

THESE DE DOCTORAT

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR en PHYSIQUE

par

Gérald PEOUX



**Etude théorique par la méthode des paquets d'ondes
quantiques de la photodissociation de la molécule HBr
et des collisions réactives indirectes du type**

$$A + BC \rightarrow AB + C.$$

soutenue le 8 Juillet 1997 devant la Commission d'Examen

Membres du jury :

| | | |
|----------------|---|-------------|
| N. HALBERSTADT | Directeur de Recherche à l'Université de Toulouse | Rapporteur |
| C. LEFORESTIER | Professeur à l'UST du Languedoc | Rapporteur |
| B. POUILLY | Professeur à l'UST de Lille | Examinateur |
| J. C. RAYEZ | Professeur à l'Université de Bordeaux I | Examinateur |
| G. DORTHE | Directeur de Recherche au CNRS | Examinateur |
| J. M. LASRY | Professeur à l'Université de Paris-Dauphine | Examinateur |
| J.M. ROBBE | Professeur à l'UST de Lille | Examinateur |
| M. MONNERVILLE | Maître de Conférences à L'UST de Lille | Examinateur |

L'université est un formidable vivier de connaissance pour qui veut apprendre. Les longues études qui m'ont conduit à la rédaction de ce mémoire sont l'aboutissement d'une passion pour la physique et d'un projet personnel.

Néanmoins, lorsque j'ai obtenu mon Diplôme d'Etudes Approfondies, je me suis interrogé sur l'utilité de poursuivre en doctorat.

C'est après avoir discuté avec Monsieur le Professeur Jean-Michel Robbe, directeur du Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique, et Maurice Monnerville, jeune Maître de Conférences acharné, devenu mon directeur de thèse, que j'ai compris que le sujet qu'ils me proposaient, s'inscrivait tout naturellement dans un véritable projet professionnel, avec ses objectifs et ses moyens. Il apparaissait clair, qu'au cours de ce projet, j'aurais à développer des qualités aussi bien scientifiques, techniques que relationnelles. Je les remercie tous les deux de m'avoir fait confiance.

Je suis également reconnaissant envers Madame Nadine Halberstadt et Monsieur Claude Leforestier pour avoir bien voulu rapporter sur ce travail.

J'exprime ma gratitude envers Monsieur Jean-Claude Rayez qui a accepté de présider mon jury ainsi qu'à Messieurs Gérard Dorthe et Jean-Michel Lasry pour avoir examiné mon travail

Je tiens particulièrement à remercier Madame Brigitte Pouilly de m'avoir fait bénéficier de ses compétences ainsi que Monsieur Jean-Pierre Flament pour sa constante disponibilité.

Merci également à mes amis E. Pachart, D. Pureur, Y. Dumazy, G. Boulant et B. Leconte pour toutes ces années d'études vécues ensemble.

J'ajouterai que, durant tout ce temps passé au laboratoire, j'ai également eu la chance de participer à la mise en place d'un réseau de doctorants dont la préoccupation principale est de réfléchir sur l'avenir des jeunes docteurs et sur leur insertion dans le monde de l'entreprise. Ce réseau

s'est constitué, après la session d'Avril 96 des "*Doctoriales de Chantilly*" (au cours de laquelle nous avons suivi de nombreux séminaires sur les réalités de l'entreprise), autour de Marie-Dominique Pujol, conseillère en recrutement.

Nous sommes maintenant un groupe d'amis (M. D. Dupuis, C. Fromen-Romano, E. Kasprzak, G. Boulant, Y. Dumazy, I. Gouachi, E. Pachart et A. Soto-Nicolas) ayant tous tenté *l'aventure du doctorat* et convaincus qu'il y a bien *une vie après la thèse...*

"Je sais combien il y a de différence entre écrire un mot à l'aventure...et apercevoir dans ce mot une suite admirable de conséquences...et en faire le principe ferme et soutenu d'une physique entière, comme Descartes a prétendu le faire."

PASCAL, *Géométrie*

A ma mère

A mon "oncle" Jean

SOMMAIRE

| | |
|--|----|
| <i>Introduction</i> | 5 |
| <i>Première partie</i> | 10 |
| Introduction de la première partie | 11 |
| Chapitre I | 14 |
| I-A L'APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK | 14 |
| I-A-1 Le hamiltonien moléculaire..... | 14 |
| I-A-2 L'approximation de Born-Oppenheimer..... | 16 |
| I-A-3 L'approximation des particules indépendantes..... | 18 |
| I-A-3 a) Les équations de Hartree-Fock..... | 18 |
| I-A-3 b) Les équations de Roothaan..... | 20 |
| I-B LES BASES D'ORBITALES ATOMIQUES | 21 |
| I-B-1 Orbitales de Slater (STO) et fonctions Gaussiennes..... | 21 |
| I-B-2 Orbitales diffuses et de polarisation..... | 22 |
| I-B-3 Orbitales de corrélation..... | 22 |
| I-C LES PSEUDOPOTENTIELS | 22 |
| I-C-1 Principe..... | 22 |
| I-C-2 Les pseudo-orbitales..... | 25 |
| I-D L'INTERACTION DE CONFIGURATIONS | 25 |
| I-D-1 Le problème de la corrélation..... | 25 |
| I-D-2 La corrélation non dynamique..... | 26 |
| I-D-3 La corrélation dynamique..... | 26 |
| I-D-4 L'algorithme CIPSI..... | 27 |
| I-E L'INTERACTION SPIN-ORBITE | 28 |
| I-E-1 Le couplage spin orbite atomique..... | 29 |
| I-E-1 a) Le couplage LS..... | 30 |
| I-E-1 b) Le couplage j-j ou couplage magnétique..... | 30 |
| I-E-2 Le couplage spin-orbite dans les molécules diatomiques..... | 31 |
| I-E-2 a) Le couplage LS..... | 32 |
| I-E-2 b) Le couplage w-w..... | 32 |
| I-E-3 Spin-orbite et pseudo potentiel..... | 33 |

| | |
|--|--------|
| I-F LA MOLECULE HBr | 34 |
| I-F-1 Les bases d'OA | 34 |
| I-F-1 a) Le brome | 34 |
| I-F-1 b) L'hydrogène | 35 |
| I-F-2 Le calcul CASSCF | 35 |
| I-F-3 Le calcul des états excités | 35 |
| I-F-4 Les moments de transition | 36 |
| I-F-5 L'opérateur spin-orbite | 37 |
| I-F-6 Résultats des calculs | 37 |
| Références du chapitre I | 49 |
| Chapitre II | 52 |
| II-A INTRODUCTION | 52 |
| II-A-1 Les processus directs | 52 |
| II-A-2 Les processus indirects | 53 |
| II-B LE FORMALISME | 55 |
| II-B-1 L'interaction lumière matière | 55 |
| II-B-1 a) La loi de Beer-Lambert | 55 |
| II-B-2 b) Le hamiltonien dipolaire, sections efficaces totales, sections efficaces partielles | 55 |
| II-B-2 Etude de la photodissociation de HBr | 57 |
| II-C METHODES NUMERIQUES | 59 |
| II-C-1 le propagateur | 59 |
| II-C-2 L'algorithme de propagation | 60 |
| II-C-3 Résultats | 61 |
| ARTICLE 1 | 62 |
| ARTICLE 2 | 76 |
| Références du chapitre II | 95 |
| <i>Seconde partie</i> | 96 |
| Chapitre III | 98 |
| III-A INTRODUCTION | 98 |
| III-A-1 Un problème tridimensionnel | 98 |
| III-A-2 Le concept d'énergie potentielle | 99 |
| III-A-3 Réactions directes et réactions indirectes | 100 |
| III-B LE SYSTEME DE COORDONNEES | 101 |
| III-B-1 Définition des coordonnées de Jacobi | 101 |
| III-B-2 Changement de coordonnées | 103 |
| III-B-3 Expression du hamiltonien | 104 |

| | |
|--|-----|
| III-C LE TRAITEMENT NUMERIQUE DES EQUATIONS BASES DVR-FBR | 106 |
| III-C-1 Introduction..... | 106 |
| III-C-2 L'espace de Hilbert discret..... | 107 |
| III-C-2 a) Représentations spectrale, pseudospectrale et discrète..... | 107 |
| III-C-2 b) Les points de quadrature de Gauss..... | 110 |
| III-C-2-c) Les poids de quadrature de Gauss..... | 111 |
| III-C-2 d) Action du hamiltonien sur le paquet d'ondes..... | 111 |
| III-D LA PROPAGATION | 115 |
| III-D-1 Le paquet d'ondes initial..... | 115 |
| III-D-2 Le propagateur..... | 117 |
| III-D-3 Changement de coordonnées..... | 119 |
| III-E L'ANALYSE FINALE DE LA REACTION | 120 |
| III-E-1 Méthode temporelle..... | 120 |
| III-E-2 Le potentiel optique..... | 123 |
| III-E-3 Résultats pour H ₃ | 124 |
| III-F La réaction C + NO -> CN + O | 138 |
| III-F-1 La surface de potentiel..... | 138 |
| III-F-2 Le calcul..... | 139 |
| III-F-3 Les résultats..... | 141 |
| Références du chapitre III | 162 |
| Conclusion | 165 |
| Annexes | 168 |
| ANNEXE A | 169 |
| ANNEXE B | 171 |
| ANNEXE C | 174 |
| ANNEXE D | 176 |

Introduction

Introduction générale

Ce travail a pour objet l'étude théorique, par la méthode des paquets d'ondes quantiques, de processus dynamiques mettant en jeu deux ou trois atomes.

Dans une première partie, nous présentons une étude complète de la photodissociation de la molécule HBr. En effet, de nombreuses études expérimentales et théoriques ont été consacrées ces dernières années à la photodissociation des hydrures d'halogènes, soit dans le cas de molécules isolées, soit lorsque celles-ci sont liées à un ou plusieurs atomes dans des agrégats ou encore lorsqu'elles sont adsorbées sur des surfaces. Pendant longtemps, dans les expériences comme en théorie, la principale motivation dans l'étude des processus de photodissociation était la détermination des grandeurs qui caractérisent les populations finales dans les différentes voies asymptotiques, à savoir les sections efficaces. A l'heure actuelle, la haute résolution que donnent les techniques expérimentales et les progrès incessants dans les méthodes théoriques font qu'il est possible d'obtenir des informations temporelles ou spatiales sur le déroulement même du processus de fragmentation et l'intérêt de ce type d'études réside plutôt à présent dans la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la dissociation.

Parce que le formalisme basé sur les paquets d'ondes (méthode dépendante du temps) ressemble d'avantage à notre vision de la dynamique des processus que celui basé sur les états stationnaires de diffusion (méthode indépendante du temps), pendant longtemps, l'approche dépendante du temps a été choisie dans la plupart des études théoriques de photodissociation. Toutefois, le développement récent de la méthode basée sur la détermination du flux quantique dans une approche indépendante du temps a apporté à cette approche les qualités descriptives qui lui faisaient défaut, et à l'heure actuelle bien que basées sur un point de vue tout à fait différent, les méthodes dépendante et indépendante du temps, sont capables d'apporter des informations dynamiques équivalentes sur le déroulement des processus. L'une de nos motivations dans l'étude de la photodissociation d'une molécule simple comme HBr était précisément, de comparer les probabilités instantanées de trouver le système dans les mêmes voies dissociatives (méthode quantique dépendante du temps et approche semi-classique) et les flux quantiques dans les différentes voies dissociatives (méthode quantique indépendante du temps).

Mon travail de thèse a consisté dans un premier temps à calculer les états électroniques de la molécule HBr par les méthodes de chimie quantique, et dans un second temps à mettre au point un code de calcul pour étudier le processus dynamique de photodissociation de la molécule.

Dans une seconde partie, nous abordons le problème des collisions réactives indirectes à trois atomes, du type $A + BC \rightarrow AB + C$ (réactions à puits), par la méthode quantique des paquets d'ondes. Dans cette partie, nous exposons le formalisme utilisé. Des tests sur la réaction directe $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ sont présentés ainsi que les résultats concernant la dynamique de la réaction indirecte $C(^3P) + NO(X^2\Pi) \rightarrow CN(X^2\Sigma^+) + O(^3P)$.

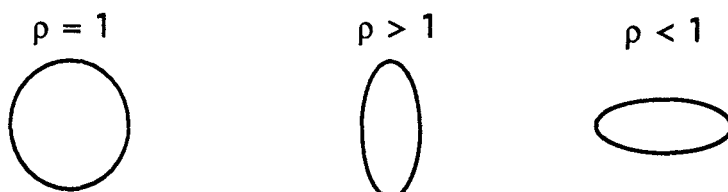
Le but poursuivi dans ce travail est (i) de mettre au point un code numérique efficace permettant de simuler en 3D une réaction mettant en jeu trois atomes, (ii) de généraliser en 3D des lois de comportement dynamique des réactions indirectes à trois atomes, obtenues dans des études antérieures en dimension réduite.

En effet, des travaux menés par l'équipe du professeur J. C. Rayez du laboratoire de Physicochimie Théorique de l'Université de Bordeaux ont montré que certains facteurs importants pour la dynamique pouvaient être mis en évidence pour ces réactions indirectes. Parmi ces facteurs, il s'avère que la topologie du puits intermédiaire joue un rôle déterminant sur la distribution des produits et de ce fait sur la dynamique. La réaction type est la réaction à trois atomes, $C(^3P) + NO(X^2\Pi) \rightarrow CN(X^2\Sigma^+) + O(^3P)$ étudiée à la fois expérimentalement par l'équipe de G. Dorthe du laboratoire de Photochimie et Photophysique moléculaire de l'Université de Bordeaux et théoriquement par l'équipe de J. C. Rayez. La réaction $C + NO$ est caractérisée par un complexe intermédiaire à géométrie plane. Elle est exoénergétique ($\Delta E = 1.35 \text{ eV}$, différence entre le fond de la vallée des réactifs et de celui des produits), et la profondeur du puits par rapport au fond de la vallée des réactifs est de 4.2 eV.

