. Harris et D.E. Parry, *Chem. Phys.*, 166, 69 (1992).

[5.10] J.H.D. Eland, S.D. Price, J.C. Cheney, P. Lablanquie, I. Nenner et P.G. Fournier, *Phil. Trans Roy. Soc. London*, A324, 247 (1986).

[5.11] J.H.D. Eland, F.S. Wort, P. Lablanquie et I. Nenner, *Z. Phys. D*, 4, 31 (1986).

[5.12] A.W. Hanner, L.E. Abbey, D.E. Bostwick, E.M. Burgess et T.F. Moran, *Org. Mass. Spectrom.*, 17, 19 (1982).

[5.13] G. W. Burdick, G. C. Shields, J. R. Appling et T. F. Moran, *Int. J. Mass Spectr. Ion Proc.*, 64, 315 (1985).

[5.14] J.R. Appling et T.F. Moran, *Chem. Phys. Lett.*, 118, 188 (1985).

- [5.15] G.C. Shields et T.F. Moran, *Theor. Chim. Acta*, 69, 147 (1986).
- [5.16] J. A. Pople, M. J. Frisch, K. Raghavachari et P. v. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.* 3, 468 (1982).
- [5.17] C-M. Liegener, *Chem. Phys.*, 92, 97 (1985).
- [5.18] E.M-L. Ohrendorf, F. Tarantelli et L.S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.*, 92, 2984 (1990).
- [5.19] R. Thissen, Thèse de doctorat, Université de Liège (1993).
- [5.20] T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 55, 716 (1971); 55, 3958 (1971).
- [5.21] M. Dupuis, A. Farazdel, S. P. Karna et S. A. Maluendes in *Modern Techniques of Computational Chemistry*, ed. E. Clementi, ESCOM, Leyden 1990.
- [5.22] C.J. Cerjan et W.H. Miller, *J. Chem. Phys.*, 75, 2800 (1981); J. Simons, P. Jørgensen, H. Taylor et J. Ozment, *J. Phys. Chem.*, 87, 2745 (1983).
- [5.23] J.D. Dill, P. v. R. Schleyer et J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 3402 (1975).
- [5.24] C. Jouany, J.C. Barthelat et J.P. Daudey, *Chem. Phys. Lett.*, 136, 52 (1987).
- [5.25] M.M. Gallo, T.P. Hamilton et H.F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 8714 (1990).
- [5.26] K.P. Huber et G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand, New York, 1979).
- [5.27] Résultats non-publiés :  $31.7 \pm 0.4$  eV.
- [5.28] J. R. Appling, B.E. Jones, L.E. Abbey, D.E. Bostwick et T.F. Moran, *Org. Mass. Spectrom.*, 18, 282 (1983).
- [5.29] G.W. King et C.K. Ingold, *Nature*, 169, 1101 (1952); C.K. Ingold et G.W. King, *J. Chem. Soc.*, 2702 (1953).
- [5.30] K.K. Innes, *J. Chem. Phys.*, 22, 863 (1954).

- [5.31] D. Demoulin, *Chem. Phys.*, 11, 329 (1975).
- [5.32] R.W. Wetmore et H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, 69, 1648 (1978).
- [5.33] S.P. So, R.W. Wetmore et H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, 73, 5706 (1980).
- [5.34] M. Peric, R.J. Buenker et S.D. Peyerhimoff, *Mol. Phys.*, 53, 1177 (1984).
- [5.35] H. Lischka et A. Karpfen, *Chem. Phys.*, 102, 77 (1986).
- [5.36] A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.*, 2260 (1953).
- [5.37] R. Krishnan, M.J. Frisch, R.A. Whiteside, J.A. Pople et P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Phys.*, 74, 4213 (1981).
- [5.38] R. Glaser, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 4237 (1987).
- [5.39] W. Koch et G. Frenking, *J. Chem. Phys.*, 93, 8021 (1990).
- [5.40] A. G. Koures et L.B. Harding, *J. Phys. Chem.*, 95, 1035 (1991).
- [5.41] K. Hashimoto, S. Iwata et Y. Osamura, *Chem. Phys. Lett.*, 174, 649 (1990).
- [5.42] W.P. Kraemer et W. Koch, *Chem. Phys. Lett.*, 212, 631 (1993).
- [5.43] P.M.W. Gill et L. Radom, *Chem. Phys. Lett.*, 136, 294 (1987); *Chem. Phys. Lett.*, 147, 213 (1988).
- [5.44] N. Levasseur, Ph. Millie, P. Archirel et B. Levy, *Chem. Phys. Lett.*, 153, 387 (1991).
- [5.45] S. Green, P.S. Bagus, B. Liu, A.D. Mclean et M. Yoshimine, *Phys. Rev.*, A5, 1614 (1972).
- [5.46] R.P. Saxon, K. Kirby et B Liu, *J. Chem. Phys.*, 73, 1873 (1980).
- [5.47] H. Sun et K.F. Freed, *Chem. Phys. Lett.*, 78, 531 (1981).
- [5.48] M. Larsson et P.E.M. Siegbahn, *Chem. Phys.*, 76, 175 (1983).

- [5.49] J. Gerratt, J.C. Manley et M. Raimondi, *J. Chem. Phys.*, 82, 2014 (1985).
- [5.50] J. Geertsen et J. Oddershede, *J. Chem. Phys.*, 85, 2112 (1986).
- [5.51] M. Jaszunski, A. Rizzo et D. L. Yeager, *J. Chem. Phys.*, 89, 3063 (1988).
- [5.52] C.W. Bauschlicher Jr, S.R. Langhoff et P.R. Taylor, *J. Chem. Phys.*, 88, 25402 (1988).
- [5.53] J. Olsen, A.M. Sánchez de Méras, H.J.A. Jensen et P. Jorgensen, *Chem. Phys. Lett.*, 154, 380 (1989); A. Lisini, M. Brosolo et P. Decleva, *Chem. Phys. Lett.*, 209, 135 (1993).
- [5.54] A.W. Kanzler, H. Sun et K.F. Freed, *Intern. J. Quantum Chem.*, 39, 269 (1991).
- [5.55] K.P. Huber et G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand, New York, 1979).
- [5.56] P.J. Bruna et S.D. Peyerimhoff, *Adv. Chem. Phys.*, 67, 1 (1987).
- [5.57] H. Koch, H.J.A. Jensen, P. Jorgensen et T. Helgaker, *J. Chem. Phys.*, 93, 3345 (1990).
- [5.58] S.K. Mukhopadhyay, R. Chaudhuri, D. Mukhopadhyay Jr. et D. Mukherjee, *Chem. Phys. Lett.*, 173, 181 (1990).
- [5.59] J.H. Davis, W.A. Goddard III et L.B. Harding, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 2919 (1977).
- [5.60] C.E. Dykstra et H.F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1378 (1978).
- [5.61] R. Krishnan, M.J. Frisch, J. A. Pople et P. v. R. Schleyer, *Chem. Phys. Lett.*, 79, 408 (1981).
- [5.62] G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.*, 100, 484 (1983).
- [5.63] T. Carrington, L.M. Hubbard, H.F. Schaefer III et W.H. Miller, *J. Chem. Phys.*, 80, 4347 (1984).
- [5.64] B.J. Smith, R. Smernik et L. Radom, *Chem. Phys. Lett.*, 188, 589 (1992).

- [5.65] Ph. Halvick, D. Liotard et J.C. Rayez, *Chem. Phys.*, 177, 69 (1993).
- [5.66] P. Rosmus, P. Botschwina et J.P. Maier, *Chem. Phys. Lett.*, 84, 71 (1981).
- [5.67] J. Baker, *Chem. Phys. Lett.*, 159, 447 (1989).
- [5.68] T.P. Hamilton et H.F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.*, 93, 7560 (1989).
- [5.69] M.P. Conrad et H.F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 7820 (1978).
- [5.70] Y. Osamura et H.F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.*, 79, 412 (1981).
- [5.71] Y. Yamaguchi, G. Vacek et H.F. Schaefer III, *Theor. Chim. Acta*, 86, 97 (1993).
- [5.72] G. Vacek, J.R. Thomas, B.J. DeLeeuw, Y. Yamaguchi et H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, 98, 4766 (1993).
- [5.73] L.B. Harding, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 7469 (1981).
- [5.74] C. E. Moore, *Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, Circ 467 (1949).
- [5.75] C.F. Bender, *J. Molec. Spectrosc.*, 37, 423 (1971); D.H. Liskow, C.F. Bender et H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, 61, 2507 (1974).
- [5.76] C. Galloy et J.C. Lorquet, *Chem. Phys.*, 30, 169 (1978).
- [5.77] S. Sakai, S. Kato et K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, 75, 5398 (1981).
- [5.78] S.G. Walters, F. Penotti, J. Gerratt et M. Raimondi, *Molec. Phys.*, 61, 1341 (1987).
- [5.79] G. Theodorakopoulos et I. D. Petsalakis, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 230, 205 (1991).
- [5.80] J.H.D. Eland, *Mol. Phys.*, 61, 725 (1987).
- [5.81] C. Petrongolo, P.J. Bruna, S.D. Peyerhimoff et R.J. Buenker, *J. Chem. Phys.*, 74, 4594 (1981).
- [5.82] W.P. Kraemer et B.O. Roos, *Chem. Phys.*, 118, 345 (1987).

[5.83] A.J. Lorquet, J.C. Lorquet, H. Wankenne, J. Momigny et H. Lefebvre-Brion, J. Chem. Phys., 55, 4053 (1971).

# CONCLUSION



# CONCLUSION

Les travaux présentés dans cette thèse illustrent sur deux exemples l'apport que peuvent fournir les calculs ab initio dans l'étude de divers processus physico-chimiques.

Dans le cas du radical interstellaire  $C_2H$ , il n'est pas possible de mesurer expérimentalement les sections efficaces de photodissociation et le seul recours possible est la théorie. Le calcul des surfaces d'énergie potentielle correspondantes permet de tirer des conclusions importantes pour la modélisation des nuages interstellaires :  $C_2H$  ne peut pas se dissocier en  $C + CH$  mais seulement en  $C_2 + H$ . La faible valeur des moments de transition de l'état fondamental vers les premiers états excités indique de plus que la section efficace de photodissociation est négligeable pour des énergies inférieures à 7 eV.

En utilisant les mêmes techniques (CASSCF + CIPSI), il est envisageable d'étudier de manière similaire d'autres molécules triatomiques détectées dans l'espace interstellaire. L'apparition d'ordinateurs de plus en plus puissants permet d'augmenter progressivement la taille de l'espace  $S$  de CIPSI de manière à améliorer la qualité des résultats. De plus, à condition que le nombre de surfaces d'énergie potentielle impliquées ne soit pas trop grand, les calculs ab initio peuvent être suivis d'un traitement dynamique visant à calculer les sections efficaces de photodissociation proprement dites. En particulier, la méthode des paquets d'ondes quantiques dépendant du temps a récemment permis de décrire très précisément les cas de l'eau et de l'ozone.

L'étude de la fragmentation du dication acétylène  $C_2H_2^{++}$  est un exemple de l'aspect complémentaire des mesures expérimentales et des calculs théoriques : la spectroscopie de coïncidence détermine les seuils d'apparition en énergie des divers fragments ainsi que les énergies cinétiques libérées dans le cas des dissociations à deux corps et, moyennant certaines hypothèses, dans le cas des dissociations à trois corps. Les calculs ab initio complètent ces informations en confirmant les valeurs des seuils d'apparition et des énergies cinétiques, et en précisant la nature et la géométrie des états électroniques (fondamental ou excité) impliqués. En outre, l'étude de la réaction d'isomérisation acétylène-vinylidène dans le cas du dication permet d'intéressantes comparaisons avec les travaux déjà réalisés pour d'autres ions de la famille de  $C_2H_2$ . La somme des informations tant théoriques qu'expérimentales obtenues permet d'offrir une vision précise et détaillée de la fragmentation du dication acétylène.