Des études réalisées à l'aide du formalisme des trajectoires classiques en 1D (approximation collinéaire où on impose aux atomes de se déplacer sur une droite, on néglige alors les rotations) et 3D (les rotations sont prises en compte) et une étude quantique 1D basée sur la méthodes des paquets d'onde ont permis de montrer que :

- 1) La fraction f_v de l'énergie de la réaction qui se retrouve sur la vibration de la molécule AB nouvellement formée croît quand l'anisotropie ρ du puits (définie comme le rapport au fond du puits des constantes de force quadratiques k_{AB} et k_{BC} le long des directions AB, ici CN et BC, ici NO), augmente (tableau (1)).

Ce facteur ρ permet de caractériser la topologie du puits car elle définit la forme de ce dernier. Une coupe du puits de potentiel à une énergie fixée, donne un cercle pour $\rho = 1$ cette coupe et une ellipse orientée suivant AB ou BC pour $\rho > 1$ et $\rho < 1$.



| ρ | f_v (class 1D) | f_v (quant.1D) |
|--------|------------------|------------------|
| 0.82 | 0.084 | 0.086 |
| 1.00 | 0.199 | 0.202 |
| 1.05 | 0.260 | 0.264 |
| 1.10 | 0.349 | 0.327 |
| 1.16 | 0.473 | 0.475 |
| 1.28 | 0.584 | 0.554 |

Tableau (1): Dans ces calculs, l'énergie distribuable sur les produits vaut environ 1.567 eV ($1.567 = 0.1 + 0.117 + 1.35$ car $E_c = 0.1$ eV, $E_{vib}(v_{BC} = 0) = 0.117$ eV, c'est l'énergie de vibration de BC dans son état fondamental et $\Delta E = 1.35$ eV, c'est la différence de potentiel entre les réactifs et les produits)

Ce résultat obtenu à la fois en classique 1D, 3D et en quantique 1D est très important car il montre qu'un accroissement de l'anisotropie du puits entraîne une excitation vibrationnelle accrue de la molécule AB et donc une inversion de population analysable en terme de lasers chimiques. Ce résultat présenté dans le tableau (1) pour une seule énergie de collision s'étend en fait à tout un domaine d'énergie (figures (1) et (2)). Le bon accord observé dans le tableau (1) entre les résultats classiques et quantiques subsiste, sauf aux basses énergies où apparaissent des variations non monotones de f_v dues à la présence de résonances quantiques c'est à dire d'états quantiques quasi-liés localisés dans la région du puits.

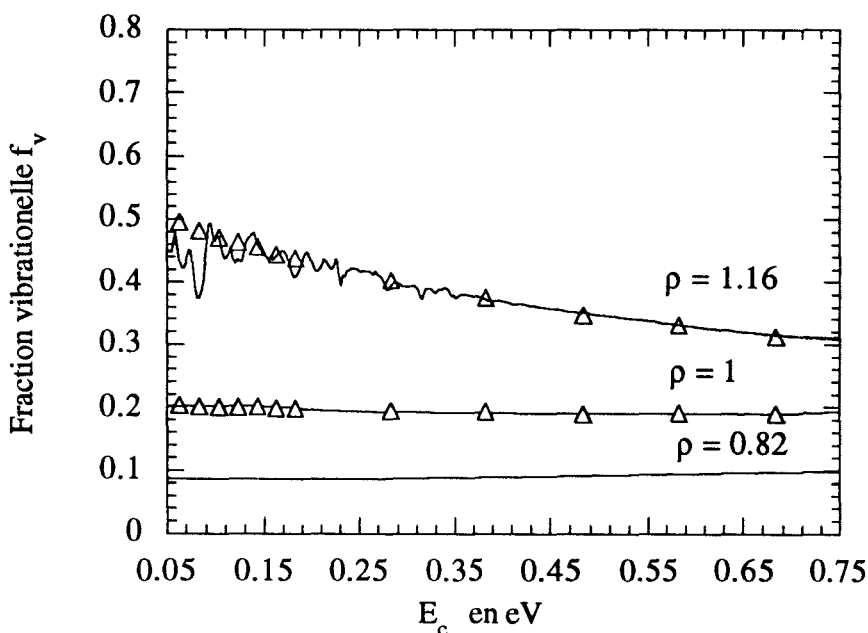


Figure (1): Variation de la fraction f_v de l'énergie de la réaction canalisée sur la vibration de la molécule AB formée, en fonction de l'énergie de collision E_c , pour différentes valeurs de l'anisotropie ρ du puits, $\rho = 0.82$, $\rho = 1$ et

$\rho = 1.16$. Les calculs classiques sont représentés par des triangles et les calculs quantiques sont en traits pleins.

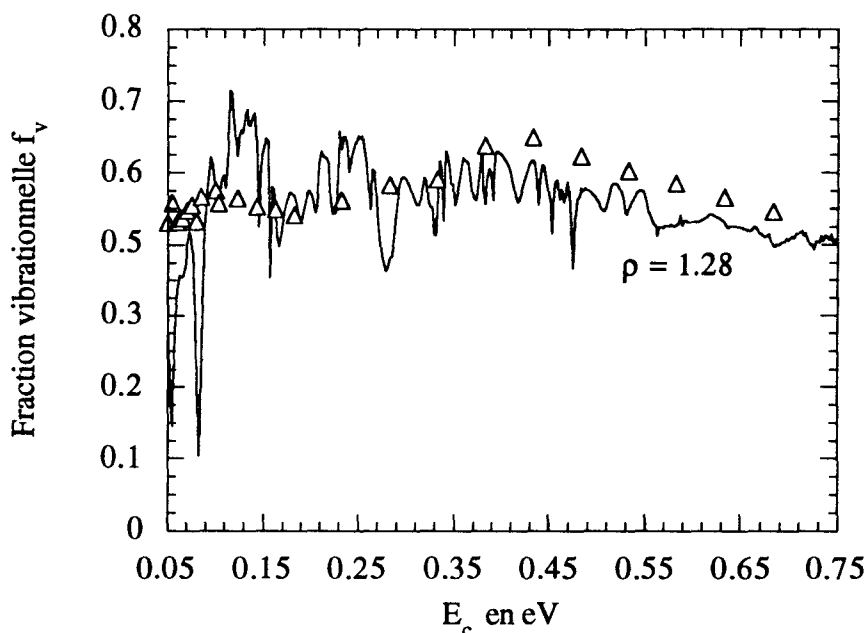


Figure (2): Variation de la fraction f_v de l'énergie de la réaction canalisée sur la vibration de la molécule AB formée, en fonction de l'énergie de collision E_c , pour $\rho = 1.28$. Les calculs classiques sont représentés par des triangles et les calculs quantiques sont en traits pleins.

- 2) La mise en évidence de comportement "chaotics" de la population des niveaux vibrationnels de AB en fonction de l'énergie à partir d'une valeur seuil d'anisotropie.

Ces résultats tout à fait intéressants sont les premiers qui tentent de donner des lois de comportement dynamique des collisions indirectes. La mise en évidence de résonances quantiques qui n'ont pas leur équivalent en classique et qui tendent à gouverner la dynamique aux basse énergies suggère une étude quantique exacte en 3D afin de réaliser une simulation plus réaliste (*pouvant conduire à des prévisions*), que celle effectuée en classique 3D et permettant une compréhension plus fine de la dynamique de ces processus indirects.

Le code que nous avons mis au point, devrait permettre à terme, de confirmer ces résultats, notamment par l'étude des réactions $C + NO \rightarrow CN + O$ et $C + CH \rightarrow C_2 + H$.

Première partie

"L'aveuglement de ceux qui apportent la seule autorité pour preuve dans les matières physiques, au lieu du raisonnement ou des expériences"

PASCAL, *Préface pour un traité du vide*

Introduction de la première partie

Lorsque la photodissociation d'une molécule laisse l'un des fragments dans un état électronique à couche ouverte, plusieurs surfaces de potentiel sont alors nécessaires pour décrire les phénomènes et bien que la photoexcitation prépare la molécule dans un, voire plusieurs états électroniques donnés, au cours de la dissociation, le flux ou la population se redistribuent parmi les différentes surfaces de potentiel accessibles. C'est cette redistribution qui est responsable des populations observées après la photofragmentation de la molécule.

Nous nous sommes intéressés à la photodissociation de la molécule HBr qui laisse les fragments dans leur état électronique le plus bas [$\text{Br}(^2\text{P})\text{-H}(^2\text{S})$]. Dans ce travail, nous avons étudié la dépendance du rapport de branchement [$\sigma(^2\text{P}_{1/2})/\sigma(^2\text{P}_{3/2})$] en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Plusieurs valeurs expérimentales existent dans la littérature pour $\lambda=193\text{nm}$ et 243nm [S. Leone (Etats Unis), C. Wittig (Etats Unis), T. Kinugawa (Japon), U. Buck (Allemagne)] et indiquent que le rapport de branchement diminue lorsque la longueur d'onde augmente, mais à notre connaissance il n'existe qu'une seule étude théorique limitée à la longueur d'onde $\lambda=193\text{nm}$ et à une seule des deux parités (états notés *e* dans la notation spectroscopique conventionnelle) des états moléculaires mis en jeu. D'autre part, nous présentons la première comparaison entre l'évolution des flux quantiques dans les différentes voies dissociatives en fonction de la coordonnée spatiale *R* qui caractérise la distance entre les fragments et l'évolution temporelle des populations dans les mêmes voies dissociatives au cours de la fragmentation.

Dans une première étape [Chapitre I], nous avons déterminé par une méthode de calcul *ab-initio* [méthode CASSCF] les courbes de potentiel électroniques, les moments de transition et les éléments de couplage rotationnel et spin-orbite nécessaire en fonction de la distance internucléaire *R*.

La seconde étape [article 1 du Chapitre II] est consacrée au traitement théorique du processus dynamique de fragmentation. Nous y présentons les résultats des rapports de branchement en fonction de la longueur d'onde d'excitation, et la comparaison dans la base *localement adiabatique* d'une part, la densité de courant de probabilité associée à la fonction d'onde en fonction de la distance internucléaire c'est à dire encore la redistribution du flux quantique dans les états *totalelement adiabatiques* et d'autre part, les populations instantanées dans ces mêmes états déterminées dans une approche dépendante du temps et par un calcul semiclassique.

Nous avons été amenés, dans le traitement quantique dépendant du temps d'une part à développer un programme permettant de traiter la dissociation sur plusieurs surfaces couplées [voir article chapitre II] et d'autre part à résoudre un problème d'ordre méthodologique qui concerne la détermination de l'exponentielle d'une matrice 3×3

pleine. Nous avons développé une nouvelle méthode numériquement plus efficace que les méthodes disponibles jusqu'alors et qui consiste en une expression analytique de cette exponentielle Cette méthode est développée dans le deuxième article présenté au Chapitre.II

CHAPITRE I

Chapitre I

Etude *ab initio* de la molécule HBr: détermination des grandeurs pertinentes pour le problème de dynamique moléculaire

La première partie de cette thèse a été consacrée à la résolution d'un problème de dynamique concernant la photodissociation de la molécule HBr (voir chapitre II). On montrera au cours de ce chapitre que l'étude dynamique d'un processus tel que la photodissociation nécessite la connaissance "des surfaces de potentiel" de la molécule, dont dépendent les calculs de dynamique.

Nous avons donc entrepris la détermination de ces surfaces et de certaines grandeurs telles que les moments de transition et les couplages spin-orbite, au moyen des techniques de chimie quantique .

Pour une molécule diatomique telle que HBr, nous avons étendu les calculs depuis la "classique" méthode Hartree-Fock jusqu'à un calcul CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field) et ainsi tenu compte de la corrélation non dynamique. Nous avons également pris en compte une partie de la corrélation dynamique par un calcul perturbatif grâce à l'algorithme CIPSI.

Nous présentons maintenant la théorie générale des calculs *ab initio*, sans pour autant prétendre à une description exhaustive des diverses méthodes de la chimie quantique. Rappelons que le fait de n'introduire aucune donnée expérimentale dans les calculs, si ce n'est les masses des atomes, la charge de l'électron et les constantes universelles, est justement à l'origine de l'appellation *ab initio*.

I-A L'APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK

I-A-1 Le hamiltonien moléculaire

On considère une molécule constituée de N noyaux et n électrons (voir figure ci-dessous). Le hamiltonien H de ce système s'écrit:

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

avec, dans le système d'unités atomiques ($\hbar = 1, \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1, m_e = 1$)

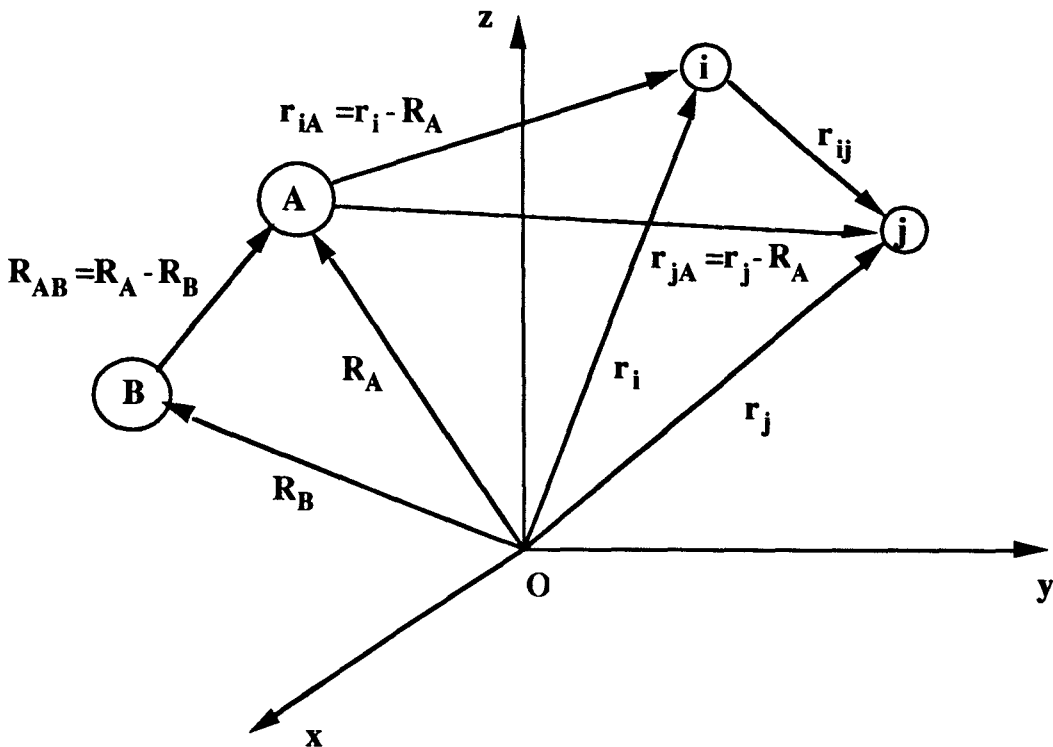
$$T_N = - \sum_{A=1}^N \frac{\Delta_A}{2 M_A} \quad \text{énergie cinétique des noyaux}$$

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

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

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

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



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

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

H étant indépendant du temps, on peut se limiter à l'équation stationnaire:

$$H \psi = E \psi \quad (\text{I. 3})$$

Notons que le Hamiltonien H, tel qu'il a été écrit précédemment, ne dépend que de la distance entre noyaux et électrons. H ne prend donc pas en compte les effets relativistes (termes de Darwin...), ni les effets liés au spin (interaction spin-orbite, spin-spin....). La résolution de l'équation (I. 3) est un problème à $N + n$ corps, impossible à résoudre exactement (sauf pour les atomes hydrogénoïdes). C'est pourquoi, on est amené à effectuer certaines approximations.

I-A-2 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer ¹, fondamentale en physique moléculaire, est fondée sur le principe relatif à la séparation des mouvements nucléaires et électroniques dans une molécule. Elle repose sur le fait que les masses des électrons et des noyaux ont des ordres de grandeur très différents: un électron est environ 1836 fois plus léger qu'un proton.

Ainsi, on considère, dans le cadre de cette approximation, que "la vitesse" des noyaux est très faible devant celle des électrons. Ceci signifie, classiquement, 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: on dit que 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 en supposant que ces derniers sont fixes.

Ceci nous amène à réécrire le hamiltonien moléculaire sous la forme:

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

avec:

$$H_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B < A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{I. 5})$$

Lorsque les états électroniques sont bien séparés (cf annexe A), on peut, compte tenu des considérations précédentes, exprimer la fonction d'onde ψ sous la forme:

$$\psi(r_i, R_A) = \phi_j^e(r_i, R_A) \chi_j^N(R_A) \quad (\text{I. 6})$$

où r_i symbolise l'ensemble des coordonnées électroniques et R_A représente les coordonnées nucléaires. En pratique, R_A agit comme un paramètre pour lequel on résoud le problème électronique. La base des fonctions électroniques qui diagonalise le Hamiltonien électronique H_e pour chaque configuration des noyaux (c'est à dire chaque valeur du paramètre R_A) est appelée base adiabatique. Ainsi, les fonctions d'onde électroniques pour l'état électronique j , vérifient:

$$H_e \phi_j^e(r_i, R_A) = E_j(R_A) \phi_j^e(r_i, R_A) \quad (\text{I. 7})$$

En insérant l'expression de ψ dans l'équation (I. 3) et compte tenu des expressions (I. 4) et (I. 7), on montre que les fonctions d'onde nucléaires $\chi_j^N(R_A)$ vérifient:

$$\left\{ T_N + \langle \phi_j^e | T_N | \phi_j^e \rangle + E_j(R_A) \right\} \chi_j^N(R_A) = E \chi_j^N(R_A) \quad (\text{I. 8})$$

Cette dernière équation est l'équation adiabatique du premier ordre. L'approximation de Born Oppenheimer consiste à négliger le terme $\langle \phi_j^e | T_N | \phi_j^e \rangle$.

L'équation de Schrödinger (I. 3) se décompose alors en deux équations:

$$H_e(r_i, R_A) \phi_j^e(r_i, R_A) = E_j(R_A) \phi_j^e(r_i, R_A) \quad (\text{I. 9})$$

$$\left\{ T_N + E_j(R_A) \right\} \chi_j^N(R_A) = E \chi_j^N(R_A) \quad (\text{I. 10})$$

Ce système d'équations fait apparaître une notion fondamentale en physique moléculaire, à savoir celle de surfaces ou courbes de potentiel. L'équation (I. 9) est l'équation fondamentale de la chimie quantique. Sa résolution aboutit, entre autres, aux surfaces de potentiel $E_j(R_A)$. L'équation (I. 10) traduit le mouvement des noyaux dans le potentiel E_j créé par les électrons. Cette équation est à la base de la dynamique

moléculaire. Nous expliciterons cette équation de manière plus détaillée aux chapitres II et III respectivement dans le cadre de l'étude dynamique de la photodissociation de HBr et de la collision réactive C + NO.

I-A-3 L'approximation des particules indépendantes

I-A-3 a) *Les équations de Hartree-Fock*

L'approximation de Hartree-Fock ^{2,3} consiste à remplacer le Hamiltonien électronique H_e , qui régit l'interaction entre les particules noyaux et électrons, par une somme d'opérateurs monoélectroniques indépendants.

En 1928, Hartree propose de construire un hamiltonien sous la forme:

$$H_0 = \sum_{i=1}^n H_i$$

où l'on associe à chaque électron i une fonction φ_i , solution de l'équation de Hartree monoélectronique correspondante, encore appelée spin orbitale. En effet, φ_i est le produit d'une fonction d'espace ψ_i par une fonction de spin.

Pour prendre en compte l'influence des autres électrons, le hamiltonien H_i contient un terme potentiel V_i représentant le champ électrostatique créé par les autres électrons $j \neq i$.

Dans ce modèle, la fonction d'onde électronique totale ϕ peut se mettre sous la forme d'un produit de spin orbitales φ_i :

$$\phi = \prod_{i=1}^n \varphi_i$$

Un grave défaut de ce modèle réside dans le fait que ϕ exprimée sous cette forme, ne tient pas compte du principe de Pauli ⁴ qui stipule que la fonction d'onde électronique ϕ doit être antisymétrique, puisque les électrons sont des fermions.

Une telle fonction peut s'obtenir sous la forme d'un déterminant de Slater normé ⁵:

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \varphi_1(n) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix}$$

encore noté: $\phi = |\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n|$

C'est Fock qui le premier, parvient à inclure le principe de Pauli dans le modèle de Hartree pour aboutir à ce qu'on appelle "l'approximation de Hartree-Fock".

On calcule l'énergie électronique de Hartree en déterminant l'élément de matrice:

$$E = \langle \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n | H_e | \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n \rangle$$

En écrivant la condition mathématique que les spin orbitales $\varphi_1 \dots \varphi_n$, correspondent à un extremum de E, on aboutit aux équations de Hartree-Fock:

$$F \varphi_k = e_k \varphi_k \quad (\text{I. 11})$$

où F est l'opérateur de Fock tel que:

$$F(k) = -\frac{\Delta_k}{2} - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{j=1}^n J_j(k) - K_j(k) \quad (\text{I. 12})$$

avec:

$$J_j(1) = \langle \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j(2) \rangle \quad (\text{I. 13})$$

J_j est l'opérateur de Coulomb

$$K_j(1) | \varphi_i(1) \rangle = \langle \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(2) \rangle | \varphi_j(1) \rangle \quad (\text{I. 14})$$

K_j est l'opérateur d'échange.

On définit les intégrales Coulombienne et d'échange par:

$$J_{ij} = \langle \varphi_i(1) | J_j(1) | \varphi_i(1) \rangle = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(1) \varphi_j(2) \rangle \quad (\text{I. 15})$$

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

Les valeurs propres e_k sont des énergies monoélectroniques reliées à l'énergie totale Hartree-Fock E^{HF} par la relation:

$$E^{\text{HF}} = \sum_{i=1}^n e_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j<i} J_{ij} - K_{ij} \quad (\text{I. 17})$$

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

Cette méthode est également une méthode variationnelle puisque l'opérateur de Fock est issu de la minimisation de $\langle \phi | H_e | \phi \rangle$.

I-A-3 b) Les équations de Roothaan

Les fonctions ϕ_i sont appelées "orbitales moléculaires" ⁶ et répondent à certains critères. Elles doivent 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 (méthode LCAO) χ_μ supposées connues.

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \chi_\mu \quad (\text{I. 18})$$

où M est la dimension de la base d'orbitales atomiques.

L'expression des équations de Hartree-Fock dans la base des orbitales atomiques donne les équations de Roothaan ⁷:

$$\sum_{\mu=1}^M F_{\mu\gamma} c_{\mu i} = e_i \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} S_{\mu\gamma} \quad (\text{I. 19})$$

avec:

$$F_{\mu\gamma} = \langle \chi_\mu | F | \chi_\gamma \rangle$$

$S_{\mu\gamma} = \langle \chi_\mu | \chi_\gamma \rangle$, S est la matrice de recouvrement des orbitales atomiques (OA).

En pratique, on cherche à optimiser par la méthode variationnelle les coefficients $c_{\mu i}$ de manière à minimiser l'énergie totale.

Après un calcul SCF-LCAO, on obtient M orbitales moléculaires (OM) dont seules les $\frac{n}{2}$ d'énergies les plus basses ont un sens physique et sont doublement occupées dans le cas d'un état à couche complète. Les autres sont dites "orbitales virtuelles".

I-B LES BASES D'ORBITALES ATOMIQUES

I-B-1 Orbitales de Slater (STO) et fonctions Gaussiennes

Historiquement, les premières bases d'OA étaient développées sur des fonctions de Slater (ou Slater Type Orbital, STO) ⁸. Ces bases de fonctions ont l'avantage de constituer une excellente approximation des orbitales atomiques de Hartree-Fock ⁹.

Malheureusement, ces fonctions ne permettent pas d'exprimer les intégrales biélectroniques, apparaissant dans la résolution des équations de Hartree-Fock, sous forme analytique, ce qui rend les calculs prohibitivement longs.

Les fonctions dites "gaussiennes" ¹⁰ ont, en revanche l'avantage de conserver leur caractère gaussien dans leurs produits. On montre en effet 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. Cette propriété permet d'accélérer considérablement le calcul des intégrales multicentriques.

Les fonctions gaussiennes ont pour expression analytique:

$$G(\lambda, m, \alpha) = \frac{2^{\lambda+2} (2\pi)^{-1/4} \alpha^{(2\lambda+3)/4}}{\sqrt{(2\lambda+3)!!}} r^{\lambda} \exp(-\alpha r^2) Y_{\lambda}^m(\vartheta, \varphi) \quad (\text{I. 20})$$

où $Y_{\lambda}^m(\vartheta, \varphi)$ est une harmonique sphérique avec λ et m pour nombres quantiques habituels, α est l'exposant de la gaussienne.

Ces fonctions ont par ailleurs deux inconvénients majeurs: d'une part, elles n'ont pas le comportement attendu en $r = 0$ (elles ne présentent pas, en effet, de point anguleux à l'origine) ni en $r = \infty$ (elles ne présentent pas de comportement exponentiel). Pour remédier à ce problème, il faut en général plusieurs gaussiennes pour reproduire une STO. On utilise donc, pour représenter les OA, une combinaison linéaire de gaussiennes appelées "contraction" et dont le développement reste figé lors du calcul SCF:

$$\text{STO} = \sum_{\lambda=1}^{n_c} d_{\lambda} G_{\lambda} \quad (\text{I. 21})$$

Il existe donc beaucoup de bases d'orbitales atomiques selon la manière d'optimiser les paramètres d_{λ} et G_{λ} , selon le nombre de contractions.

Citons par exemple la base double dzéta. Dans cette base, chaque orbitale atomique est représentée par deux orbitales de Slater, elles mêmes développées sur une somme de gaussiennes. Il existe également des bases triple, quadruple, voire quintuple dzéta.

I-B-2 Orbitales diffuses et de polarisation

Les orbitales diffuses sont obtenues en ajoutant une fonction gaussienne plus diffuse, c'est à dire d'exposant plus petit, à chaque orbitale atomique de valence. On a ainsi une meilleure description des états excités et des états ioniques.

D'autre part, pour calculer correctement certaines observables telles que les moments dipolaires et quadripolaires ou la polarisabilité de la molécule, il est nécessaire d'ajouter des fonctions gaussiennes de moment angulaire plus élevé que le maximum correspondant aux orbitales occupées de l'atome. Ceci permet de rendre compte de la déformation anisotrope du nuage électronique sous l'effet du champ extérieur ou intramoléculaire. L'orbitale ainsi construite est dite "orbitale de polarisation". Le coefficient α de l'orbitale de polarisation peut être obtenu en ajoutant une charge à grande distance de l'atome (ou la perturbation $V = -\vec{E} \cdot \vec{r}$) et en minimisant l'énergie, ce qui revient à maximiser la polarisabilité statique. Pratiquement, l'orbitale de polarisation décrit le fait que l'atome est polarisé par le champ créé par les atomes voisins.