Le même type de travail peut bien sûr s'appliquer aux nombreuses autres molécules polyatomiques étudiées actuellement par les spécialistes de la spectroscopie de coïncidence. En particulier, les mesures effectuées récemment sur les composés du type  $\text{CH}_3\text{-R}^{++}$  ont révélé la présence parmi les produits de dissociation de l'ion  $\text{H}_3^+$ , en quantité variable suivant la nature du groupement R ( $\text{NH}_2$ , OH, Cl, F ...). Une étude ab initio s'avère donc nécessaire pour tenter d'élucider par quel mécanisme l'ion  $\text{H}_3^+$  peut se former à partir du groupement  $\text{CH}_3$ . Cette étude a d'ores et déjà débuté sur le dication chlorométhane. Les principales difficultés proviennent du fait que lorsque le nombre d'atomes est élevé, la structure de l'hypersurface d'énergie potentielle est très complexe avec de nombreux points singuliers dont il faut trouver la nature (minima, points-selles, sommets ...). Pour l'instant, on a confirmé que  $\text{CH}_3\text{Cl}^{++}$  est instable dans son état fondamental et se dissocie en  $\text{CH}_3^+ + \text{Cl}^+$ , tandis que certains états excités sont métastables et pourraient éventuellement produire  $\text{H}_3^+$  en se dissociant.

Les résultats obtenus dans le cas de l'étude du dication acétylène montrent que les techniques ab initio modernes permettent d'obtenir des informations fiables sur les molécules polyatomiques contenant plus de trois atomes et d'une qualité bien supérieure aux calculs semi-empiriques ou SCF employés généralement. De plus, les progrès constants des performances des stations de travail font que la chimie quantique devient tout à fait compétitive par rapport aux manipulations qui nécessitent un équipement de plus en plus lourd.

ANNEXE A

"MANY BODY  
PERTURBATION  
THEORY"

# ANNEXE A

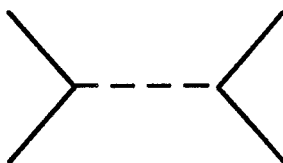
## "MANY BODY PERTURBATION THEORY"

### I. REPRESENTATION DIAGRAMMATIQUE DE LA THEORIE DE PERTURBATION: LES DIAGRAMMES DE GOLDSTONE

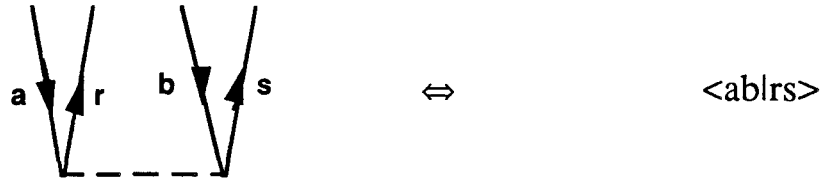
C'est dans le but de retrouver par la théorie les valeurs expérimentales de grandeurs telles que le moment magnétique de l'électron que R. Feynman développa les diagrammes espace-temps et la méthode des "path integrals" (intégrales de chemin) dans le cadre de l'électrodynamique quantique [A.1,A.2]. Par la suite, cette technique fut réutilisée dans d'autres contextes tels que la théorie de perturbation. Le principe en est relativement simple : il s'agit de représenter, en utilisant le formalisme de la seconde quantification, les formules algébriques de la théorie de perturbation sous la forme de dessins appelés diagrammes. Quelques règles simples de construction permettent de passer d'une représentation à l'autre. Le principal avantage est que les diagrammes sont physiquement plus "parlants" que les formules algébriques correspondantes. De plus, il est possible d'effectuer des calculs de perturbation en sommant certaines classe de diagrammes plutôt qu'un calcul classique ordre par ordre [A.3].

Il existe plusieurs types de diagrammes mais les plus utilisés sont dus à Goldstone et sont construits à partir d'un certain nombre de règles dont les principales sont [A.4,A.5] :

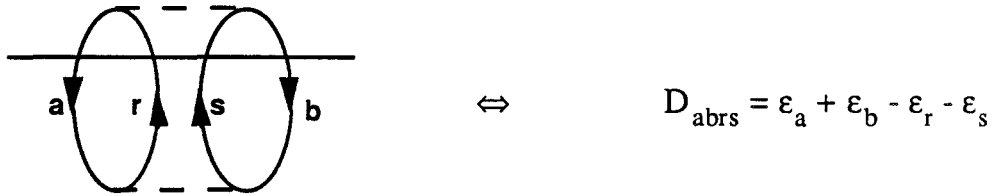
- une ligne continue orientée vers le haut ( $\uparrow$ ) représente une particule (spin-orbitale virtuelle), une ligne continue orientée vers le bas ( $\downarrow$ ) un trou (spin-orbitale occupée).
- une ligne pointillée (----) représente une interaction par le potentiel électrostatique en  $1/r$ .



- dans l'expression mathématique, les lignes d'interaction se traduisent par la présence au numérateur d'un produit d'éléments de matrice du type  $\langle ab|rs \rangle$  (autant de facteurs que de lignes), avec la convention " $\langle$  indice gauche entrant, indice droit entrant | indice gauche sortant, indice droit sortant  $\rangle$  :



•le dénominateur est donné par  $\sum \epsilon(\text{trou}) - \sum \epsilon(\text{particule})$ , en sommant sur les lignes continues qui croisent une ligne horizontale imaginaire passant entre deux lignes d'interaction:



•le signe global est donné par  $(-1)^{t+b}$ , où  $t$  est le nombre de lignes de trous et  $b$  le nombre de boucles.

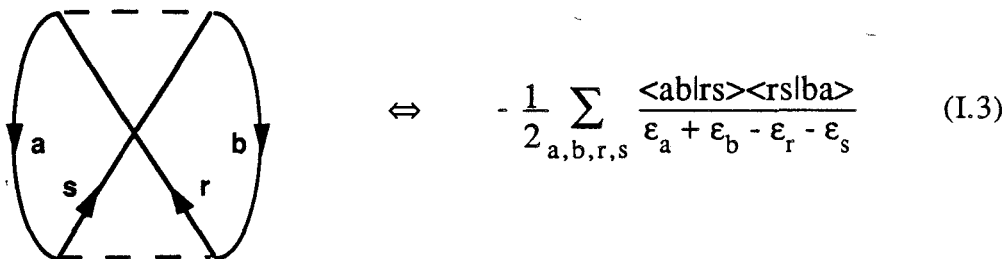
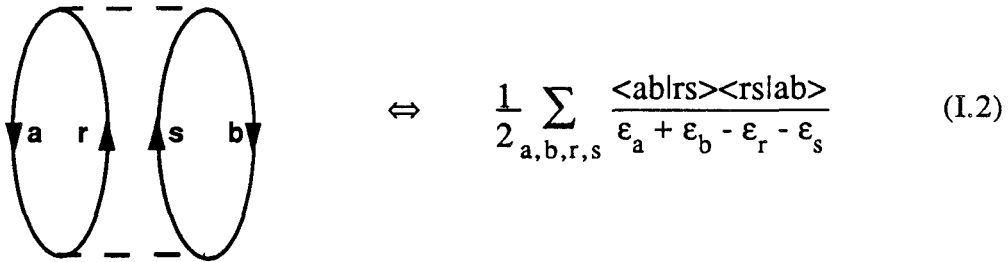
•il faut sommer sur tous les indices de particules et de trous.

•les diagrammes symétriques par rapport à un plan perpendiculaire au plan de la feuille sont multipliés par 1/2.

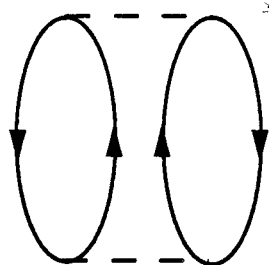
Par exemple l'expression de la correction de perturbation à l'ordre deux peut s'écrire :

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{a,b,r,s} \frac{\langle ab|rs \rangle \langle rs|ab \rangle}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} - \frac{1}{2} \sum_{a,b,r,s} \frac{\langle ab|rs \rangle \langle rs|ba \rangle}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (\text{I.1})$$

Les deux termes peuvent, en appliquant les règles qui viennent d'être données, se représenter respectivement par les diagrammes suivants :



La convention de Brandow [A.6], permet de les décrire par un seul diagramme en supprimant les indices :



$$\Leftrightarrow E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{a,b \\ r,s}} \frac{|\langle ab|rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (\text{I.4})$$

## II. LE THEOREME "LINKED-CLUSTER"

L'origine du problème remonte au début des années 50, lorsque les physiciens nucléaires s'intéressaient au problème de la "matière nucléaire infinie" (effets de surface négligés) dans le but de montrer que l'énergie du noyau est proportionnelle au nombre de nucléons. Il est clair que le traitement de tels systèmes requiert une théorie size-consistent. C'est dans ce contexte que K. A. Brueckner conjectura en 1955 [A.7] que la théorie de perturbation MP était size-consistent ordre par ordre, ce qui n'est pas évident a priori. Il est certes facile de montrer, en utilisant par un exemple le système-modèle de N molécules H<sub>2</sub> sans interaction (cf. section I.3 du chapitre 2), que la correction d'ordre deux E<sup>(2)</sup> est proportionnelle à N [A.5]. Par contre, à partir du troisième ordre, on s'aperçoit que la correction de perturbation est une somme de plusieurs termes dont certains sont proportionnels à N<sup>2</sup>. Brueckner put vérifier jusqu'à l'ordre α=6 que ces termes se compensaient mutuellement, ne laissant subsister qu'une contribution proportionnelle à N. Il ne put toutefois prouver la généralité de ce résultat quel que soit l'ordre de perturbation.

La solution fut finalement trouvée en 1957 par J. Goldstone [A.8,A.9], grâce à l'utilisation des diagrammes. En effet, les termes proportionnels à N<sup>2</sup> sont représentés par des diagrammes formés de parties disjointes et appelés non-liés ("unlinked"). A l'aide des techniques dépendant du temps inventées par Feynman, Goldstone montra que ces termes n'intervenaient pas dans l'expression de l'énergie de perturbation d'ordre α E<sup>(α)</sup>, qui était donc uniquement représentée par des diagrammes liés ("linked"), d'où le nom de théorème "Linked-Cluster". Notons qu'il est possible de dériver ce théorème par des techniques indépendantes du temps [A.10], plus familières aux chimistes quanticiens. Formellement, le théorème "Linked-Cluster" peut s'écrire sous la forme suivante [A.11] (|Φ<sub>0</sub>> est le déterminant HF de l'état fondamental et le symbole L indique que l'on se limite aux diagrammes liés) :

$$|\Psi\rangle = \sum_{k=1}^{\infty} [(E_0 - H_0)^{-1} V]^k |\Phi_0\rangle_L \quad (\text{II.1})$$

$$E_c = \sum_{k=1}^{\infty} \langle \Phi_0 | V [(E_0 - H_0)^{-1} V]^k | \Phi_0 \rangle_L \quad (\text{II.2})$$

Afin d'illustrer ce théorème, on considère la correction d'énergie à l'ordre quatre que l'on peut facilement calculer pour un état  $i$  à partir de la résolvante réduite  $R_0$  [A.12] :

$$R_0(i) = \sum_{j \neq i} \frac{|\Phi_j^{(0)} \rangle \langle \Phi_j^{(0)}|}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (\text{II.3})$$

Ce qui donne [A.4,A.11] :

$$E^{(4)} = \mathcal{E}^{(4)} - E^{(2)} \Delta \quad (\text{II.4a})$$

$$\mathcal{E}^{(4)} = \langle \Phi^{(0)} | V R_0 (V - E^{(1)}) R_0 (V - E^{(1)}) R_0 V | \Phi^{(0)} \rangle \quad (\text{II.4b})$$

$$E^{(2)} = \langle \Phi^{(0)} | V R_0 V | \Phi^{(0)} \rangle \quad (\text{II.4c})$$

$$\Delta = \langle \Phi^{(0)} | V R_0^2 V | \Phi^{(0)} \rangle = \langle \Phi^{(1)} | \Phi^{(1)} \rangle \quad (\text{II.4d})$$