I-B-3 Orbitales de corrélation

Dans certains cas, on ajoute dans la base atomique une orbitale, dite de "corrélation", de nombre λ plus élevé que celui des orbitales occupées au niveau atomique. Elle a pour rôle une meilleure description de la corrélation électronique, et c'est la raison pour laquelle on l'optimise au niveau de l'interaction de configurations.

I-C LES PSEUDOPOTENTIELS

I-C-1 Principe

Lorsque la molécule que l'on étudie contient des atomes lourds, le nombre d'électrons peut devenir très élevé et la résolution de l'équation de Schrödinger s'en trouve alourdie.

Par ailleurs, il est bien connu depuis le XIX^e siècle que les propriétés chimiques des atomes et des molécules proviennent des électrons les plus externes ou électrons de valence, les électrons les plus internes ou électrons de cœur étant peu impliqués.

Dans le but d'alléger les calculs, il est donc possible d'éviter le traitement explicite des n_c électrons de cœur, en les remplaçant par un potentiel effectif agissant sur les n_v électrons de valence. Un tel potentiel est appelé pseudopotentiel ou ECP (Effective Core Potential). Cette idée fut introduite pour la première fois en chimie quantique en 1959 par Phillips et

Kleinmann ¹¹ et s'est surtout développée à partir des années 70. Des ECP non empiriques (ne faisant pas intervenir de résultats expérimentaux) et couvrant l'ensemble de la table périodique ont été publiés par plusieurs équipes ^{12,13,14,15,16}.

Le but est de reproduire avec le maximum de précision les résultats des calculs tous électrons des propriétés des atomes (écarts énergétiques entre états, énergie des orbitales).

Les ECP servent alors à calculer les propriétés des molécules contenant ces atomes.

Soit H_a , le Hamiltonien électronique d'un atome. En séparant électrons de cœur et électrons de valence, il vient:

$$H_a = H_a^c + H_a^v \quad (I. 22)$$

où H_a^c représente la partie cœur et H_a^v la partie valence. On peut ainsi réécrire:

$$H_a^c = \sum_{i=1}^{n_c} \left(h(i) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n_c} \frac{1}{r_{ij}} \right) \quad (I. 23)$$

$$H_a^v = \sum_{i=n_c+1}^{n_v} \left(h(i) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n_c} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{j=n_c+1}^{n_c+n_v} \frac{1}{r_{ij}} \right) \quad (I. 24)$$

$$h(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \quad (I. 25)$$

Z étant le numéro atomique.

On définit le pseudo hamiltonien, dont les fonctions propres sont dites pseudoorbitales, par:

$$H_a^{PS} = -\sum_{i=1}^{n_v} \frac{\Delta_i}{2} - \sum_{i=1}^{n_v} \frac{Z_{\text{eff}}}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{n_v} \sum_{i < j}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} + W^{PS} \quad (I.26)$$

et

$$H_a^{PS} | \phi_i^{PS} \rangle = \epsilon_i | \phi_i^{PS} \rangle \quad (I. 27)$$

$Z_{\text{eff}} = Z - n_c$, est le numéro atomique effectif. W^{PS} est le pseudo potentiel représentant l'interaction électronique et l'interaction cœur valence. En pratique, nous avons utilisé les pseudopotentiels déterminés par Durand et Barthelat ¹⁶. Ceux-ci ont pris en compte les conditions suivantes pour déterminer les pseudopotentiels:

- 1• W^{PS} est hermitique

2• Les valeurs propres de H_a^{PS} sont identiques à celle de H_a (pour les électrons de valence)

3• Les pseudoorbitales de H_a^{PS} doivent être le plus proche possible des orbitales (de valence) de H_a .

La forme analytique de W^{PS} appliqué à l'électron i est:

$$W^{PS} = -\frac{Z_{\text{eff}}}{r_i} + \sum_{l=1}^{l_{\text{max}}} \sum_k C_k e^{-\alpha_l r_i^2} r_i^{n_k} P_l \quad (\text{I. 28})$$

P_l est l'opérateur projection du moment angulaire sur les harmoniques sphériques:

$$P_l = \sum_{m=-l}^{m=l} |Y_l^m\rangle \langle Y_l^m| \quad (\text{I. 29})$$

Les coefficients C_k , n_k et α_l ont été optimisés numériquement sur l'état fondamental de l'atome.

Remarquons que certains problèmes peuvent être soulevés en ce qui concerne l'utilisation des pseudopotentiels. Une première question (pour laquelle nous renvoyons le lecteur à la référence 17) concerne la partition cœur-valence de l'atome. En effet, jusqu'où peut-on pousser la région de cœur? Et quelles sont les erreurs encourues?

Par ailleurs, le pseudopotentiel atomique a été extrait d'un calcul tous électrons dans une base donnée. Le calcul moléculaire est effectué dans une base généralement différente. Il faut donc vérifier que la méthode des pseudopotentiels répond correctement aux extensions de base.

Enfin, on peut se demander s'il est possible, à l'aide d'une méthode de pseudopotentiel, de pousser le calcul au delà de l'étape Hartree-Fock et si oui, quelle est l'erreur commise par rapport à un calcul tous électrons.

Des tests, effectués sur des molécules halogénées ¹⁷, où des calculs avec pseudopotentiels ont été comparés à des calculs tous électrons permettent de répondre de manière optimiste aux questions posées. En effet, les effets d'extension de base sur les niveaux monoélectroniques, les distances d'équilibre et les constantes de force ont été correctement reproduits. Il en est de même (à certaines différences ¹⁷) des effets de corrélation sur les distances d'équilibre, les constantes de force et les énergies de dissociation.

I-C-2 Les pseudo-orbitales

Afin de pouvoir être utilisable dans les calculs moléculaires, il est bien sûr nécessaire que la pseudo-orbitale $|\phi_i^{PS}\rangle$ ressemble le plus possible à la vraie orbitale $|\phi_i\rangle$. En particulier, ces deux orbitales doivent être confondues dans la région de valence. Le choix est plus arbitraire pour la forme de l'orbitale dans la région du cœur qui est limitée par un rayon R_c . Il est possible de créer des pseudoorbitales qui possèdent des nœuds pour $r < R_c$ ¹⁸. Cependant, la plupart des auteurs préfèrent pour des raisons de facilité de calcul des fonctions monotones décroissant jusqu'à zéro lorsque r tend vers zéro. L'expression la plus usitée est une fonction polynomiale dont les coefficients sont déterminés par des conditions de continuité de $|\phi_i\rangle$ en $r=R_c$ ^{12,13,14,15,16,18,19}. Ainsi, $|\phi_i^{PS}\rangle$ a la forme générale suivante:

$$\begin{aligned}\phi_i^{PS} &= \sum_k C_k r^k & r \leq R_c \\ \phi_i^{PS} &= \phi_i & r > R_c.\end{aligned}\tag{I. 30}$$

La valeur de R_c n'est d'ailleurs pas non plus fixée de manière unique. Pour Durand et Barthelat ²⁰, R_c correspond au point d'intersection entre l'orbitale de cœur de la couche immédiatement en dessous et la vraie orbitale $|\phi_i\rangle$.

I-D L'INTERACTION DE CONFIGURATIONS

I-D-1 Le problème de la corrélation

Dans le cadre d'un calcul Hartree-Fock, pour lequel on utilise en pratique la méthode dite SCF-LCAO-MO, l'état fondamental d'un système de $n = 2p$ électrons est décrit par un seul déterminant de Slater $|\phi_0\rangle$ où chaque orbitale est occupée par deux électrons.

Cette approximation, bien que permettant dans beaucoup de cas d'obtenir des résultats conformes à l'expérience (par exemple la prédiction des géométries d'équilibre), aboutit parfois à des résultats quantitativement incorrects.

Ainsi, par exemple, F_2 n'est pas stable au niveau d'un calcul SCF.

On peut montrer que, lorsque l'on décrit un système moléculaire de deux électrons de spin différent par un seul déterminant de Slater $|\phi_0\rangle$ issu d'un calcul SCF, la probabilité de trouver ces deux électrons à un même endroit de l'espace, n'est pas nulle. 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: les mouvements des électrons ne sont plus corrélés par la répulsion électrostatique. Il y a un défaut de corrélation. 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} , $E_c = E - E^{HF}$.

Pour remédier à ce problème, on considère les autres configurations dont les occupations en électrons sont différentes de celle de $|\phi_0\rangle$. C'est le principe de l'interaction de configurations. La méthode d'interaction de configurations consiste en un développement de chaque état électronique sur l'ensemble des configurations possibles. Chaque état est ainsi multiconfigurationnel et représenté par des combinaisons linéaires de configurations dites, mono-, di-, tri- etc..., -excitées par rapport à la configuration fondamentale.

Pour une molécule de n électrons décrite dans une base de M orbitales moléculaires (ou atomiques), le nombre de déterminants différents correspondant à toutes les distributions possibles des électrons sur les M orbitales est C_{2M}^n . On aboutit ainsi très vite au traitement de systèmes gigantesques, impossibles à résoudre numériquement.

I-D-2 La corrélation non dynamique

L'énergie de corrélation peut être interprétée en termes de corrélation dynamique et non dynamique.

On montre dans le cas d'une liaison H_2 , par exemple, qu'un calcul Hartree-Fock affecte d'un poids égal les composantes ioniques (pour un système à deux électrons, une composante ionique est réalisée en affectant les deux électrons à la même OA) et les composantes neutres (où un électron est réparti sur atome), et ce, quelle que soit la distance internucléaire.

Ce défaut de corrélation (non dynamique) peut être corrigé par un calcul CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field) ^{21,22,23}.

Avant de procéder à un tel calcul, on construit les configurations possibles en répartissant les électrons de valence dans les orbitales liantes et antiliantes qui constituent "l'espace actif". On optimise la fonction d'onde développée sur ces configurations et on en déduit une base moléculaire $\{C_{ij}\}$ "meilleure" que celle obtenue d'un calcul SCF.

I-D-3 La corrélation dynamique

Elle est corrigée en permettant aux électrons d'occuper des orbitales spatialement différentes. Ceci signifie que les électrons s'écartent l'un de l'autre. Illustrons ceci sur l'exemple de l'atome d'Hélium dans son état fondamental $1s^2$. Le déterminant Hartree-Fock pour l'état fondamental est: $|1s \bar{1}s\rangle$. Après une interaction de configuration, on décrit l'état fondamental $1s^2$ de l'Hélium par la combinaison:

$$|1s \bar{1s}\rangle - \lambda^2 |1s' \bar{1s}\rangle = |1s + \lambda s' \bar{1s} - \lambda s\rangle$$

Chaque électron est placé dans une orbitale différente ($1s + \lambda s'$ et $1s - \lambda s'$): les électrons s'écartent l'un de l'autre. On corrige ainsi le défaut de corrélation radialement. De même, en ajoutant des configurations $2p^2$, on "enverrait" les électrons dans des directions différentes, c'est la corrélation angulaire.

I-D-4 L'algorithme CIPSI

Malheureusement, comme on l'a montré ci-dessus, le calcul prenant en compte l'énergie de corrélation dynamique aboutit à un système matriciel dont la taille est prohibitive, tant le nombre de déterminants est grand.

On tronque donc cette matrice en ne retenant que les déterminants les plus importants. Cette opération est réalisée par l'algorithme CIPSI (Configuration Interaction Perturbation through Selected Iteration) ²⁴.

On optimise l'énergie d'un état électronique $|\psi_m\rangle$ de la manière suivante:

- on sélectionne d'abord, sur la base de considérations physico-chimiques simples, les configurations $|k\rangle$ les plus importantes (moins de dix en général), c'est à dire sur lesquelles l'état $|\psi_m\rangle$ possède *a priori* ses plus grands coefficients. Le choix de ce petit espace S déterminera la qualité du calcul qui suivra.

- on diagonalise la matrice hamiltonienne construite sur ces configurations.

On trouve les résultats suivants:

$$|\psi_m\rangle = \sum_{k \in S} C_{mk} |k\rangle$$

$$E_m = \langle \psi_m | H_e | \psi_m \rangle$$

Tous les déterminants mono et diexcités par rapport aux déterminants de l'espace S seront traités par perturbation au premier ordre pour la fonction d'onde et au deuxième ordre pour l'énergie. Ces déterminants constituent l'espace perturbateur P.

Le hamiltonien de perturbation V^* est défini par: $V^* = H_e - H_0$, où H_0 s'écrit de manière générale:

$$H_0 = \sum_m E_m^0 |m\rangle \langle m| + \sum_{\substack{i \in S \\ i \in P}} E_i^0 |i\rangle \langle i| \quad (\text{I. 31})$$

H_0 est un hamiltonien d'ordre zéro qui se définit en fonction de différents types de partitions possibles. Dans le cadre de l'étude de la molécule HBr, nous avons adopté la partition Möller-Plesset barycentrique:

$$E_m^0 = \sum_{k \in S} C_{mk}^2 \langle k | F | k \rangle \quad (\text{I. 32})$$

$$E_i^0 = \langle i | F | i \rangle$$

L'espace S est appelé espace générateur puisqu'il permet de sélectionner tous les déterminants mono- et di- excités par rapport à $|\psi_m\rangle$ et qui satisfont au critère suivant:

$$C_i = \frac{|\langle i | V^* | \psi_m \rangle|}{E_m^0 - E_i^0} > \eta$$

η étant un seuil de sélection. Le déterminant $|i\rangle$ sera retenu si $C_i > \eta$ et sera inclus dans l'espace S pour l'itération suivante. Le processus de génération des déterminants permet d'augmenter la dimension de l'espace S en transférant des déterminants de l'espace P vers l'espace S. La diagonalisation de la nouvelle matrice hamiltonienne dans le nouvel espace S fournit un nouvel état $|\psi_m\rangle$ et une nouvelle énergie E_m . L'abaissement du seuil η permet d'améliorer à chaque itération la représentation de l'état étudié.