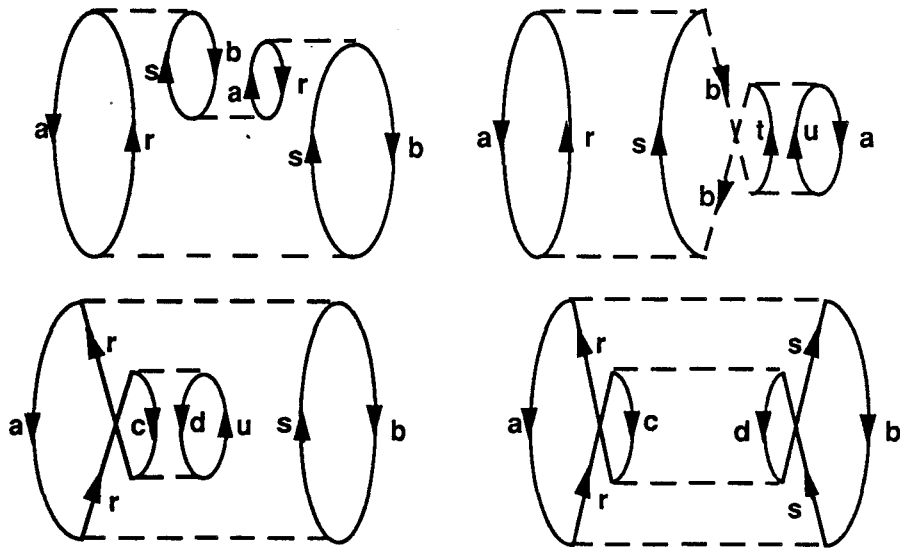
On voit donc qu'à l'ordre quatre, l'un des termes est donné par  $E^{(2)} \langle \Phi^{(1)} | \Phi^{(1)} \rangle$  qui donne une contribution positive à l'énergie puisqu'il est précédé d'un signe négatif. Remarquons qu'il s'exprime comme le produit de deux termes n'impliquant que des di-excitations :

$$E^{(2)} \Delta = \sum_{a < b, r < s} \sum_{c < d, t < u} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{D_{abrs} D_{abrs}} \frac{|\langle cd || tu \rangle|^2}{D_{cdtu}} \quad (\text{II.5})$$

De plus, cette contribution peut à son tour être décomposée en deux termes qui n'ont pas la même signification :

- si tous les indices  $a, b, c, d$  et  $r, s, t, u$ , sont distincts, la contribution est représentée uniquement par des diagrammes non-liés et est notée  $E^{(4)}(\text{NL})$ .

- si deux ou plus de ces indices sont les mêmes, la contribution est représentée par des diagrammes liés appelés par Kelly "EPV" pour "Exclusion Principle Violating" [A.3]. Cette appellation est plutôt maladroite, car le principe de Pauli est toujours respecté, et provient du fait que dans un diagramme EPV, une particule ou un trou peut être créé deux fois avant d'être annihilé, comme l'illustrent les quelques exemples suivants :



En résumé, le terme  $E^{(2)}\Delta$  s'écrit :

$$E^{(2)}\Delta = E^{(4)}(NL) + EPV^{(4)} \quad (II.6)$$

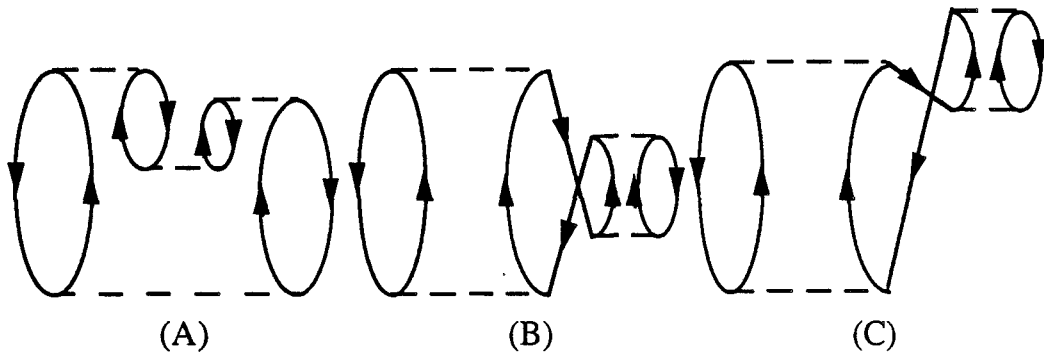
Maintenant examinons en détail le premier terme  $\mathcal{E}^{(4)}$  de (II.4a). Pour cela, nous partitionnons le projecteur  $P$  intervenant dans la résolvante  $R_0$  entre les différentes excitations possibles :

$$P = P_M + P_D + P_T + P_Q \quad (II.7)$$

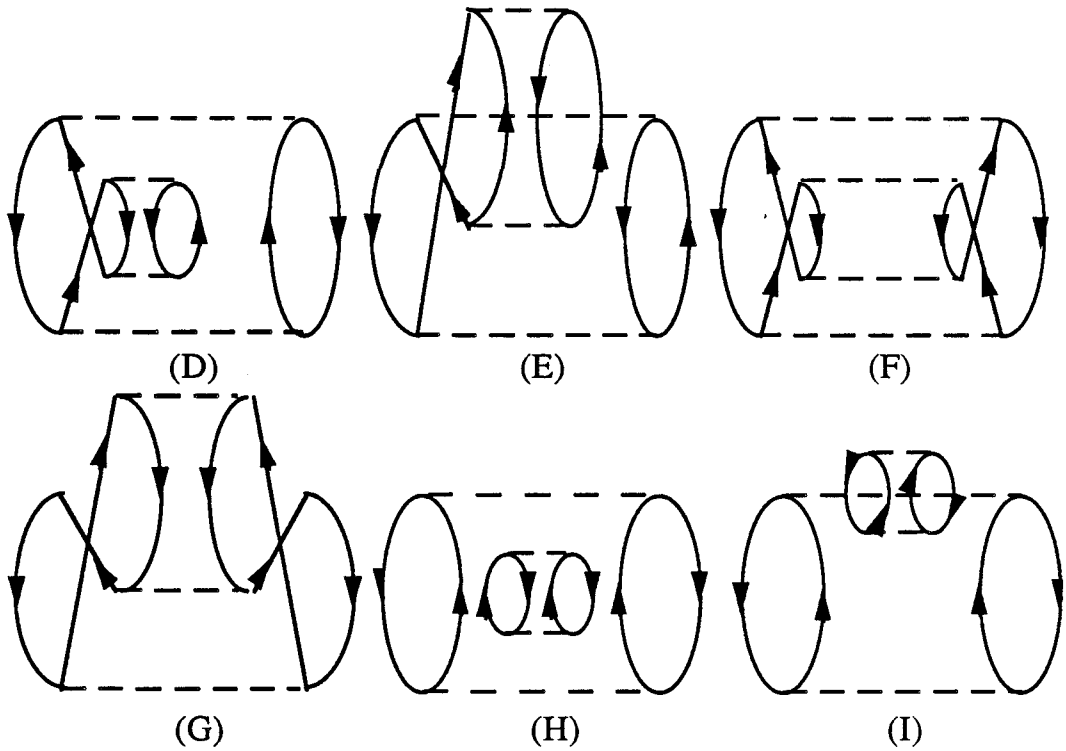
La contribution  $\mathcal{E}^{(4)}$  peut alors se décomposer en une somme de termes provenant des mono, di, tri et quadri-excitations :

$$\mathcal{E}^{(4)} = \mathcal{E}_M^{(4)} + \mathcal{E}_D^{(4)} + \mathcal{E}_T^{(4)} + \mathcal{E}_Q^{(4)} \quad (II.8)$$

Entre autres, la contribution des quadri-excitations est donnée par les diagrammes suivants :







où l'on remarque que les diagrammes (H) et (I) sont non-liés. En utilisant les règles de correspondance, on peut montrer que leurs contributions respectives valent :

$$H = \sum_{\substack{a < b, r < s \\ a, b \neq c, d}} \sum_{\substack{c < d, t < u \\ r, s \neq t, u}} \frac{|<abllrs>|^2 |<cdlltu>|^2}{D_{abrs} D_{abrs} + D_{cdtu} D_{cdtu}} \quad (\text{II.9a})$$

$$I = \sum_{\substack{a < b, r < s \\ a, b \neq c, d}} \sum_{\substack{c < d, t < u \\ r, s \neq t, u}} \frac{|<abllrs>|^2 |<cdllrs>|^2}{D_{abrs} D_{abrs} + D_{abrs} D_{rstu}} \quad (\text{II.9b})$$

En additionnant les deux, on obtient après quelques manipulations algébriques :

$$H + I = \sum_{\substack{a < b, r < s \\ a, b \neq c, d}} \sum_{\substack{c < d, t < u \\ r, s \neq t, u}} \frac{|<abllrs>|^2}{D_{abrs} D_{abrs}} \frac{|<cdlltu>|^2}{D_{cdtu}} \quad (\text{II.10})$$

qui est justement égal à  $E^{(4)}(\text{NL})$ . A cause du signe négatif devant  $E^{(2)}\Delta$ , ces deux termes vont se compenser mutuellement et l'énergie d'ordre quatre peut finalement s'écrire sous une forme qui ne comprend que des termes liés, comme le prévoit le théorème "Linked-Cluster":

$$E^{(4)} = E^{(4)}(\text{L}) + \text{EPV}^{(4)} \quad (\text{II.11})$$

## BIBLIOGRAPHIE

- [A.1] R.P. Feynman, *Phys. Rev.*, 76, 749 (1949); *Science*, 153, 699 (1966).
- [A.2] S.S. Schweber, *Rev. Mod. Phys.*, 58, 449 (1986).
- [A.3] H.P. Kelly. *Phys. Rev.*, 131, 684 (1963); 144, 39, (1966).
- [A.4] R.J. Bartlett et D.M. Silver, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, S9, 183 (1975).
- [A.5] A. Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, section 6.7.2, McGraw-Hill (1989).
- [A.6] B.H. Brandow, *Rev. Mod. Phys.*, 39, 771 (1967).
- [A.7] K.A. Brueckner, *Phys. Rev.*, 97, 1353; 100, 36, (1955).
- [A.8] J. Goldstone, *Proc. Roy. Soc. London*, A239, 267 (1957).
- [A.9] P.W. Langhoff et A.J. Hernandez, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, S10, 337 (1976).
- [A.10] R. Manne, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, S11, 175 (1977).
- [A.11] R.J. Bartlett et D.M. Silver, *J. Chem. Phys.*, 62, 3258 (1975); 64, 4578 (1976); G.D. Purvis et R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 68, 2114 (1978).
- [A.12] P-O. Löwdin, *J. Math. Phys.*, 6, 1341 (1964).

ANNEXE B

ARTICLE  
DISSOCIATIONS OF  
THE ETHYNE  
DICATION  $C_2H_2^{++}$

# Dissociations of the ethyne dication $C_2H_2^{2+}$

R. Thissen and J. Delwiche<sup>a)</sup>

*Institut de chimie B6, Université de Liège, B-4000 Liège 1, Belgium*

J. M. Robbe and D. Dufflot

*Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique, CNRS URA779, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, France*

J. P. Flament

*Laboratoire des Mécanismes Réactionnels, CNRS URA1307, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex, France*

J. H. D. Eland

*Physical Chemistry Laboratory, South Parks Road, Oxford, OX1 3QZ, United Kingdom*

(Received 2 June 1993; accepted 16 July 1993)

Dissociations of the ethyne dication following its production by photoionization in the photon energy range of 35–65 eV have been investigated by the photoelectron–ion–ion coincidence technique using both synchrotron radiation and laboratory light sources. New quantum mechanical calculations identify and locate the electronic states of the molecular dication in this energy range and show that the dissociation products are formed in their ground states by heterogeneous processes. Five reaction channels leading to three molecular fragments have been identified and are interpreted as sequential processes, several faster than fragment rotation and one possibly involving dissociation of  $CH^+$  to  $H^+$  with a lifetime of the order of 25 fs.

## I. INTRODUCTION

The  $C_2H_2^{2+}$  ion has attracted both theoretical and experimental attention as one of the smallest stable polyatomic dications. It is found in the mass spectra of hydrocarbons and many other classes of compound<sup>1–5</sup> excited by both photon and electron impact. Its spectrum of low-lying electronic states has been investigated experimentally by Auger spectroscopy,<sup>6,7</sup> by double charge transfer spectroscopy,<sup>8–10</sup> and by the photoion–photoion coincidence method.<sup>11</sup> Theoretical calculations of its structure have been made using semiempirical methods,<sup>12–14</sup> self-consistent field (SCF),<sup>11</sup> *ab initio*,<sup>15</sup> and Green's function<sup>16,17</sup> theory.

Previous experimental work by the photoion–photoion coincidence (PIPICO) method<sup>8,11</sup> and by classical mass spectrometry techniques<sup>1,3</sup> has identified three two-body dissociation reactions



Potential energy curves for the first two of these reactions were calculated semiempirically by Burdick *et al.*<sup>14</sup> for the two lowest electronic states of the ion, and show strong barriers to dissociation. They were used with other calculations in an attempt to interpret the experimental finding<sup>1</sup> that in the series of  $C_nH_2^{2+}$  ions, reaction (1) has a metastable component with microsecond lifetime for  $n$  odd, but not for  $n$  even. The slow reaction was attributed<sup>14</sup> to a predissociation mechanism, though a tunneling mech-

anism was also considered. In a PIPICO study,<sup>11</sup> a strong internal isotope effect on reaction (1) was found in the  $HC_2D^{2+}$  isotopomer, and while the main effect was ascribed to the asymmetry of the wave packet and its motion, some involvement of tunneling was also suggested.

In this work, the dissociations of the ethyne dication and its isotopic variants have been studied by the triple coincidence photoelectron–photoion–photoion (PEPIPICO) method<sup>18</sup> at photon energies from 32 to 65 eV. Five three-body dissociation reactions have been identified in addition to the two-body reactions (1)–(3). Appearance potentials for the different ion-pair products are reported, and isotope effects have been measured both between the different species  $C_2H_2$  and  $C_2D_2$  (intermolecular) and within the  $C_2HD$  molecule (intramolecular). Multiconfiguration self-consistent field calculations with configuration interaction (MCSCF-CI) have been carried out to provide information on the potential hypersurfaces.

## II. EXPERIMENTAL METHODS

PEPIPICO measurements have been made using two different sources of light. The laboratory source at Oxford consists of a hollow cathode discharge in either helium or neon,<sup>19</sup> followed by a grazing-incidence monochromator to select individual atomic lines or line groups. In Paris, experiments were performed at beamline SA31 of the storage ring light source SuperACO, which is equipped with a plane grating monochromator (4.5 m focus, 600 grooves per mm grating) to select different wavelengths in the range 18–40 nm, with a magnesium filter to provide photon energies in the range 32–49 eV free from interfering light from higher orders of diffraction.

Apart from differences of dimension, the apparatus after the light source is essentially the same in the two loca-

<sup>a)</sup>Maitre de Recherche du FNRS de Belgique.

TABLE I. Characteristics of ion pair peaks from HC<sub>2</sub>D at 25.6 nm.

Pair	Relative intensity	Slope	Comment
H <sup>+</sup> +C <sub>2</sub> D <sup>+</sup>	68±1		
D <sup>+</sup> +C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	32±1		
H <sup>+</sup> +C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	17.8±1	-0.78±0.03 <sup>a</sup>	Slope changes with wavelength
D <sup>+</sup> +C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	8.7±0.5		
H <sup>+</sup> +CD <sup>+</sup>	5.7±0.3	-2.8±0.3	
D <sup>+</sup> +CH <sup>+</sup>	3.7±0.3	-2.0±0.15	
H <sup>+</sup> +C <sup>+</sup>	1.8±0.2	...	Complex peaks of indefinite slope
D <sup>+</sup> +C <sup>+</sup>	1.2±0.2	...	
H <sup>+</sup> +D <sup>+</sup>	4.5±0.2	-0.96±0.1	
CH <sup>+</sup> +CD <sup>+</sup>	54±1		
C <sup>+</sup> +CHD <sup>+</sup>	6.7±0.3		
C <sup>+</sup> +CH <sup>+</sup>	8.3±0.7	-1.2±0.03 <sup>a</sup>	
C <sup>+</sup> +CD <sup>+</sup>	14.4±1.5		

<sup>a</sup>The slope for the equivalent pair from C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>.

tions. The ionizing light intersects an effusive jet of target gas in the center of a source region where a strong uniform electric field is applied. Electrons are drawn to a simple detector without energy analysis, while ions proceed through a second acceleration zone and along the field-free flight path of a time-of-flight (TOF) mass spectrometer to a multichannel plate detector. Both detectors are provided with fast timing electronics, and the electron signals serve as start signals for multihit timing circuits which have the ion signals as stops. Details of both sets of apparatus have been given elsewhere.<sup>20,21</sup> The data are recorded as arrival times of individual ion pairs and are later processed into two-dimensional arrays of numbers of counts as functions of the two flight times, which constitute the PEPICCO spectra.

Relative cross sections for formation of different ion pairs at each wavelength have been deduced from peak areas on the assumption that ion detection efficiency is independent of mass. Absolute cross sections for formation of ion pairs and parent doubly charged ions from ethyne have been determined as functions of wavelength using further assumptions that the effective collection efficiencies for electrons from double ionization (49%) and single ionization (27%) can be defined and are independent of photon energy. These values were determined by the method of Simon *et al.*<sup>21</sup> and the relative radiation flux at each wavelength was determined by measurement of the ionization of He and comparison with the known ionization cross section. Normalization of the relative yield curves to absolute cross sections was done at 65 eV photon energy using the results of Henke *et al.*<sup>22</sup> The uncertainty in the absolute cross sections given in Table I and shown in Figs. 1 and 2 is estimated as ±15%.

Measurements on the deuterated variants of ethyne used samples prepared under vacuum conditions by the reaction of D<sub>2</sub>O with calcium carbide or with sodium acetylide. Pure C<sub>2</sub>HD could not be obtained by this method, but its spectrum was obtained by subtracting spectra of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>D<sub>2</sub> from those of isotopic mixtures. Normal ethyne was the commercial product, freed from

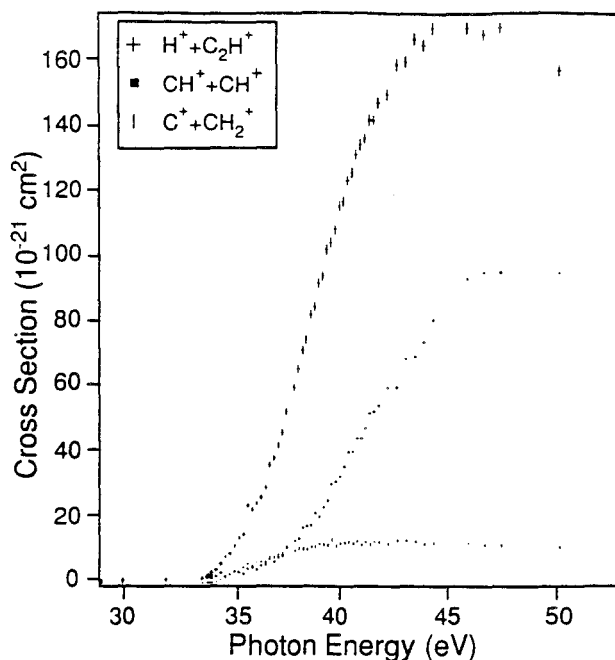


FIG. 1. Cross sections for two-body dissociations of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>2+</sup> dications.

propanone contamination by passage through a trap cooled by solid CO<sub>2</sub> ice.

### III. THEORETICAL METHODS

In the present calculations, the orbitals are built from a triple zeta valence with polarization (TVZ+P) basis set following Dunning.<sup>23</sup> The molecular basis set contains 52 orbitals which are determined at the MCSCF level with a complete active valence space, but with the two 1s orbitals

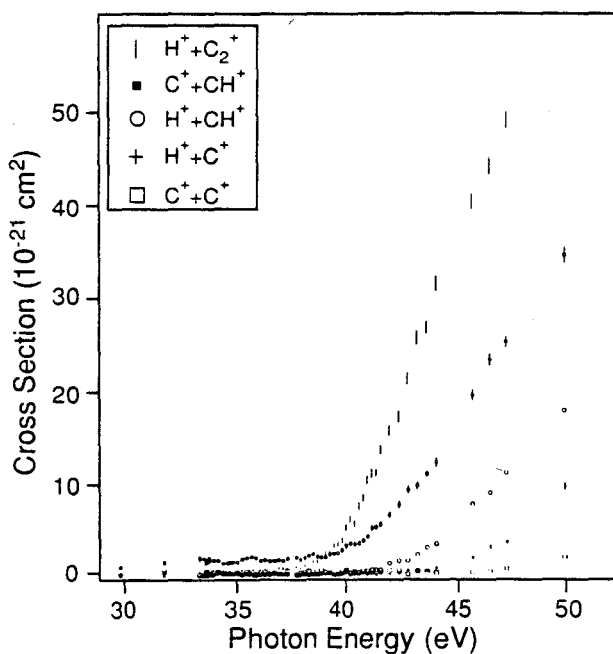


FIG. 2. Cross sections for three-body dissociations of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>2+</sup> dications.

TABLE II. Excitation spectrum of  $C_2H_2^{2+}$ .

State	Vertical transition energies (eV)		
	GF <sup>c</sup>	CIPSI <sup>d</sup>	Experiment
$^3\Sigma_g^-$	31.35	32.0	32.7 <sup>a</sup>
$^1\Delta_g$	32.47	32.9	33.7 <sup>b</sup>
$^1\Sigma_g^+$	33.24	33.5	
$^3\Pi_u$	36.75	37.1	37.9 <sup>a</sup>
$^1\Pi_u$	37.64	37.8	38.4 <sup>b</sup>
$^3\Pi_g$	38.15	38.7	39.6 <sup>a</sup>
$^1\Pi_g$	39.62	40.2	41 <sup>b</sup>
$^1\Sigma_u^-$		39.2	
$^3\Delta_u$		39.5	
$^3\Sigma_u^+$		39.7	
$^1\Delta_u$		44.5	45.9 <sup>b?</sup>

<sup>a</sup>Double charge transfer (DCT) to  $OH^+$  (Ref. 10).

<sup>b</sup>DCT to  $H^+$  (Ref. 8).

<sup>c</sup>Green's function results from Ref. 16.

<sup>d</sup>Calculated in this work at the theoretical equilibrium geometry of neutral  $C_2H_2$ ,  $R_{C-C}=1.2164$  Å,  $R_{C-H}=1.0625$  Å, energy  $-77.16482$  a.u. The calculated energy of the ground state of  $C_2H_2^{2+}$  is  $-75.98997$  a.u.

of carbon frozen. Calculations were done with the HONDO8 package.<sup>24</sup> For the two linear dissociation pathways, the molecular orbitals obtained in the MCSCF calculations of the  $^3\Sigma_g^-$  state were used to calculate the energies of the other states, which were not optimized individually. For the vinylidene and related transition states, we used the MCSCF orbitals of the  $^3B_2$  state in the same way. Electron correlation in the outer orbitals is treated by the configuration interaction by perturbation with multiconfiguration zeroth order wavefunctions selected by an iterative process (CIPSI) method,<sup>25,26</sup> in which diagonalization is performed in a space containing all the configurations whose contribution to the energy is greater than a threshold value. The effect of all other configurations is treated by a perturbation method (second-order Møller–Plesset theory). In a typical calculation, 450 configurations are involved in the diagonalization, while  $5 \times 10^6$  configurations are handled by the perturbation method. Further details of the standard CIPSI method have been given elsewhere;<sup>25</sup> we also used a diagrammatic version of CIPSI.<sup>27,28</sup> Relevant numerical results of these calculations are given in Tables II and III.

#### IV. RESULTS AND PRELIMINARY DISCUSSION

##### A. Parent dications $C_2H_2^{2+}$

The mass spectrum at each wavelength shows the parent dication as a sharp peak at a half-integral mass number ( $m/z$  13.5) for  $C_2HD$ , or on top of the broad  $CH^+$  or  $CD^+$  ion peaks for the symmetric isotopomers. Measurements on  $C_2H_2$  at the storage ring could not be extended right down to threshold because of uncertainty in the subtraction of the fragment ion contribution, but the curve has a steep onset which extrapolates to a threshold of 31.7 eV. The uncertainty of extrapolation means that this is not inconsistent with the double ionization energy of 32.7 eV determined both by electron impact mass spectrometry<sup>4</sup> and by double charge exchange.<sup>10</sup>

TABLE III. Special points on the  $C_2H_2^{2+}$  potential surface.