I-E L'INTERACTION SPIN-ORBITE

Le hamiltonien électronique tel qu'il a été défini précédemment ne permet pas de rendre compte des effets spin orbite responsables de la structure fine des différents états électroniques impliqués dans les transitions observées.

Dans le cas de l'atome de brome, seul responsable d'un couplage spin-orbite dans la molécule HBr, l'écart spin-orbite notable entre les deux composantes fines $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ a été mesuré à 3685 cm^{-1} ²⁵.

Nous avons ainsi calculé le hamiltonien spin-orbite dans la base des états du cas (a) de Hund (base $|\Lambda\Sigma\rangle$). La représentation matricielle du hamiltonien spin-orbite, c'est à dire les couplages spin-orbite, dans cette base, est très importante, comme on le verra au chapitre II, pour interpréter la dynamique du processus de photodissociation de HBr, dans la gamme de longueurs d'onde de pompe qui nous intéresse.

Avant d'explicitier les calculs qui ont été menés au cours de cette thèse, et qui tiennent compte des effets spin-orbite, il semble utile de rappeler certains éléments sur le couplage spin-orbite.

Lorsqu'on tient compte des effets relativistes, le hamiltonien moléculaire relativiste s'écrit:

$$H_{rel} = H_{SO} + H_{SS} + H_{SR} + H_{OR} \quad (I. 33)$$

H_{SO} est le hamiltonien spin-orbite, c'est le terme prépondérant, sa contribution est supérieure aux autres par plusieurs ordres de grandeur. C'est le seul terme que l'on considérera dans la suite du calcul. Le terme H_{SS} est le terme spin-spin et représente l'interaction entre deux spins; H_{SR} est le hamiltonien spin-rotation décrivant l'interaction entre le champ magnétique créé par la rotation des noyaux et le moment magnétique des électrons. Enfin H_{OR} est un terme orbite-rotation, représentant l'interaction entre le moment magnétique d'une orbite électronique et le champ magnétique créé par la rotation des noyaux.

L'effet du couplage spin-orbite n'est pas le même pour tous les atomes, il croît de manière considérable lorsque l'on descend le long d'une colonne de la classification des éléments.

I-E-1 Le couplage spin orbite atomique

Le couplage spin-orbite résulte de l'interaction du champ magnétique créé par le mouvement des électrons avec le spin de ces derniers. Le hamiltonien électronique s'écrit, en tenant compte de l'effet spin-orbite:

$$H_e = H_0 + W_e + W_{SO}$$

où

$$H^0 = - \sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} + \frac{Z}{r_i}$$

$$W_e = \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{est la répulsion électron électron}$$

$$W_{SO} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_i^n \left\{ \frac{Z}{r_i^3} \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i - \sum_{j \neq i}^n \left(\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \wedge \vec{p}_i \right) (\vec{s}_i + 2 \vec{s}_j) \right\} \quad (I. 34)$$

W_{SO} est l'interaction spin-orbite, α est la constante de structure fine.

Il existe deux cas limites correspondant à deux partitions du hamiltonien différentes.

I-E-1 a) *Le couplage LS*

Dans le cas d'un couplage LS, le terme $\langle W_{so} \rangle$ est très petit devant l'interaction électrostatique $\langle W_e \rangle$ et est traité de manière perturbative. C'est l'approximation de Russel-Saunders qui vaut en général pour des atomes légers dont la "vitesse" des électrons de cœur est faible, ce qui affaiblit d'autant plus l'interaction magnétique. On écrit alors le hamiltonien électronique sous la forme: $H_e = H' + W_{so}$, avec $H' = H^0 + W_e$. Les moments orbitaux \vec{l}_i de chacun des électrons sont fortement couplés entre eux. On peut donc définir deux résultantes qui sont deux constantes du mouvement.

D'une part, le moment cinétique orbital électronique résultant:

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i$$

D'autre part, la résultante de spin:

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^n \vec{s}_i$$

Le couplage spin-orbite est réalisé en couplant les moments angulaires:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

L'opérateur W_{so} va avoir pour effet de lever la dégénérescence des multiplets notés $|LS\rangle$ obtenus grâce au hamiltonien H' . Les sous-niveaux obtenus, notés $|LSJ\rangle$ admettent pour énergie:

$$E_{LSJ} = E_{LS} + \frac{1}{2} \xi_{LS} \{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\} \quad (I.35)$$

où $\xi_{LS} = \langle LS | W_{so} | LS \rangle$ est appelé paramètre spin orbite.

I-E-1 b) *Le couplage j-j ou couplage magnétique.*

Dans le cas du couplage j-j, la répulsion électrostatique est négligeable devant le terme spin-orbite. On réalise ainsi la partition suivante du hamiltonien électronique: $H_e = H' + W_e$, avec $H' = H^0 + W_{so}$. Le couplage j-j s'applique aux atomes lourds dont la vitesse des électrons de cœur est très grande. Ces derniers créent un champ magnétique

important qui entraîne une forte interaction entre le moment orbital \vec{l}_i et le spin \vec{s}_i de chacun des électrons.

On réalise donc le couplage pour chacun d'eux:

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$$

La résultante est alors définie comme suit:

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^n \vec{j}_i$$

Le déplacement énergétique des sous-niveaux est:

$$\Delta E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \chi_{ni, li} \left\{ j_i (j_i + 1) - l_i (l_i + 1) - \frac{3}{4} \right\} \quad (I.36)$$

La réalité ne correspond à aucune des deux limites évoquées ci-dessus, mais à une situation intermédiaire pour laquelle on ne peut négliger un type d'interaction devant l'autre.

I-E-2 Le couplage spin-orbite dans les molécules diatomiques

La forme de l'opérateur spin orbite pour les molécules diatomiques a été donnée par Breit ²⁶. C'est une extension aux molécules diatomiques de la solution de l'équation relativiste établie à l'origine pour un atome à deux électrons. L'expression de W_{so} pour une molécule diatomique AB est donnée par:

$$W_{so} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_i^n \left\{ \left[\frac{Z_A}{r_{iA}^3} \vec{l}_{iA} \cdot \vec{s}_{iA} + \frac{Z_B}{r_{iB}^3} \vec{l}_{iB} \cdot \vec{s}_{iB} \right] - \sum_{j \neq i} \left(\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \wedge \vec{p}_i \right) \cdot (\vec{s}_i + 2 \vec{s}_j) \right\} \quad (I.37)$$

où α est la constante de structure fine, Z_A et Z_B sont les charges nucléaires des noyaux A et B.

Le premier terme représente le couplage spin-orbite de chaque électron avec chacun des noyaux: c'est un opérateur monoélectronique. Le second terme représente une interaction spin-autre-orbite et est dû aux interactions interélectroniques: c'est un opérateur biélectronique.

De la même manière que pour les atomes, on peut distinguer deux types de couplage correspondant chacun à un cas limite.

I-E-2 a) *Le couplage $\Lambda\Sigma$*

On réalise la partition: $H_e = H' + W_{so}$, avec $H' = H^0 + W_e$.

Le couplage $\Lambda\Sigma$ correspond au cas où l'on peut négliger l'interaction spin-orbite $\langle W_{so} \rangle$ devant l'interaction électronique $\langle W_e \rangle$. Ce cas est bien adapté aux atomes légers. L'interaction magnétique étant faible, les moments électroniques orbitaux se couplent pour former une résultante \vec{L} dont la composante sur l'axe internucléaire est:

$$\vec{\Lambda} = \sum_{i=1}^n \vec{\lambda}_i$$

De même, les spins individuels se couplent entre eux:

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^n \vec{s}_i$$

Les résultantes \vec{L} et \vec{S} sont faiblement couplées et leur composante sur l'axe internucléaire est donnée par:

$$\Omega = | \Lambda + \Sigma |$$

Dans l'approximation $\Lambda\Sigma$, la position énergétique des états est :

$$E_{\Lambda\Sigma\Omega} = E_{\Lambda\Sigma} + A\Lambda\Sigma \quad (I.38)$$

A est le paramètre de spin-orbite.

I-E-2 b) *Le couplage $\omega-\omega$*

Comme dans le cas d'un couplage j-j pour les atomes, le couplage $\omega-\omega$ s'applique aux molécules composés d'atomes lourds pour lesquels l'interaction magnétique est très forte. Les moments orbital et de spin se couplent d'abord individuellement:

$$\vec{\omega}_i = \text{proj} (\vec{l}_i + \vec{s}_i)$$

Les $\vec{\omega}_i$ n'interagissent que très faiblement. On caractérise un état moléculaire par la projection sur l'axe internucléaire de la résultante:

$$\vec{\Omega} = \sum_{i=1}^n \vec{\omega}_i$$

Lorsque $\Omega=0, 1, \dots$, on parle d'état 0, d'état 1...

I-E-3 Spin-orbite et pseudo potentiel

Comme nous l'avons exposé plus haut, lorsque les atomes comportent un grand nombre d'électrons, on décrit les n_c électrons de cœur et le noyau au moyen d'un pseudopotentiel qui interagit avec les n_v électrons de la couche de valence. Or, les opérateurs spin-orbite décrits précédemment, sont des opérateurs "tous électrons". Il faut donc appliquer une méthode de calcul avec l'idée des pseudopotentiels. Elle consiste à trouver un opérateur qui agit uniquement sur les électrons de valence et qui reproduit cependant les propriétés de la région de cœur pour les atomes. La méthode que nous avons utilisée, permet à partir d'une fonction d'onde à couplage ($\Lambda\Sigma$) d'atteindre le couplage intermédiaire réel et donc d'obtenir des résultats tout à fait satisfaisants pour le système comprenant des atomes lourds ²⁷.

La détermination des paramètres de l'opérateur spin-orbite doit satisfaire les conditions suivantes:

1• reproduire au mieux les écarts énergétiques existant entre les divers niveaux de structure fine des atomes

2• assurer une polarisation différentielle pour les fonctions d'onde lors de la levée de dégénérescence.

Le pseudopotentiel de spin orbite se développe sous la forme non locale, de la manière suivante:

$$W^{so} = \sum_{l,j} W_{lj} \quad j = l \pm \frac{1}{2} \quad (I.39)$$

avec

$$W_{lj} = \sum_{n, n'} C_{nn'} \sum_{m=-j}^{m=+j} |nljm\rangle \langle nljm|$$

$$|nljm\rangle = R_n^l(r) |ljm\rangle$$

La fonction R_n^l s'exprime à l'aide d'une fonction gaussienne:

$$R_n^l(r) = r^l e^{-\alpha_n r^2}$$

et $|l_j m\rangle$, appelé "spineur de Pauli", avec des combinaisons de deux harmoniques sphériques ²⁸:

$$j = 1 + \frac{1}{2} : |l_j m\rangle = \left(\frac{j+m}{2l+1}\right)^{1/2} Y_{l, m - \frac{1}{2}} |\alpha\rangle + \left(\frac{j-m}{2l+1}\right)^{1/2} Y_{l, m + \frac{1}{2}} |\beta\rangle \quad (\text{I.40})$$

$$j = 1 - \frac{1}{2} : |l_j m\rangle = \left(\frac{j-m+1}{2l+1}\right)^{1/2} Y_{l, m - \frac{1}{2}} |\alpha\rangle + \left(\frac{j+m+1}{2l+1}\right)^{1/2} Y_{l, m + \frac{1}{2}} |\beta\rangle$$

I-F LA MOLECULE HBr

La première partie de cette thèse a été consacrée à la détermination des surfaces de potentiel électronique, des couplages spin-orbite et des moments de transition de la molécule HBr.

Ces grandeurs ont été calculées dans le but de simuler le processus dynamique de photodissociation de cette molécule. Dans ce chapitre, il ne sera donc pas présenté une étude exhaustive de cette molécule, mais simplement des résultats pertinents pour le problème de dynamique qui sera explicité au chapitre II.

I-F-1 Les bases d'OA

I-F-1 a) *Le brome*

L'atome de brome comporte 35 électrons. 28 électrons de cœur ont été décrits par un pseudopotentiel dont les coefficients ont été optimisés par Barthelat ¹⁶.

La configuration électronique de l'atome de brome peut ainsi s'écrire: [28 électrons de cœur] $4s^2 4p^5$. Les 7 électrons de la couche de valence ont été décrits par la base d'orbitales atomiques constituée de la manière suivante:

- 5 gaussiennes primitives contractées en 3 gaussiennes pour représenter l'orbitale atomique s.

- 5 gaussiennes primitives contractées en 3 gaussiennes pour représenter l'orbitale atomique p.

Les exposants de ces cinq gaussiennes s et p ont été optimisés lors d'un calcul SCF sur l'état fondamental de l'atome (pour la configuration $4s^2 4p^5$ (2P)).

- Une gaussienne primitive pour représenter le niveau excité 5s (optimisée par un calcul SCF sur l'atome pour la configuration $4s^2 4p^4 5s$ (2D)).