Point	Calculated characteristics
Equilibrium ethyne dication	$R_{C-C}=1.3447$ Å, $R_{C-H}=1.1366$ Å, linear Total energies $E_{MCSCF}=-75.90409$ a.u., $E_{CIPSI}=-76.01661$ a.u. Vibration frequencies <sup>a</sup> 2863.2 $cm^{-1}$ ( $\nu_{CH}, \Sigma_g^+$ ) 2753.4 $cm^{-1}$ ( $\nu_{CH}, \Sigma_u^-$ ) 1546.1 $cm^{-1}$ ( $\nu_{CO}, \Sigma_g^+$ ) 651.9 $cm^{-1}$ ( $\delta_{CH}, \Pi_u$ ) 645.8 $cm^{-1}$ ( $\delta_{CH}, \Pi_g$ )
Vinylidene ( $^3B_2$ ) dication	$R_{C-C}=1.3905$ Å, $R_{C-H}=1.1391$ Å, HCH angle 118.03° Total energies $E_{MCSCF}=-75.84295$ a.u., $E_{CIPSI}=-75.95151$ a.u. Vibration frequencies <sup>a</sup> 2749.1 $cm^{-1}$ ( $\nu_{CH}, B_1$ ) 2656.7 $cm^{-1}$ ( $\nu_{CH}, A_1$ ) 1223.3 $cm^{-1}$ ( $\nu_{CC}, A_1$ ) 1111.6 $cm^{-1}$ ( $\delta_{HCH}, A_1$ ) 944.2 $cm^{-1}$ [ $\delta$ (out of plane), $B_2$ ] 593.5 $cm^{-1}$ [ $\delta$ (HCH rock), $B_1$ ]

<sup>a</sup>Vibration frequencies calculated at the MCSCF level.

Theoretical calculation of the vertical double ionization spectrum was done at the equilibrium geometry of the neutral molecule ( $R_{C-C}=1.216$  Å,  $R_{C-H}=1.062$  Å). The vertical excitation energy for the  $^3\Sigma_g^-$  ground state is calculated as 32.0 eV, in very good agreement with the experimental appearance energy of the stable doubly charged ion. The calculated vertical excitation energies of the other states, given in Table II, are also in good agreement with the energies of excited triplet and singlet states determined in the double charge exchange experiments with different projectiles.<sup>8-10</sup> The ground state of the ethyne dication is calculated to lie at 31.2 eV, some 0.8 eV below the (calculated) vertically accessible zone, and to have lengthened bonds ( $R_{C-C}=1.344$  Å,  $R_{C-H}=1.122$  Å). These bond lengths differ rather significantly from those previously calculated by Pople at the SCF level,<sup>15</sup> the difference being consistent with the usual tendency of MCSCF-CI calculations to increase bond lengths because of the inclusion of antibonding orbitals through configuration interaction.

##### B. Dissociative double ionization

Ethyne dications decay by five three-body or four-body reactions in addition to the three two-body reactions already known; a PEPICO spectrum of  $C_2HD$  at 25.6 nm (48.4 eV) displaying all the ion pairs is shown as Fig. 3. At each wavelength, the total count in the peak for each ion pair gives the intensity, and the peak dimensions give the kinetic energy release (KER) for two-body reactions, or the energies of the observed ions for three-body reactions. Cross sections for formation of pairs in the spectrum of  $C_2H_2$  as functions of wavelength are shown in Figs. 1 and 2 and relative intensities at one wavelength are listed in Table I; the various dissociation reactions are discussed individually in the following paragraphs.

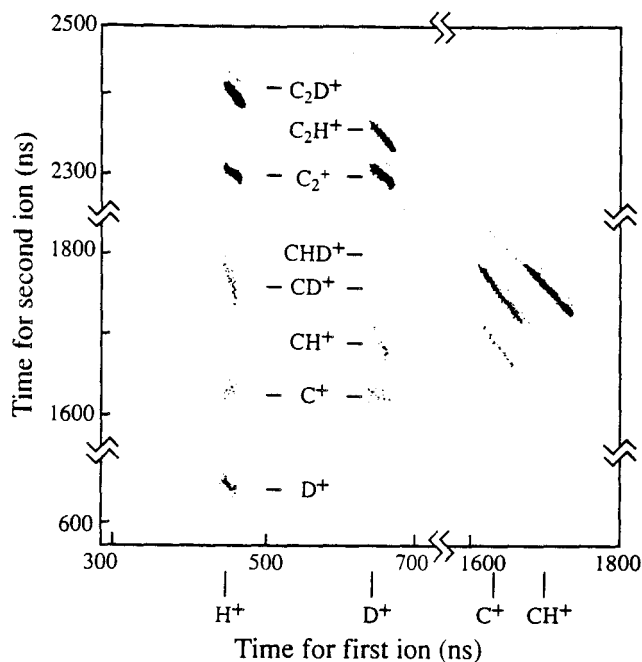


FIG. 3. The PEPICO spectrum of  $\text{HC}_2\text{D}$  at 25.6 nm (48.4 eV). Peaks in the experimental spectrum due to  $\text{C}_2\text{H}_2$  and  $\text{C}_2\text{D}_2$  impurities have been suppressed for clarity. More details of some of the weaker peaks are visible in Fig. 8.

### C. Two-body reactions $\text{H}^+ + \text{C}_2\text{H}^+$

Deprotonation gives the most abundant ion pairs at all wavelengths; its threshold is apparently near 34 eV, as seen in Fig. 1. Theoretical calculations of the potential energy surfaces for this reaction were carried out in linear geometry by optimizing the C–C and the other C–H bond length for each chosen length of the breaking C–H bond. The resulting curves are shown in Fig. 4. They predict an activation barrier at 34.3 eV for dissociation on the ground state surface, in excellent agreement with the measured appearance potential. The ground state of the ethyne dication correlates to the excited state  $^3\Sigma^-$  of the  $\text{C}_2\text{H}^+$  product ion, which is calculated to lie 0.76 eV above the  $^3\Pi$  ground state, with a curve crossing at long internuclear distance. The energy release from the activation barrier to the correlated products is calculated as 2.5 eV, much of which may be expected to appear as kinetic energy. The measured kinetic energy release varies as a function of the ionizing photon energy, being  $5.5 \pm 0.4$  eV at 25.6 nm (48.4 eV),  $5.0 \pm 0.4$  eV at 30.4 nm (40.8 eV),  $3.7 \pm 0.5$  eV at 32.6 nm (38 eV), and  $3.3 \pm 1$  eV at 35.6 nm (34.8 eV). As these energies are larger than the calculated energy release for formation of the correlated products, even near threshold, it seems that the products are actually formed in their ground electronic states with little internal energy.

According to the calculated curves, the deprotonation reaction could occur with a large energy release from the  $^3\Pi_u$  excited state whose accessible Franck–Condon zone is at about 37 eV. This state correlates directly to ground state products along an entirely repulsive path and could lead to an energy release of up to 7.8 eV. Increasing par-

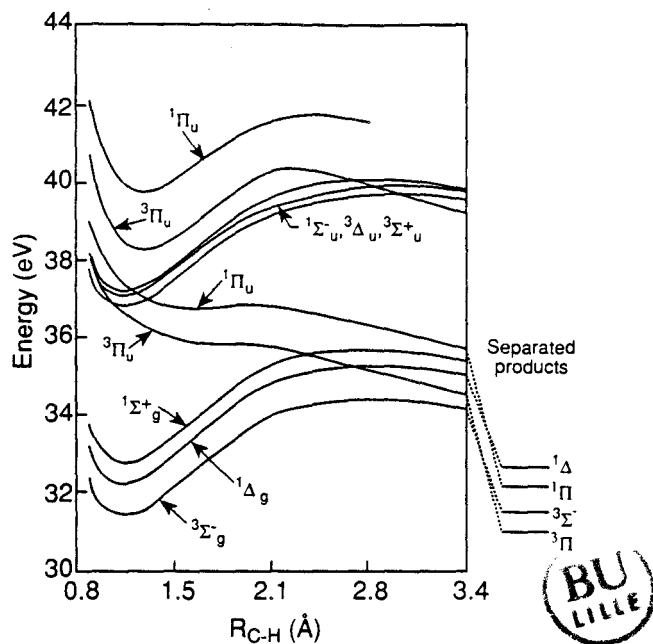


FIG. 4. Potential energy curves calculated for the deprotonation reaction of ethyne dications. Note that the ground state of the dications correlates to an excited state of the products. The energies of the separated product states have been calculated independently to the same accuracy for consistency with the rest of the diagram, but all at the optimum geometry found for the ground state of  $\text{C}_2\text{H}^+$ .

ticipation of this pathway in the deprotonation reaction at shorter wavelengths would be consistent not only with the observed increase in KER, but also with a distinct increase in the slope of the ion pair yield for this reaction at about 36 eV, as illustrated in Fig. 1.

Any isotope effects on the kinetic energy releases are within the experimental uncertainties, but there are both inter- and intramolecular isotope effects on the intensity of the deprotonation reaction. Deprotonation products are more abundant relative to all pairs in  $\text{C}_2\text{H}_2$  than in  $\text{C}_2\text{D}_2$ , while in  $\text{C}_2\text{HD}$ , the  $\text{H}^+ + \text{C}_2\text{D}^+$  channel is stronger than  $\text{D}^+ + \text{C}_2\text{H}^+$  by a factor of  $2.1 \pm 0.1$  at all wavelengths. These effects are in the sense predicted for both zero-point-energy and tunneling effects.

The presence of diagonal “tails” in the PEPICO spectra (not visible in Fig. 3) shows that the deprotonation reaction has a slow component of low relative intensity, with a lifetime of about 80 ns. The appearance potential for the slowly produced pairs has been measured separately as  $33.8 \pm 0.2$  eV, similar to that for the main (fast) peak. Up to about 35 eV photon energy, the yield curves for slowly formed and rapidly formed ion pairs are parallel, but above 35 eV, the metastable yield curve remains flat, suggesting that excited states of the parent dication contribute to formation of the fast pairs, but not the slow ones. In the mixed isotopomer  $\text{C}_2\text{HD}$ , only the more abundant ion pair  $\text{C}_2\text{D}^+ + \text{H}^+$  shows this metastable component, while the less abundant pair  $\text{C}_2\text{H}^+ + \text{D}^+$  does not. The strong intensity difference in the slow reaction forming these isotopic products can probably be explained most easily in terms of the asymmetry of the spreading wave packet on a repulsive

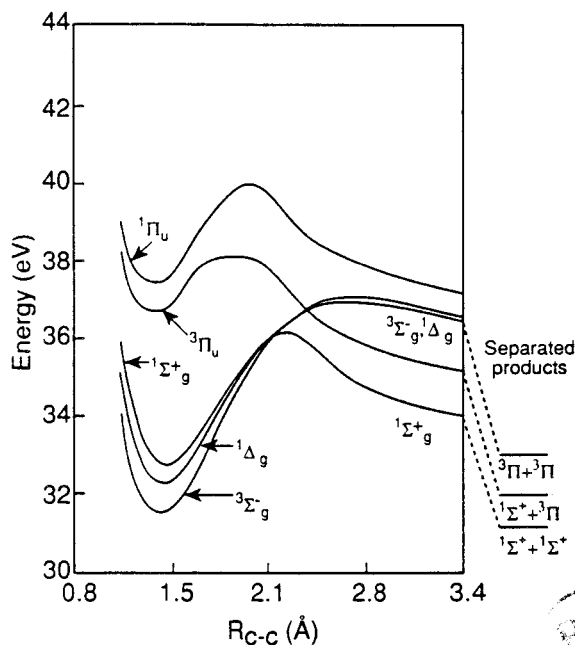


FIG. 5. Potential energy curves calculated for dissociation of ethyne dications into two  $\text{CH}^+$  ions. The ground state of the dication again correlates to an excited state of the products.

surface;<sup>11</sup> involvement of the  $^3\Pi_u$  excited state is suggested again.

#### D. $\text{CH}^+ + \text{CH}^+$

The ion-pair yield curve attributed to  $\text{CH}^+ + \text{CH}^+$  is more or less linear from 38 to 45 eV photon energy (Fig. 1), but shows a distinct change of slope at about 37 eV, indicating the onset of a state of the dication at this energy. The calculated lowest activation barrier for the reaction is close to this value, being near 36 eV for reaction from the second excited state  $^1\Sigma_g^+$  as shown in Fig. 5. If the reaction took place on the ground state surface only, the activation barrier would be at 37 eV, in even better agreement with the observations, but we have no reason to exclude formation of the  $^1\Sigma_g^+$  state, which correlates to ground state products with a calculated total energy release of about 5 eV. The measured kinetic energy releases of  $5.4 \pm 0.2$  eV at 48.4 eV,  $5.0 \pm 0.3$  eV at 40.8 eV, and  $4.4 \pm 1$  eV at 38 eV photon energy are consistent with the calculated total energy release if ground state products are formed from an initial state at 37 eV and only about 0.5 eV goes into  $\text{CH}^+$  vibration. The equilibrium bond length of 1.13 Å in  $\text{CH}^+$  is so close to the length of the same bond as calculated in  $\text{C}_2\text{H}_2^{2+}$  and in the transition state, that on Franck-Condon overlap grounds, little vibrational excitation is expected.

Formation of  $\text{CH}^+ + \text{CH}^+$  with a threshold near 37 eV might also arise from population of the  $^3\Pi_g$  and  $^1\Pi_u$  states whose Franck-Condon zones are at about this energy. Either or both states could predissociate and pass by several curve crossings, leading eventually to the  $^1\Sigma_g^+$  surface.

In the yield curve for  $\text{CH}^+ + \text{CH}^+$ , there is a rounded foot below 37 eV, leading to a first onset at about 34 eV; this part of the curve probably has contributions from two

sources. First, the metastable  $\text{C}_2\text{H}_2^{2+}$  ions, whatever their ultimate dissociation products, always produce a pair signal with both ions in the part of the PEPICO spectrum near the flight time of the parent dication; this signal has its appearance energy near 34 eV and cannot be separated from the  $\text{CH}^+ + \text{CH}^+$  signal. Second, formation of ion pairs at energies below the potential barrier for their formation from parent dications may be due either to tunneling or to a multistep process involving partial dissociation in a  $\text{C}_2\text{H}_2^{*+}$  or  $\text{C}_2\text{H}_2^{**}$  intermediate. The dissociation of a singly ionized intermediate followed by autoionization of the neutral fragment has been found in carbon monoxide<sup>29</sup> and in molecular oxygen<sup>30</sup> and is strongly suspected in other cases.<sup>31</sup>

There is no possible intramolecular isotope effect in formation of this pair, but the intermolecular isotope effect is complementary to that on the deprotonation; the  $\text{CH}^+ + \text{CH}^+$  pair is least intense in  $\text{C}_2\text{H}_2$  and most intense in  $\text{C}_2\text{D}_2$ .

#### E. $\text{C}^+ + \text{CH}_2^+$

The proton transfer rearrangement reaction is of low intensity at most wavelengths, but was noticed in the earlier PIPICO study<sup>11</sup> and helped to inspire the present theoretical calculations. Its threshold near 34 eV (Fig. 1) is very close to that of the deprotonation reaction. The kinetic energy release at 38 eV photon energy is  $4.2 \pm 0.7$  eV and is  $4.5 \pm 0.4$  eV at 40.8 eV. If the products are formed in either the ground state or the close-lying first excited state without much internal energy, the transition state should be at an energy of between 34 and 35 eV, in accord with the appearance energy. There is no detectable intermolecular isotope effect on the intensity of this pair relative to the pair from deprotonation.

In theoretical modeling of this reaction, we find two transition states, either of which may be critical, as shown in Fig. 6. The first barrier lies between the linear ethyne dication form and the vinylidene dication  $\text{H}_2\text{CC}^{2+}$ ; its peak is at 34.5 eV and corresponds to a position in which one proton lies almost midway between the two carbons and 1.2 Å away from the line joining them. The vinylidene cation itself at its equilibrium geometry is only a little less stable than the ethyne dication in its ground state and lies at 33 eV. Between the vinylidene dication and the products, another barrier must be surmounted in extending the C-C bond, and its peak is at 34.8 eV. There are only small changes in the HCH bond angle and C-H bond distance from the calculated transition state to the products (Fig. 6), so little internal excitation of the  $\text{CH}_2^+$  product is predicted.

Because of the great complexity of pathways via non-linear and nonplanar forms in this reaction, the possible involvement of electronically excited states has not been explored. The inevitable reduction of symmetry is likely to offer many conical intersections and related opportunities for internal conversion to the ground electronic state.



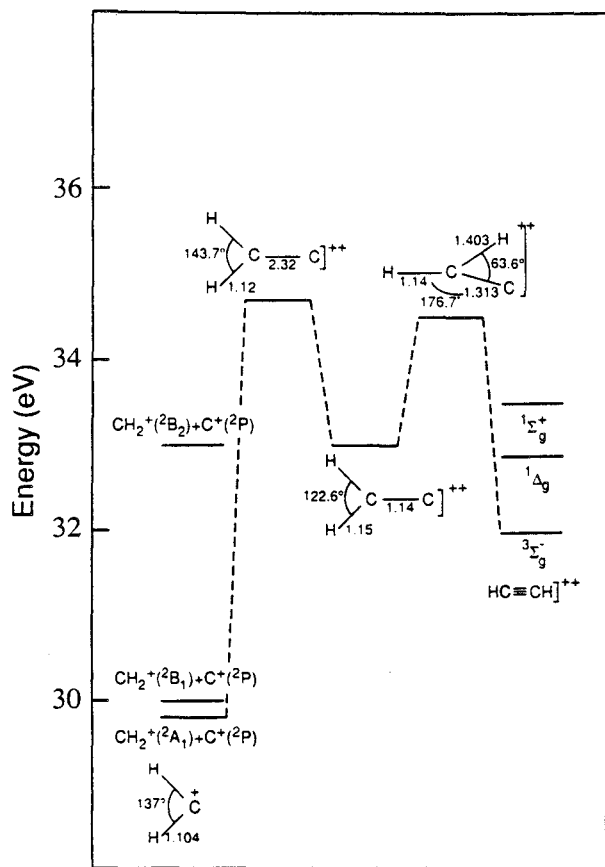


FIG. 6. Calculated energy profile of the reactions of  $C_2H_2^{2+}$  from the normal ethyne form on the left to the rearrangement products  $C^+ + CH_2^+$ .

### F. Three-body or four-body reactions

The ion pairs that certainly result from three-body dissociations of ethyne are  $C_2^+ + H^+$ ,  $CH^+ + C^+$ , and  $CH^+ + H^+$ , while the pairs  $C^+ + H^+$  and  $H^+ + H^+$  might come from three- or four-body processes. We have investigated the mechanisms of reactions forming these pairs of ions using clues from the PEPICO peak shapes and slopes, the appearance energies, and the isotope effects.

### G. $H^+ + C_2^+$

The peak shapes for this pair in the spectra of  $C_2H_2$  and  $C_2HD$  are lozenges with almost vertical ends (Fig. 3), the classical shape for a mechanism of secondary decay leading to the heavier ion product.<sup>32,33</sup> The suggestion of a secondary decay of  $C_2H^+$  to  $C_2^+$  is strengthened by the observation that the intramolecular isotope effect on this ion pair in  $C_2HD$  is the same as that on the primary pair  $H^+ + C_2H^+$ . The peak slopes vary with wavelength, being close to unity near threshold and becoming smaller as the photon energy increases, as shown in Fig. 7. For a simple secondary reaction, the slopes should be  $-0.96$  for decay of  $C_2H^+$  to  $C_2^+$  or  $-0.92$  for decay of  $C_2D^+$ ; the observed low slopes (e.g.,  $-0.57$  at 65 eV) can be explained within the secondary reaction model only if some energy release

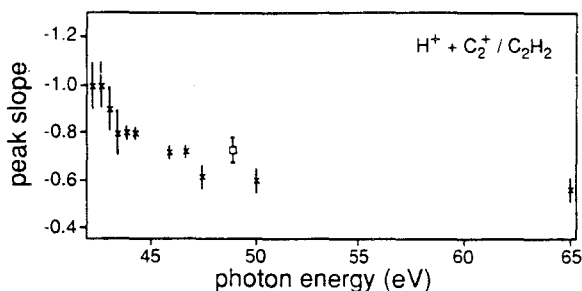


FIG. 7. The slope of the pair peak for  $H^+ + C_2^+$  from  $C_2H_2$  as a function of photon energy. The single square point shows the result of a measurement at 48.4 eV in Oxford; all the slopes shown have been determined manually (see the text).

occurs in the secondary decay with the  $C_2H^+$  fragment aligned along the charge separation direction.

For a secondary decay reaction with aligned energy release, the peak shape depends on the forms of the kinetic energy release distributions both in charge separation and in the secondary decay step itself. The assumption of single-valued energy releases in the analytical expression<sup>34</sup> for the slope  $b$ ,

$$b = -[m_2/m_{23} - (k\mu)^{1/2}]$$

is certainly an oversimplification. (Here  $m_2$  is the mass of the secondary ion,  $m_{23}$  is that of its precursor,  $k$  is the ratio of energy release in the secondary step to that in charge separation, and  $\mu$  is a mass factor which is very near unity in this reaction.) Nevertheless, this formula allows a simple estimate from the observed "slope" and length of the peak of the aligned energy release. To account for the slopes in Fig. 7, the ratio  $k$  must vary from zero near threshold to 0.15 at the highest photon energy, implying aligned energy releases of up to 0.9 eV in the secondary dissociation. This extreme value is probably too high since Monte Carlo simulation of the full peak shapes at 48 eV photon energy gives good fits for all isotopomers using a most probable secondary energy release of 0.1 eV with a Gaussian distribution of 0.05 eV full width at half-maximum (FWHM) as shown in Fig. 8. The main conclusion is that the peak shapes and their variation with photon energy can be explained if the primary  $C_2H^+$  fragment is in its original linear alignment when it decays, and the KER in this secondary decay rises faster with increasing photon energy than does the KER in primary charge separation.

The Monte Carlo simulations show that the KER in the primary charge separation changes from 4 eV at 40.8 eV photon energy to 6 eV at 48 eV, exactly in line with the KERs of the equivalent two-body reaction. Since the ground state of the products calculated from standard tables<sup>35</sup> is at 36.4 eV, the observed energy release at 40.8 eV photon energy implies a reaction threshold of about 40.4 eV. The measured yield curve has a rounded foot at lower energy, but the straight section extrapolates to 39.5 eV, in reasonable agreement with this value. We conclude that  $C_2^+$  must be formed in its ground state. The production of

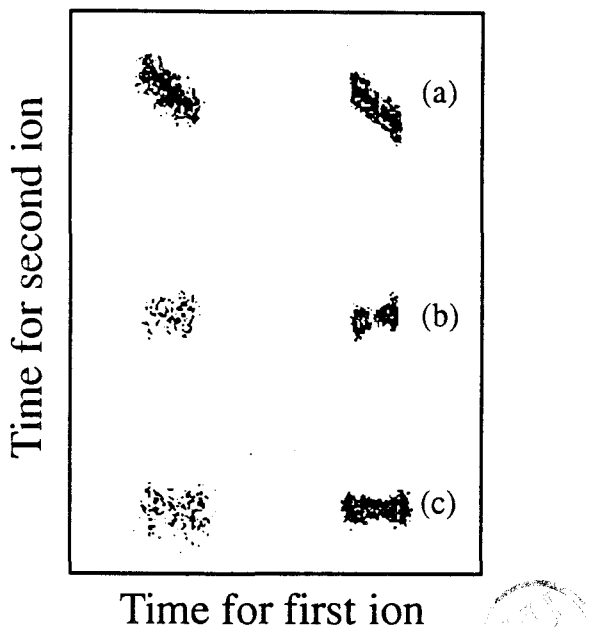


FIG. 8. Experimental peak shapes (left) and Monte Carlo simulations (right). (a)  $\text{H}^+ + \text{C}_2^+$  as a secondary reaction  $\text{C}_2\text{H}^+ \rightarrow \text{C}_2^+ + \text{H}$  in the linear configuration with energy releases of 6 eV in charge separation and 0.1 eV, with a Gaussian distribution of 0.05 eV FWHM, in H atom loss. (b)  $\text{H}^+ + \text{C}^+$  and (c)  $\text{D}^+ + \text{C}^+$  pairs from  $\text{C}_2\text{H}_2$  and  $\text{C}_2\text{D}_2$ , respectively, at 25.6 nm, modeled as secondary decays of the  $\text{C}_2\text{H}^+$  fragment to  $\text{C}^+ + \text{CH}$  with kinetic energy releases of 5 eV in charge separation and 0.4 eV (average) with an exponential distribution in neutral CH ejection.

the same ion pairs at energies below the proposed principal threshold presumably occurs either by tunneling or by a delayed ionization mechanism, as proposed in the case of  $\text{CH}^+ + \text{CH}^+$ ; there is no possibility of interference by a singly charged metastable ion peak in this case.