- Une gaussienne primitive pour représenter le niveau excité 5p (optimisée par un calcul d'interaction de configuration sur l'atome).

- Une orbitale d de corrélation.

- Une orbitale d de polarisation.

- Une orbitale d de Rydberg.

Soit la base (6s/6p/3d) / [4s/4p/3d] (cf tableau (I. I)).

I-F-1 b) *L'hydrogène*

L'atome d'hydrogène est décrit par la base d'orbitales atomiques (5s/1p) / [3s/1p].

Ainsi, la molécule HBr sera décrite par un pseudopotentiel et par un ensemble de 40 orbitales moléculaires.

I-F-2 Le calcul CASSCF

A l'aide du programme HONDO8, on effectue un premier calcul par la méthode SCF-LCAO-MO. Les 40 orbitales moléculaires issues de ce calcul ont permis de définir l'espace actif nécessaire pour appliquer la méthode CASSCF et ainsi, prendre en compte la corrélation non dynamique.

L'espace actif choisi est l'espace de valence constitué par cinq orbitales moléculaires. En effet, la configuration électronique de la molécule HBr est donnée par: $(\sigma_s)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\sigma_z)^2 (\sigma_z^*)^0$, où σ_z^* représente une orbitale moléculaire antiliante.

Le programme HONDO8 permet d'obtenir par cette méthode un jeu d'orbitales moléculaires et une valeur de l'énergie du fondamental "meilleurs" dans la mesure où ces grandeurs sont issues d'un calcul d'interaction de configuration qui est une IC totale dans l'espace de valence.

I-F-3 Le calcul des états excités

Le calcul des états excités est réalisé à l'aide de l'algorithme CIPSI mentionné précédemment.

Le calcul définitif a été fait avec 4000 déterminants pour l'espace S de symétrie A_1 (représentant dans le groupe de symétrie C_{2v} les états de type Σ^+), et 4500 déterminants pour les états de symétrie B_1 ou B_2 (états moléculaires Π).

On peut d'ores et déjà présenter les résultats obtenus en ce qui concerne certaines grandeurs spectroscopiques pour l'état fondamental, comme la distance d'équilibre r_e , la profondeur du puits D_e ,... et les confronter aux résultats expérimentaux.

| | r_e | D_e | ω_e | $\omega_e x_e$ |
|-------------|---------|---------|-----------------------|-----------------------|
| Calculs | 1.432 Å | 3.60 eV | 2592 cm ⁻¹ | 54.5 cm ⁻¹ |
| Expériences | 1.414 Å | 3.76 eV | 2648 cm ⁻¹ | 45.3 cm ⁻¹ |

Le bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées permet de conclure que la base atomique choisie est bien adaptée pour représenter le niveau fondamental de la molécule.

On remarque néanmoins que la grandeur r_e calculée est plus grande que la valeur expérimentale, ceci est typique d'un calcul avec pseudopotentiel.

I-F-4 Les moments de transition

L'interaction des molécules avec le champ électromagnétique conduit à l'apparition de transitions entre leurs niveaux d'énergie. Nous nous intéressons ici aux transitions entre états électroniques, induites par le moment dipolaire électrique \vec{M} , ce qui inclut la majorité des transitions observées.

Le moment dipolaire électrique d'une molécule diatomique AB s'écrit:

$$\vec{M} = - \sum_{i=1}^n e \vec{r}_{ic} + Z_A e \vec{R}_{AC} + Z_B e \vec{R}_{BC} \quad (\text{I.41})$$

$$\vec{M} = \vec{M}_{\text{électronique}} + \vec{M}_{\text{nucléaire}}$$

En général, on prend pour origine C, le centre de masse de la molécule. Ainsi, \vec{r}_{ic} est la position du ième électron, \vec{R}_{AC} la position du noyau A, \vec{R}_{BC} celle du noyau B, e est la charge de l'électron.

Une transition radiative entre un état électronique initial $|i\rangle$ et un état électronique final $|f\rangle$ sera conditionnée par la valeur de l'élément de matrice: $\langle i | \vec{M} | f \rangle$.

Si la lumière émise ou absorbée est polarisée rectilignement suivant l'axe z, l'intensité sera proportionnelle à $|\langle f | M_z | i \rangle|^2 = \left| \langle f | - \sum_{i=1}^n e \vec{r}_{ic} | i \rangle \right|^2$ si f est différent de i, puisque la partie nucléaire de \vec{M} ne dépend pas des coordonnées électroniques.

En revanche, si la lumière est polarisée circulairement, l'intensité sera proportionnelle à $|\langle f | M_{\text{ex}} \pm i M_{\text{ey}} | i \rangle|^2$.

Indiquons par ailleurs, pour mémoire, les règles de sélection pour les transitions dipolaires électroniques. Une transition dipolaire électronique entre un état initial $|\Lambda_i S_i \Sigma_i\rangle$ et un état final $|\Lambda_f S_f \Sigma_f\rangle$, peut se produire si:

$$\Delta\Lambda = \Lambda_f - \Lambda_i = 0, 1, -1$$

$$\Delta\Omega = \Omega_f - \Omega_i = 0, 1, -1$$

$$\Delta S = \Delta\Sigma = 0$$

I-F-5 L'opérateur spin-orbite

Les opérateurs W_{lj} (I. 39) pour les niveaux s et p du brome ont pour expression dans une représentation semi-locale:

$$W_s = e^{-\alpha_s r^2} \left\{ \left| l=0 j=\frac{1}{2} m=\frac{1}{2} \right\rangle \left\langle l=0 j=\frac{1}{2} m=\frac{1}{2} \right| + \left| l=0 j=\frac{1}{2} m=-\frac{1}{2} \right\rangle \left\langle l=0 j=\frac{1}{2} m=-\frac{1}{2} \right| \right\}$$

et

$$W_p = e^{-\alpha_p r^2} \sum_m |l j m\rangle \langle l j m|$$

avec

$$\alpha_s = 1.2135367 \quad \text{et } n_s = 0$$

$$\alpha_p = 0.1076439 \quad \text{et } n_p = 0$$

Cet opérateur permet d'obtenir un écart spin-orbite, à l'asymptote, de 3700 cm^{-1} et représente donc correctement l'interaction spin-orbite (l'écart mesuré expérimentalement est 3685 cm^{-1}).

I-F-6 Résultats des calculs

Nous présentons maintenant un certain nombre de résultats obtenus par les méthodes *ab initio* décrites précédemment. Les figures (I. A), (I. B), (I. C) et (I. D) représentent les premiers états moléculaires que nous avons pu calculer, et ce, en couplage $|\Lambda S \Sigma\rangle$ (états du cas (a) de Hund). Sur chaque figure, se trouve l'état fondamental de la molécule HBr, qui est un état $1\Sigma^+$, puisque HBr est une molécule à couches fermées.

Sur les figures (I. A), (I. B) et (I. C), on peut remarquer que les états de Rydberg $1\Sigma^+$, $3\Sigma^+$, 1Π , 3Π , 1Δ et 3Δ corrélerent vers des limites atomiques comprises en énergie entre 74387.6 cm^{-1} et 78115 cm^{-1} par rapport au niveau fondamental (état atomique $2S + 2P$). Expérimentalement ²⁵, ces valeurs en énergie correspondent aux limites $2S + 2P$ (66544.4 cm^{-1} , cette valeur comme les suivantes ayant été obtenue par "la règle des barycentres"), $2S + 4P^0$ (73740.2 cm^{-1}), $2S + 4D^0$ (74839.3 cm^{-1}), $2S + 2S$ (74673.9 cm^{-1}), $2S + 2D$ (76088.8 cm^{-1}), $2S + 2D^0$ (77750.6 cm^{-1}), $2S + 4S^0$ (77441.9 cm^{-1}), $2S + 2P^0$ (77839 cm^{-1}) et $2S + 2S^0$ (78633.3 cm^{-1}). On peut montrer que ces configurations atomiques sont effectivement des limites asymptotiques des états moléculaires calculés et présentés sur les figures (I. A), (I. B) et (I. C).

Les figures (I.D), (I. E), (I. F), (I. G) et (I. H) rassemblent toutes les "données", issues de la chimie quantique, nécessaires pour les calculs de dynamique ultérieurs.

En particulier, les figures (I. D) et (I. E) représentent les états dissociatifs que l'on prendra en compte pour étudier le processus de photodissociation de HBr, respectivement sans spin-orbite (états du cas (a) de Hund) et avec spin-orbite (base totalement adiabatique). Les figures (I. F) et (I. G) décrivent les couplages spin-orbite dans la base des états du cas (a) de Hund.

Sur la figure (I. D), autour de $R = 2.5 \text{ ua}$, on peut remarquer la présence d'un croisement évité entre l'état de valence $3\Sigma^+$ et un état de Rydberg, non représenté sur cette figure. Ce croisement évité se retrouve également sur les courbes adiabatiques de la figure (I. E) et est dû à un changement de configurations électroniques autour de la géométrie $R = 2.5 \text{ ua}$. Signalons, par ailleurs, que les courbes diabatiques, tout comme les courbes adiabatiques des figures (I. D) et (I. E) ont été obtenues après un calcul d'interactions de configurations sur un espace S comprenant environ 800 déterminants et non 4000 comme pour les potentiels des figures (I. A) à (I. C).

Les figures (I. F) et (I. G) représentent les couplages spin-orbite que l'on a inclus pour obtenir les courbes adiabatiques (I. E). On peut remarquer que autour de $R = 2.5 \text{ ua}$, le croisement évité mentionné précédemment se traduit ici par une rupture de pente sur les couplages faisant intervenir les composantes spin-orbite de l'état $3\Sigma^+$.

Enfin, la figure (I. H) représente les moments de transition pertinents pour le problème de dynamique, c'est à dire, compte tenu des règles de sélection, entre l'état fondamental et l'état 1Π .

On peut noter une variation brutale du moment de transition dans la région de Franck-Condon, ce qui remet en question, dans ce cas, l'approximation du même nom, qui consiste à considérer que le moment de transition ne varie pas ou très peu dans cette zone.

| Atome | Exposants | Coefficients de contraction | |
|-------|-----------|-----------------------------|------------|
| | | non normalisés | normalisés |
| Br s | 4.726934 | 0.907688 | 0.100918 |
| | 2.051367 | -2.255944 | -0.469097 |
| | 0.654922 | 0.368015 | 0.180173 |
| | 0.335143 | 0.313930 | 1.000000 |
| | 0.136385 | 0.159950 | 1.000000 |
| | 0.024000 | 0.043458 | 1.000000 |
| Br p | 6.306944 | 0.730143 | 0.010971 |
| | 2.274090 | -2.307079 | -0.124070 |
| | 0.697955 | 1.169942 | 0.275419 |
| | 0.292937 | 0.307191 | 1.000000 |
| | 0.106992 | 0.087223 | 1.000000 |
| | 0.038900 | 0.024625 | 1.000000 |
| Br d | 0.445000 | 0.399061 | 1.000000 |
| | 0.094000 | 0.026265 | 1.000000 |
| | 0.015000 | 0.001058 | 1.000000 |
| H s | 33.640000 | 0.222601 | 0.025374 |
| | 5.058000 | 0.455952 | 0.189684 |
| | 1.147000 | 0.673739 | 0.852933 |
| | 0.321100 | 0.304012 | 1.000000 |
| | 0.101300 | 0.127973 | 1.000000 |
| H p | 1.00000 | 1.425411 | 1.000000 |

Tableau (I. I): base atomique gaussienne pour Br et H

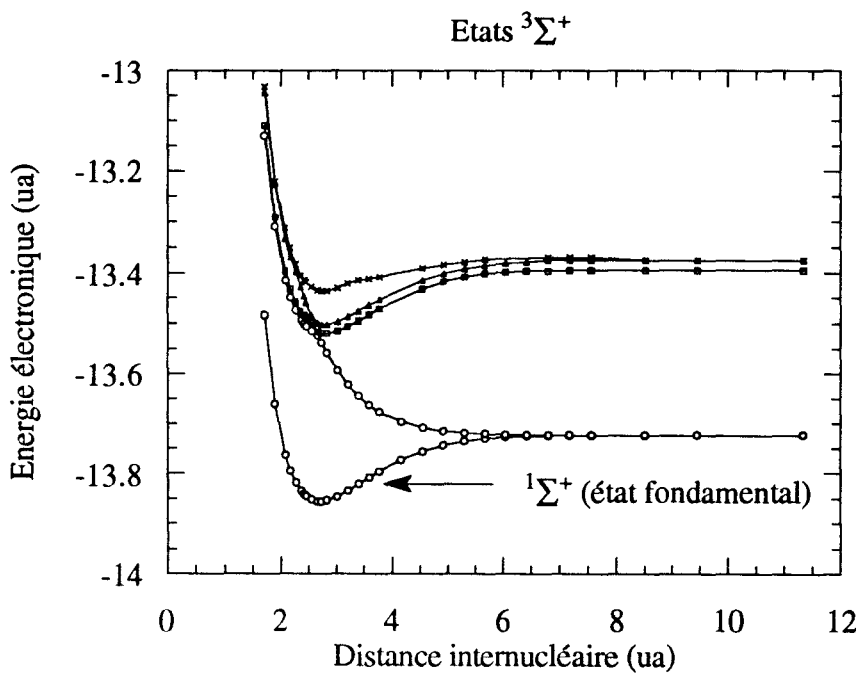
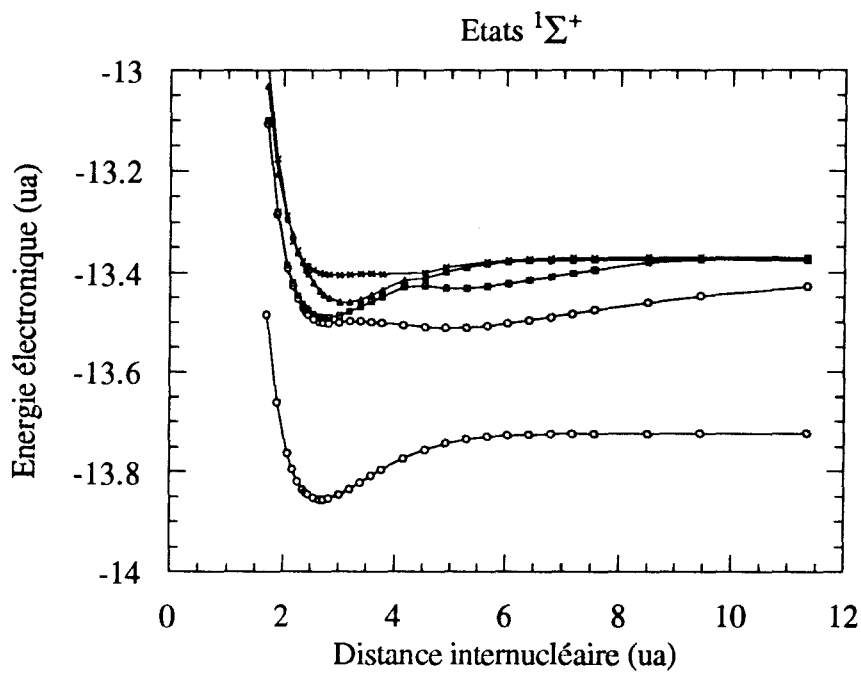