#### H. The meaning of experimental "slopes"

The interpretation of peak slopes is central to the discussion of three-body reaction mechanisms; the peaks are not lines, nor are they generally ellipses nor any figures with unique long axes of symmetry. As a result, the experimental slopes attributed to them depend on how the data are analyzed. Least-squares procedures can be used, but the results depend critically on the relative weighting of the times for the two ions. If the two ion times in each pair are given equal weights, the standard procedure applied to a typical peak yields a slope with an overoptimistic statistical estimate of precision. The change in slope produced by assuming that all error is in the arrival time of one ion or the other is much wider than the apparent statistical precision. If one ion is a secondary product and the other a primary one, it is reasonable that the former should have a much wider time spread ("error") than the latter. Unfortunately the identities of the secondary and primary ions are the very information being sought from the slope. To avoid this problem and to obtain quantities relevant to the interpretation, the Oxford group generally takes slopes as manual fits to long straight contours (if any) after peak smoothing by a two-dimensional Savitsky-Golay method.

In Orsay, slopes have been obtained by manual fitting of lines to the data represented as false-color plots. Slope errors have been estimated by the investigators by repeated trials in each case. We appreciate that these methods are not ideal. Simulation of the complete peak shape according to an assumed reaction mechanism is a far better method of analysis and is used after preliminary deductions from the slope.

#### I. $\text{C}^+ + \text{CH}^+$

The peaks for this ion pair from all isotopic variants of ethyne are bars with slopes close to the limiting ones for slow secondary decay of primary  $\text{CH}^+$  ions by H atom loss or of  $\text{CD}^+$  by D loss. For  $\text{C}_2\text{D}_2$  at 48 eV photon energy, for instance, the slope is  $-1.25 \pm 0.03$  compared with a limiting value of  $-1.17$ , while for  $\text{C}_2\text{H}_2$ , the slope is  $-1.17 \pm 0.04$  at 25.6 nm, compared with a limiting value of  $-1.08$ . In measurements at the synchrotron for photon energies above 47 eV, the slope is again  $-1.17 \pm 0.05$ . Because these slopes are so close to the limiting values, we assume that secondary reaction is the reaction mechanism. The KER in the charge separation step at 40.8 eV photon energy is  $4.4 \pm 0.7$  eV (rising to 5.7 eV at 48 eV photon energy), and when added to the ground state product energy of 35.3 eV, the KER suggests that the pair could originate in a state of the molecular dication at about 40 eV. The measured yield curve has a rounded tail at lower energy than this, but the linearly rising portion extrapolates to  $40 \pm 0.5$  eV. This indicates that the product ions are in their ground electronic states at threshold.

The measured slopes are steeper in all cases than the exact limiting slopes for slow secondary dissociation of  $\text{CH}^+$ . The discrepancies are explained most simply if the secondary decays involve the release of small kinetic energies aligned along the charge separation direction, 0.2 eV in  $\text{C}_2\text{H}_2$  and 0.1 eV in  $\text{C}_2\text{D}_2$ . Similar but somewhat larger KERs with random orientation can explain the widths of the peaks perpendicular to their lengths; 1 eV in  $\text{C}_2\text{H}_2$  and 0.5 eV in  $\text{C}_2\text{D}_2$ . The evident conclusion is that the secondary reactions are competitive in their rates with rotation of the intermediate  $\text{CH}^+$  and  $\text{CD}^+$  fragments. At lower photon energies, the slopes seem to approach their limiting values more closely, but because of the lower intensity, the statistical precision of the data is not sufficient for certainty on this point.

If the dissociation of  $\text{CH}^+$  to  $\text{C}^+$  were fast enough not only to compete with rotation, but also to occur within the range of coulomb repulsion, the effect would be to reduce the observed slope; slightly higher aligned KERs are then needed to reproduce the actual slopes. The measured slopes can be explained, for instance, if the  $\text{CH}^+$  and  $\text{CD}^+$  lifetimes after charge separation are 20 fs, and an aligned energy release of 0.25 eV occurs in both isotopes. The data do not allow a decision on the real lifetime to be made, except that it must be shorter than the  $\text{CH}^+$  rotation time.

Slow dissociations of  $\text{CH}^+$  to  $\text{C}^+$  have been observed as metastable peaks in mass spectra<sup>36</sup> and have been interpreted in terms of calculated potential energy curves.

## J. $H^+ + CH^+$

If this pair resulted from a slow secondary decay of  $CH^+$  to  $H^+$ , the peak slope should be  $-13$  for  $H^+$  formation and  $-7$  for  $D^+$  formation. In fact, the peak slopes are near  $-2$  and change little between the isotopic variants; at 48.4 eV photon energy, we find  $-2.6 \pm 0.1$  for  $H^+ + CD^+$  and  $-2.1 \pm 0.1$  for  $D^+ + CH^+$ , both from  $C_2HD$ . Measurements at the synchrotron gave a slope of  $-1.9 \pm 0.1$  in  $C_2H_2$ , almost invariant with wavelength. On the same assumption that the reaction is formation of a  $CH^+ + CH^+$  primary pair followed by slow decay of one  $CH^+$  to  $H^+$ , the momentum of the remaining  $CH^+$  should be about the same as in the corresponding two-body reaction, or probably rather more since a higher energy initial state must be involved to allow secondary decay. In fact, the momentum is considerably less. By contrast, the momentum of  $H^+$  or  $D^+$  is almost exactly the same as that found in the two-body process giving  $H^+ + C_2H^+$  or its variants, suggesting that  $CH^+$  may be a secondary product from decay of  $C_2H^+$  from a  $H^+ + C_2H^+$  primary pair. The intramolecular isotope effect in  $HC_2D$  seems consistent with this interpretation, being a factor of 1.5 in favor of  $H^+ + CD^+$  rather than  $D^+ + CH^+$ . If the reaction is a secondary decay of  $C_2H^+$ , the isotope effect of 2.1 in the first step (as observed for the two-body process) might be reduced by a smaller effect in favor of  $C_2H^+$  decay over  $C_2D^+$  decay in the second step. This idea does not agree with the observed isotope effect in formation of  $H^+ + C_2^+$ , however, since there the second step of decay of aligned  $C_2H^+$  apparently shows no isotope effect at all. The formation of  $CH^+$  by secondary decay of  $C_2H^+$  also leaves the magnitudes of the slopes difficult to account for. A secondary energy release of about 2 eV with the ions in their original alignment allows the slopes and shapes of the peaks to be fitted, but no reason for such a large reverse activation energy is apparent.

An alternative explanation for the form of this peak is rapid dissociation of primary  $CH^+$  to  $H^+$  within the zone of Coulomb repulsion against the other  $CH^+$  ion. If decay is modeled as occurring some 20 fs after the initial charge separation, the slopes for  $H^+ + CD^+$  and  $D^+ + CH^+$  from  $C_2HD$  are calculated as  $-2.57$  and  $-2.10$ , respectively, in very good agreement with experiment, and the slopes for the equivalent peaks in the other isotopomers are also accurately matched. The KERs of the  $H^+$  and  $CH^+$  ions are in agreement with the experimental values if the total energy release, modeled as pure Coulomb repulsion, is chosen to be 5 eV. It has been pointed out elsewhere<sup>37</sup> that the explanation of nonstandard peak slopes purely on the basis of rapid reaction is unlikely to be valid, as there will always be some kinetic energy release which will be aligned because of the lack of rotation at subpicosecond reaction times. In this case, any KER in  $CH^+$  dissociation would have the effect of allowing the slopes to be explained by a slower reaction. The limit would be an energy release of 2 eV in the secondary step and reaction outside the Coulomb zone, but this explanation has already been rejected on the basis of the low  $CH^+$  kinetic energy observed. The very good agreement of the calculated slopes for the two iso-

pically distinct channels in  $HC_2D^{2+}$  dissociation suggests that any aligned energy release is small.

The measured appearance energy of the  $H^+ + CH^+$  pair indicates that both possible explanations involving slow secondary reactions with aligned energy releases must be rejected. The yield curve has its first onset at about 40 eV, followed by a linear portion which extrapolates to 42 eV. The thermodynamic limit for ground state products is 37.6 eV and to explain the measured slope of the peak by slow secondary reactions requires total energy releases of about 7 eV in both cases. These would imply a precursor state at 44.6 eV, well above the observed threshold. The fast reaction explanation, by contrast, needs only 5 eV of kinetic energy release in the charge separation step, consistent with a precursor state at 42.6 eV, as found. The reaction time of 20 fs can certainly be explained as motion of a wave packet on a single surface, so predissociation need not be invoked and near-zero energy release is reasonable.

The observed intramolecular isotope effect on intensities of the two channels open to  $HC_2D^{2+}$  is consistent with secondary breakdown of diatomic  $CH^+$ .

## K. $H^+ + C^+$

The peak shapes and sizes for this ion pair and its isotopic variants seem anomalous at first sight, but all the phenomena can be explained if the formation reaction is secondary decay of  $C_2H^+$  to  $C^+ + CH$  in the original alignment with a small energy release. Another possible simple mechanism would be primary formation of  $CH^+ + CH^+$  followed by secondary decays of both ions, one to  $H^+$  and the other to  $C^+$ ; this alternative is eliminated on two grounds. First, the measured appearance energy of 43.5 eV is less than the sum of the minimum atomization energy of 42 eV (from the heats of formation<sup>35</sup>) and the measured KER of 5 eV in the product ions. Second, the intramolecular isotope effect in  $C_2HD$  is in the wrong sense. The observed effects on the  $CH^+ + C^+$  and  $CH^+ + H^+$  pairs, interpreted as secondary decays of  $CH^+$ , predict a factor of 1.13 in favor of  $D^+ + C^+$ , whereas the actual factor is 1.5 in favor of  $H^+ + C^+$ , in line with the isotope effect in the formation of the  $H^+ + C_2H^+$  primary pair.

That the apparently strange peak shapes can be explained by the proposed mechanism is illustrated in Fig. 8. Because the momentum release in reactions releasing a proton is so small, any energy release in a subsequent reaction step can have a strong effect on the peak shape. The "butterfly" shape in the case of  $C_2H_2$  arises from a distribution of energies released in the dissociation of  $C_2H^+$  to  $C^+$ .

At the highest photon energy used in this work (65 eV), the cross-like form of the  $C^+ + H^+$  and  $C^+ + D^+$  peaks is pronounced, and as there is ample energy available, other mechanisms, some involving atomization, must also be considered. It is natural to ask whether the two arms of the cross might each represent a separate mechanism, as has been seen in cross-shaped peaks elsewhere.<sup>38</sup> The peculiarity in this case is that one arm must have a positive slope, which requires two positively charged frag-

ments to leave the reaction in the same direction. This is normally impossible in double (rather than multiple) ionization if reaction occurs as a single step of charge location and momentum release because the impulse that must be given to two ions in a common direction to overwhelm the effect of their mutual repulsion is unrealistically large. In the present case, this restriction does not apply because the low mass of hydrogen makes the momentum release in reactions producing  $H^+$  very small. The positive arm of the "cross" could come from the C and H atoms at the same end of the molecule, while the arm of negative slope could represent H from one end and C from the other. Both mechanisms require a total KER of about 10 eV.

### L. $H^+ + D^+$

The hydrogen ion pair can be measured only for  $C_2HD$  because, as equal mass ions, two protons or deuterons arrive almost simultaneously at the ion multiplier and cannot be detected as pairs. The peak shape is a rectangular bar of slope close to  $-1$ ; the momentum of the  $H^+$  ion is similar to the momentum of this ion in the other cation pairs, but the  $D^+$  ion has much less momentum than in its pairs with heavier ions. The magnitude of both momenta is too great for them to have originated as secondary ions in slow reactions. The simplest explanation of the pair is a concerted charge separation in which the two C-H bonds break immediately, leaving two protons and a  $C_2$  molecule. The width of the peak suggests that some perpendicular momentum is produced in the reaction; the zero-point bending of the ethyne molecule may be responsible. The total kinetic energy release of  $6 \pm 1$  eV determined from the length of the peak is larger than would be produced by separation of the two ions from their equilibrium distance in neutral ethyne under the influence of pure Coulomb repulsion.