Figure (I, A): Les états Σ^+

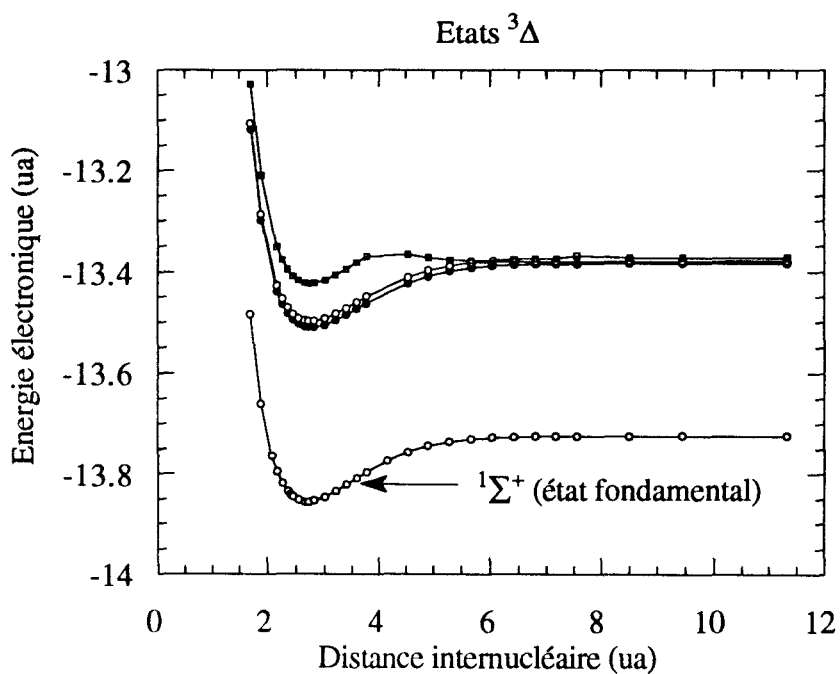
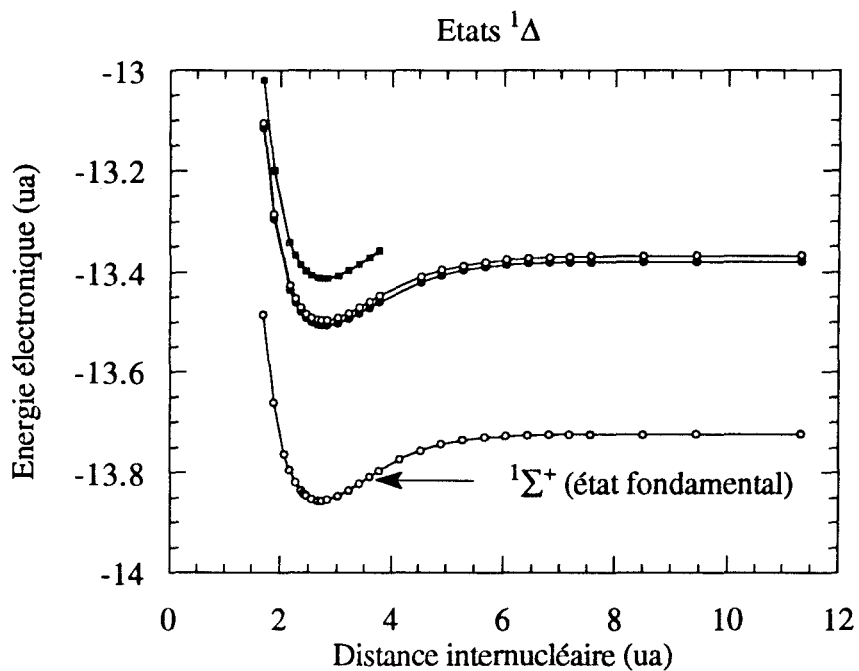


Figure (I. B): Les états Δ

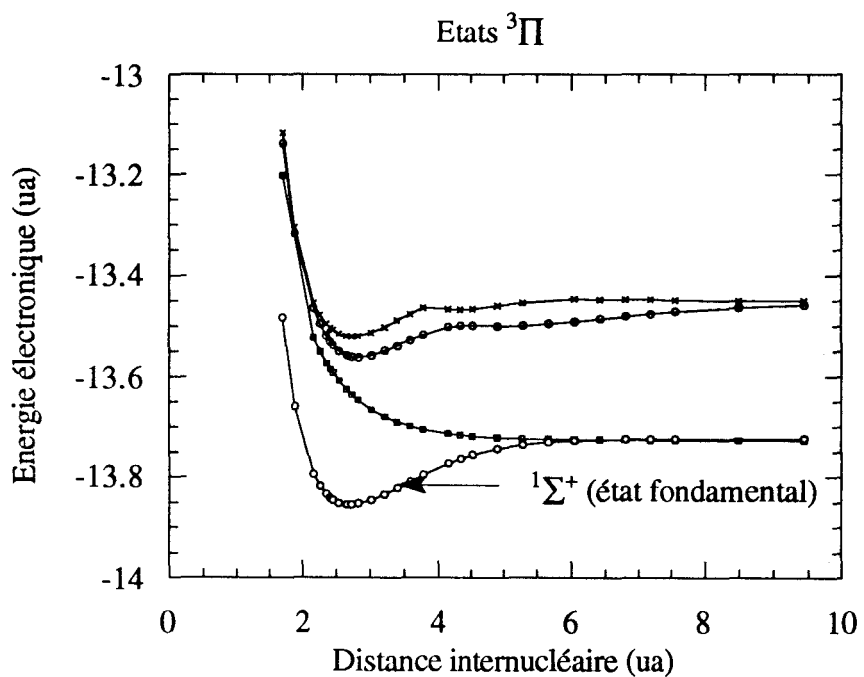
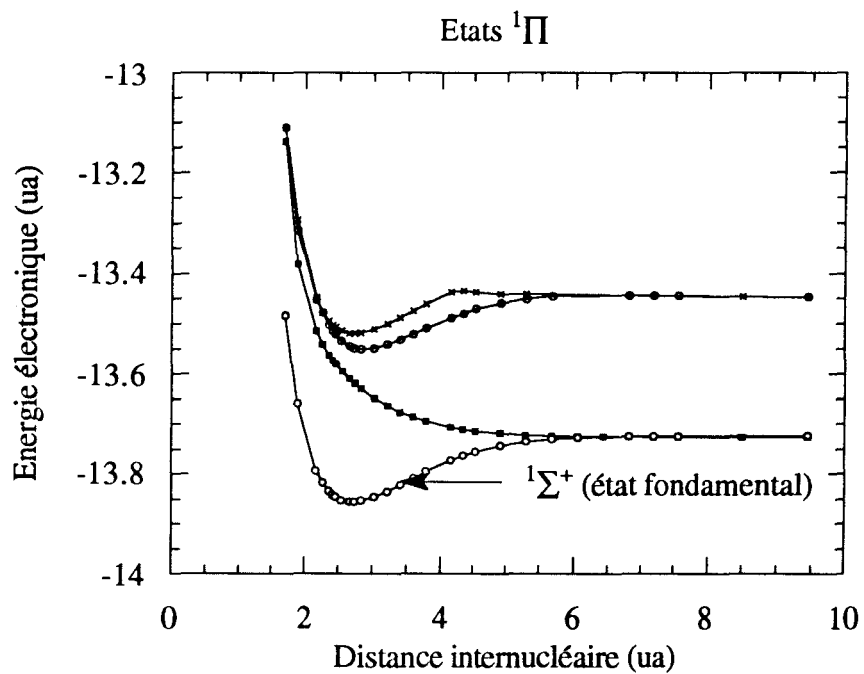