## V. GENERAL DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The deductions from individual ion pair peaks allow the construction of an overall reaction scheme for breakdown of  $C_2H_2$  dications shown in Fig. 9. The rates of the primary reactions of  $C_2H_2^{2+}$  evidently cover a very wide range, some parent dications being stable on the time scale of the experiment (lifetime  $\tau > 1 \mu s$ ), some having a lifetime near 80 ns, and some decaying much faster. The existence of the hydrogen transfer rearrangement and the lack of a strong isotope effect on the process also indicate a slow reaction with thorough exploration of the accessible potential energy surface. That no secondary decays stem from the products of the rearrangement reaction seems consistent with the idea that only dications with energies in a narrow range matching a particular feature of the potential energy surface decay by this route. The idea that a *single* potential energy surface might suffice to describe all the reactions is almost certainly too naive, however. The experimental conditions allow initial population of many electronic states of the parent dication, which may or may not undergo kinetically competitive nonradiative transitions to the ground state in such a small species. The cal-

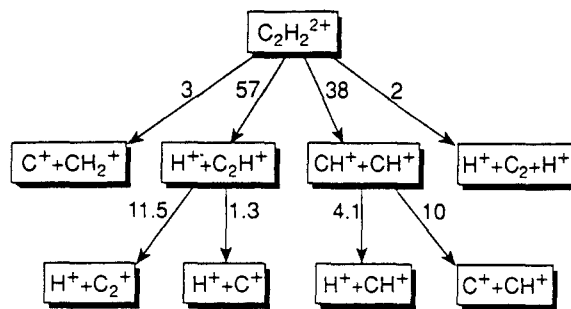


FIG. 9. The overall breakdown scheme for ethyne dications formed by 25.6 nm photoionization, with branching ratios for the total intensities (isotopically distinct pathways summed) in  $HC_2D$ .

culated potential energy curves show directly that electronic states other than the lowest one are needed to allow formation of products in their ground states, as observed.

For the interpretation of the two-body dissociation reactions of the ethyne dication, accurate quantum mechanical calculations of the potential energy curves are extremely useful. They allow us to identify the electronic states initially populated at the available energies and potentially involved in the reactions. Beyond this, they show the presence of barriers along most of the dissociation coordinates and permit the simple prediction of kinetic energy releases and the degree of vibrational excitation of the products, the last not being amenable to experimental determination at present. For the three-body reactions, where sequential reaction schemes are postulated, quantum mechanical calculations on the intermediate fragment species could be extremely useful, perhaps decisive, in interpretation of the dynamics. We propose several dissociation reactions of  $CH^+$  and  $C_2H^+$  with particular rates and energy releases; potential energy curves may show whether these are feasible. Because the postulated intermediates are reaction products, one difficulty is that we know very little about their internal energy distributions. A second difficulty, particularly where fast secondary reactions are postulated, is that they must take place in an electric field which is strong enough to polarize the ionic intermediates.

For the intermediate  $C_2H^+$  ion, secondary decays to both  $C_2^+$  and  $C^+$  are proposed, the first involving variation of the secondary energy release with available internal energy. Although calculations have been performed on  $C_2H^+$ , no potential energy surfaces extending to its dissociation limits are available; some of us hope to carry out such calculations and will report them at a later date.

For the  $CH^+$  ion, potential energy curves for the states near the lowest dissociation limits are available from calculation<sup>39,40</sup> and from both calculation and spectroscopic observations.<sup>41</sup> The present observations call for a dissociation to  $C^+$  with a lifetime between 20 and perhaps 200 fs with a definite but small energy release of the order of 0.25 eV when the reaction is initiated at photon energies well above threshold, and for a dissociation to  $H^+$  in some 20 fs with little energy release. The option of choosing the same lifetime for both processes is superficially attractive, but

the two processes cannot in any case come from the same state of  $\text{CH}^+$ . This is because the asymptote for  $\text{C}^+$  production is 2.3 eV lower than that for  $\text{H}^+$ , so competitive decay into the two channels would have to involve a KER of at least 2.3 eV in  $\text{C}^+$  formation, which is incompatible with the data. A similarity in the lifetimes might arise from similar propagation times for coherent wave packets on potential energy curves leading to the two limits. If we ignore the difficulty of polarization in the strong Coulomb electric field, an interpretation of the  $\text{CH}^+$  dissociations in terms of the potential curves can be attempted. For the reaction forming  $\text{H}^+$ , the calculated potential energy curve<sup>41</sup> for the  $2^1\Sigma^+$  state, which is the lowest one correlated to the  $\text{H}^+$  limit, offers a ready explanation in the form of quasibound resonances a few tenths of an electron volt above the threshold. Their lifetime can reasonably be expected to be in the necessary range. For the reaction forming  $\text{C}^+$ , the low apparent kinetic energy release enforces interpretation as decay of one of the three lowest bound states of  $\text{CH}^+$  from vibrational levels above the asymptote. As the shallowest of the three,  $A^1\Pi$  with its vibration period of 18 fs offers the best match to the experimentally indicated lifetime.

It is perhaps notable that to interpret the dicationic decays of ethyne, we have had to use a very full armory of techniques; appearance energies, isotope effects, peak shapes and slopes, magnitudes of the kinetic energy releases, and quantum mechanical calculations. The use of Monte Carlo simulations incorporating reasonable distributions of molecular parameters proved essential for the interpretation of three-body reactions giving peak shapes which differ from the simplest limiting forms.

## ACKNOWLEDGMENTS

We are very grateful to Michel Lavolée, Paul Morin, and Mark Simon who made a big contribution both to the performance of the experiments at SuperACO and to discussions of their interpretation. We thank the staff of LURE for support and acknowledge the computer center CIRCE at Orsay where calculations were carried out. The SERC funded the work at Oxford. R.T. was supported by an EC grant under the Science programme, and the research was funded by contributions from the F.R.F.C of Belgium, the F.N.R.S of Belgium, NATO (contract 87/0484), the Patrimoine de l'Université de Liège, and the Service de la Programmation de la Politique Scientifique de Belgique.

<sup>1</sup>T. Ast, J. H. Beynon, and R. G. Cooks, *Org. Mass Spectrom.* **6**, 749 (1972).

<sup>2</sup>B. E. Jones, L. E. Abbey, H. L. Chatham, A. W. Hanner, L. A. Tele-shesfsky, E. M. Burgess, and T. F. Moran, *Org. Mass Spectrom.* **17**, 10 (1982).

<sup>3</sup>B. P. Mathur, L. E. Abbey, E. M. Burgess, and T. F. Moran, *Org. Mass Spectrom.* **15**, 312 (1980).

<sup>4</sup>J. R. Appling, B. E. Jones, L. E. Abbey, D. E. Bostwick, and T. F. Moran, *Org. Mass Spectrom.* **18**, 282 (1983).

<sup>5</sup>J. H. Beynon, A. Mathias, and A. E. Williams, *Org. Mass Spectrom.* **5**, 303 (1971).

<sup>6</sup>M. Thompson, P. A. Hewitt, and D. S. Wooliscroft, *Anal. Chem.* **48**, 1336 (1976).

<sup>7</sup>R. R. Rye, T. E. Madley, J. E. Houston, and P. H. Holloway, *J. Chem. Phys.* **69**, 1504 (1978).

<sup>8</sup>J. H. D. Eland, S. D. Price, J. C. Cheney, P. Lablanquie, I. Nenner, and P. G. Fournier, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **324**, 247 (1988).

<sup>9</sup>J. Appell, J. Durup, F. C. Fehsenfeld, and P. G. Fournier, *J. Phys. B* **7**, 406 (1974).

<sup>10</sup>S. R. Andrews, F. M. Harris, and D. E. Parry, *Chem. Phys.* **166**, 69 (1992).

<sup>11</sup>J. H. D. Eland, F. S. Wort, P. Lablanquie, and I. Nenner, *Z. Phys. D* **4**, 31 (1986).

<sup>12</sup>J. R. Appling, G. C. Shields, and T. F. Moran, *Org. Mass Spectrom.* **21**, 69 (1986).

<sup>13</sup>J. R. Appling and T. F. Moran, *Chem. Phys. Lett.* **118**, 188 (1985).

<sup>14</sup>G. W. Burdick, G. C. Shields, J. R. Appling, and T. F. Moran, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **64**, 315 (1985).

<sup>15</sup>J. A. Pople, M. J. Frisch, K. Raghavachari, and P. v. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **3**, 468 (1982).

<sup>16</sup>E. M.-L. Ohrendorf, F. Tarantelli, and L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **92**, 2924 (1990).

<sup>17</sup>C.-M. Liegener, *Chem. Phys.* **92**, 97 (1985).

<sup>18</sup>J. H. D. Eland, F. S. Wort, and R. N. Royds, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **41**, 297 (1986).

<sup>19</sup>K. Danzmann, J. Fischer, and M. Kühne, *Appl. Opt.* **27**, 4947 (1988).

<sup>20</sup>S. D. Price, J. H. D. Eland, P. G. Fournier, J. Fournier, and P. Millié, *J. Chem. Phys.* **88**, 1511 (1988).

<sup>21</sup>M. Simon, T. Lebrun, P. Morin, M. Lavollée, and J. L. Marechal, *Nucl. Instrum. Methods B* **62**, 167 (1991).

<sup>22</sup>B. L. Henke, R. L. Elgin, R. E. Lent, and R. B. Ledingham, *Norelco Rep.* **14**, 112 (1967); the results are quoted in J. Berkowitz, *Photoabsorption, Photoionization, and Photoelectron Spectroscopy* (Academic, New York, 1979), p. 134.

<sup>23</sup>T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **55**, 716 (1971); **55**, 3958 (1971).

<sup>24</sup>M. Dupuis, A. Farazdel, S. P. Karna, and S. A. Maluendes, in *Modern Techniques of Computational Chemistry*, edited by E. Clementi (ES-COM, Leyden, 1990).

<sup>25</sup>B. Huron, J. P. Malrieu, and P. Rancurel, *J. Chem. Phys.* **58**, 5745 (1973).

<sup>26</sup>S. Evangelisti, J. P. Daudey, and J. P. Malrieu, *Chem. Phys.* **75**, 91 (1983).

<sup>27</sup>R. Cimiraglia, *J. Chem. Phys.* **83**, 1746 (1985).

<sup>28</sup>R. Cimiraglia and M. J. Persico, *Comput. Chem.* **8**, 39 (1987).

<sup>29</sup>P. Lablanquie, J. Delwiche, M.-J. Hubin-Franskin, I. Nenner, P. Morin, K. Ito, J. H. D. Eland, J.-M. Robbe, G. Gandara, J. Fournier, and P. G. Fournier, *Phys. Rev. A* **40**, 5673 (1989).

<sup>30</sup>S. D. Price and J. H. D. Eland, *J. Phys. B* **24**, 4379 (1991).

<sup>31</sup>I. Nenner and J. H. D. Eland, *Z. Phys. D* **25**, 47 (1992).

<sup>32</sup>J. H. D. Eland and B. J. Treves-Brown, *AIP Conf. Proc.* **258**, 100 (1992).

<sup>33</sup>J. H. D. Eland, *Laser Chem.* **11**, 259 (1991).

<sup>34</sup>J. H. D. Eland, *Mol. Phys.* **61**, 725 (1987).

<sup>35</sup>H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner, and J. T. Herron, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6** (1977).

<sup>36</sup>A. J. Lorquet, J. C. Lorquet, H. Wankenne, J. Momigny, and H. Lefebvre-Brion, *J. Chem. Phys.* **55**, 4053 (1971).

<sup>37</sup>J. H. D. Eland, *Chem. Phys. Lett.* **203**, 353 (1993).

<sup>38</sup>D. A. Hagan and J. H. D. Eland, *Org. Mass Spectrom.* **27**, 855 (1992).

<sup>39</sup>J. Gerratt, J. C. Manley, and M. Raimondi, *J. Chem. Phys.* **82**, 2014 (1985).

<sup>40</sup>P. J. Bruna and S. D. Peyerimhoff, *Adv. Chem. Phys.* **67**, 1 (1987).

<sup>41</sup>R. P. Saxon, K. Kirby, and B. Liu, *J. Chem. Phys.* **73**, 1873 (1980).