Figure (I. C): Les états Π

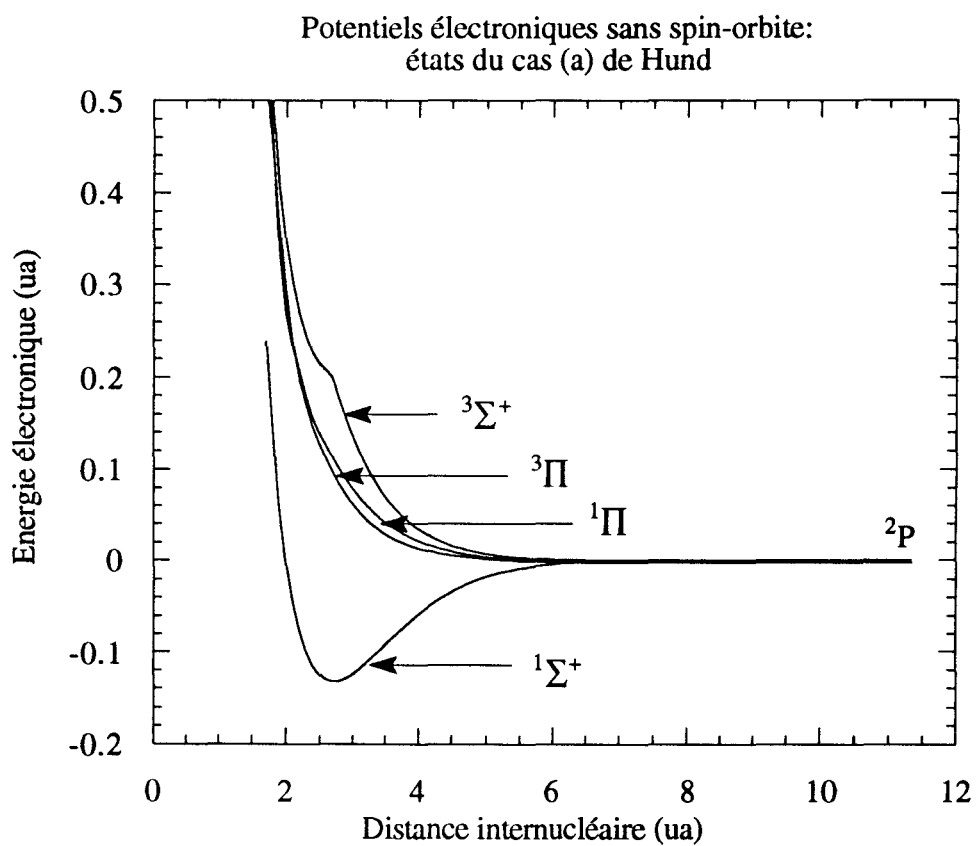


Figure (I. D): Les surfaces d'énergie potentielle électronique diabatiques

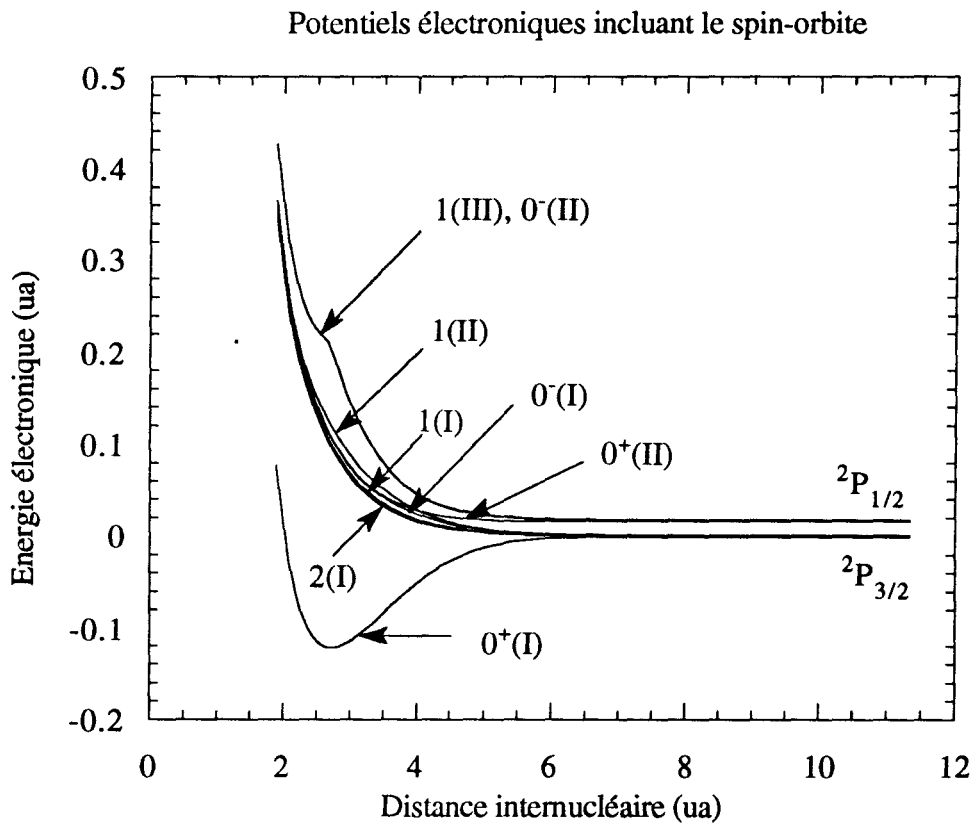


Figure (I. E): Les surfaces d'énergie potentielle électronique adiabatiques

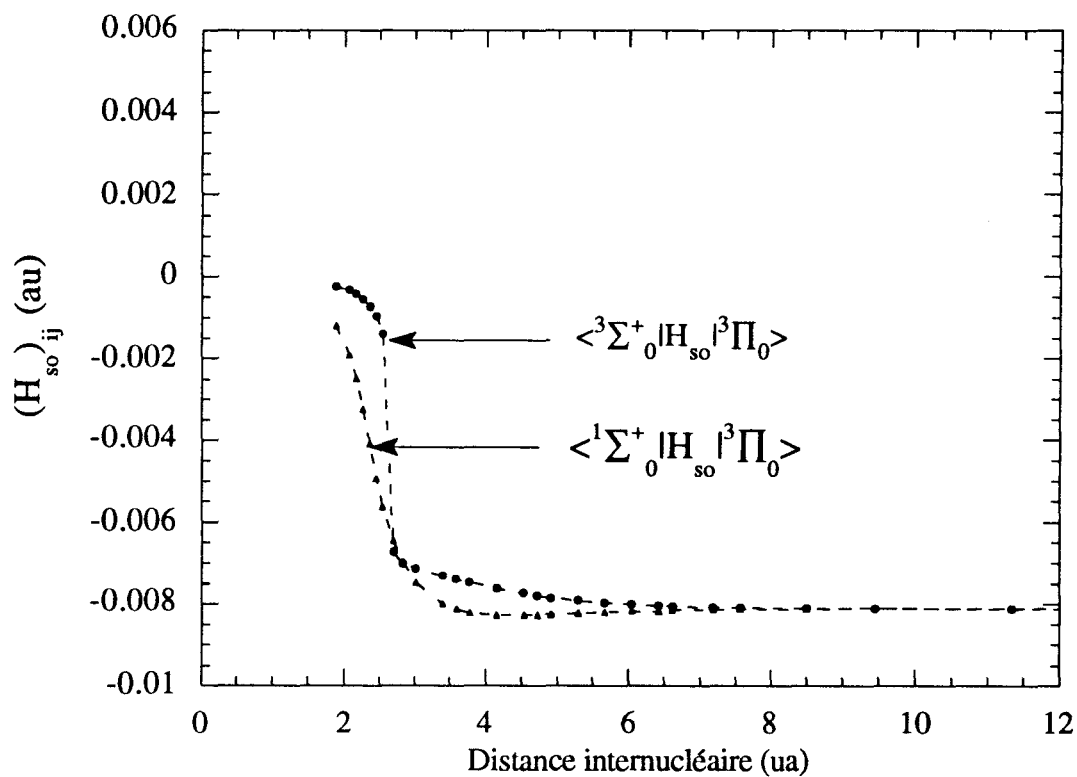


Figure (I. E): Couplages spin-orbite entre les états diabatiques (figure (I- D)) pour $\Omega=0$

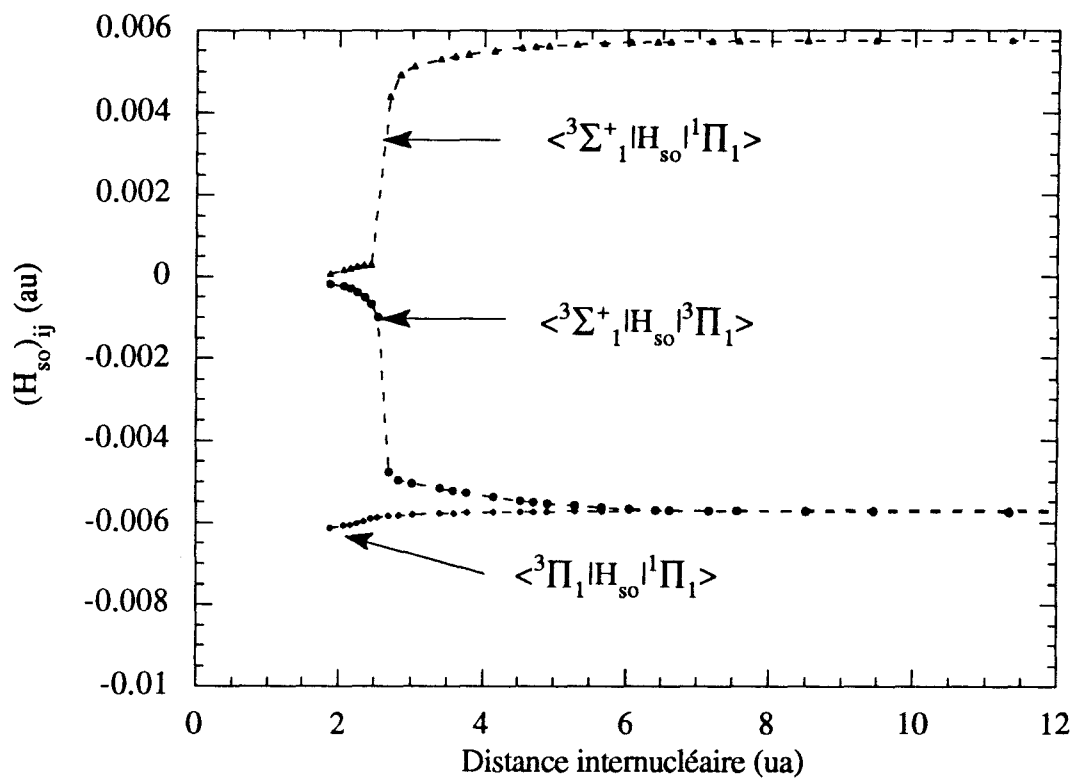


Figure (I. G): Couplages spin-orbite entre les états diabatiques (figure (I- D)) pour $\Omega=1$

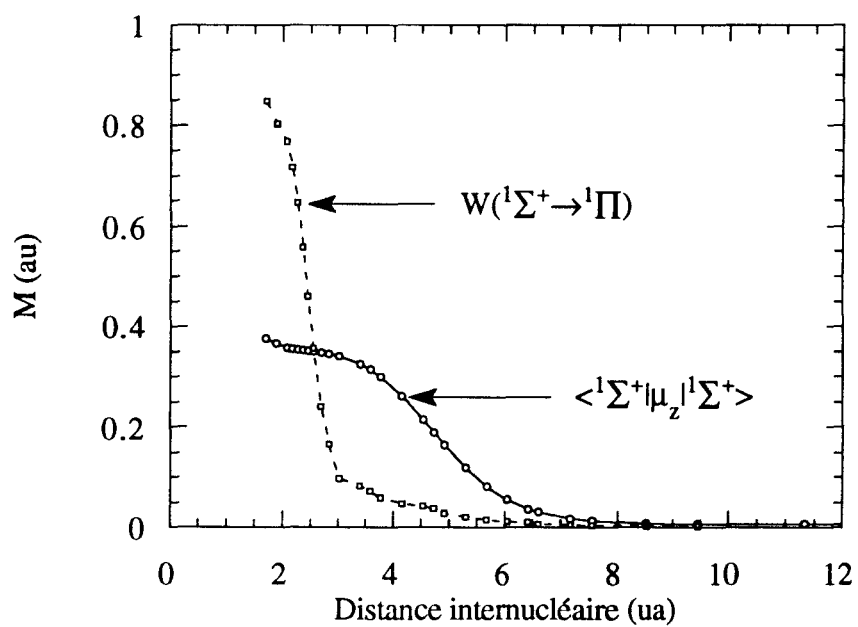


Figure (I. H): Les moments de transition entre états diabatiques

REFERENCES

Références du chapitre I

- 1 M. Born et J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, 84, 457 (1927).
- 2 D. R. Hartree, *Proc. Camb. Philos. Soc*, 24, 89, 111 et 426 (1928).
- 3 V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930).
- 4 W. Pauli, *Z. Physik* 31, 765 (1925).
- 5 J. C. Slater, *Rev. Mod. Phys.*, 3, 210 (1930).
- 6 R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, 41, 49 (1932).
- 7 C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 69 (1951); 32, 179 (1960).
- 8 J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 36, 57 (1930); 42, 33 (1930).
- 9 Clementi et Roetti, *Atom. Data Nucl. Data tables* 14, 177 (1974).
- 10 S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. London*, A200, 542 (1950).
- 11 J. C. Phillips et L. Kleinmann, *Phys. Rev.*, 116, 287 (1959).
- 12 W. J. Stevens, H. Basch et M. Krauss, *J. Chem. Phys.*, 81, 6026 (1984).
- 13 L. F. Pacios et P. A. Christansen, *J. Chem. Phys.*, 82, 2664 (1985); M. M. Hurley, L. F. Pacios, P. A. Christansen, R. B. Ross et W. C. Ermler, *J. Chem. Phys.*, 84, 6840 (1984); L. A. Lajohn, P. A. Christansen, R. B. Ross, T. Atashroo, W. C. Ermler, 87, 2812 (1987); R. B. Ross, J. M. Powers, T. Atashroo, W. C. Ermler, L. A. Lajohn et P. A. Christansen, *J. Chem. Phys.*, 93, 6654 (1990).
- 14 P. J. Hay et W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 82, 270 (1985); W. R. Wadt et P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, 82, 285 (1985).
- 15 M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll et H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, 86, 53 (1987); P. Fuentealba, O. Reyes, H. Stoll et H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, 87, 5338 (1987); M. Kraupp, P. von R. Schleyer, H. Stoll et H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, 94, 1360 (1991).

- 16 J. C. Barthelat, P. Durand et A. Serafini, *Mol. Phys.*, 33, 159 (1977); C. Teichtel, J. C. Barthelat et P. Durand, *Mol. Phys.*, 36, 1341 (1978); Y. Bouteiller, C. Mijoule, M. Nizam, J. C. Barthelat, J. P. Daudey, M. Pelissier et B. Silvi, *Mol. Phys.*, 65, 295 (1988).
- 17 C. Teichtel, thèse d'état, Toulouse (1983).
- 18 V. Bonifacio et S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, 60, 2779 (1974); 62, 1507 (1975); 64, 956 (1979).
- 19 P. A. Christansen, Y. S. Lee et K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 71, 4445 (1979).
- 20 P. Durand et J. C. Barthelat, *Theoret. Chim. Acta*, 38, 283 (1975).
- 21 I. Shavitt, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, S11, 131 (1977); S12, 5 (1978).
- 22 E. R. Davidson, *J. Comp. Phys.*, 73, 2342 (1980).
- 23 B. O. Roos, P. R. Taylor et P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.*, 48, 157 (1980).
- 24 B. Huron, J-P. Malrieu et P. Rancurel, *J. Chem. Phys.*, 58, 5745 (1973).
- 25 C. E. Moore, "*Atomic Energy Levels*", Washington D. C (1971).
- 26 G. Breit, *Phys. Rev.*, 34, 553, (1929); 39, 616 (1932).
- 27 C. Teichtel, "*Apports méthodologiques pour le traitement quantique de molécules contenant des atomes lourds*", U. P. S. (1983).
- 28 C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloé, "*Mécanique Quantique*", Paris (1973), vol 1&2.

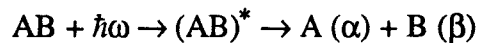
CHAPITRE II

Chapitre II

Etude de la photodissociation de HBr par la méthode quantique dépendante du temps

II-A INTRODUCTION

Les phénomènes de photodissociation interviennent dans de nombreux processus physico-chimiques. Par exemple, ils permettent d'expliquer des chaînes de réaction déterminantes pour la chimie de l'atmosphère et sont à l'origine de nombreux lasers chimiques. Considérons la dissociation de la molécule AB où A et B sont soit des atomes, soit des molécules. On écrira schématiquement le bilan du processus de photodissociation de la molécule AB sous la forme:



où $\hbar\omega$ est l'énergie du photon absorbé de pulsation ω , $(AB)^*$ est le complexe excité après absorption du photon, juste avant la dissociation et α et β représentent les états quantiques internes des produits A et B de la fragmentation.

Notons que le processus de photodissociation comporte deux étapes: (i) la molécule absorbe un photon et atteint un niveau excité, (ii) une partie de l'énergie électromagnétique est ensuite convertie en énergie interne et induit une dissociation du complexe excité.

Il existe essentiellement deux types de processus de photodissociation.

II-A-1 Les processus directs

La molécule initialement dans un état lié d'énergie E_i est excitée et atteint un état non lié d'énergie $E_f = E_i + \hbar\omega$. Dans ce cas, le complexe intermédiaire $(AB)^*$ a une durée de vie très courte: en général de dix à quelques dizaines de femtosecondes ¹. La figure (II. A) donne une représentation schématique de ce type de processus.

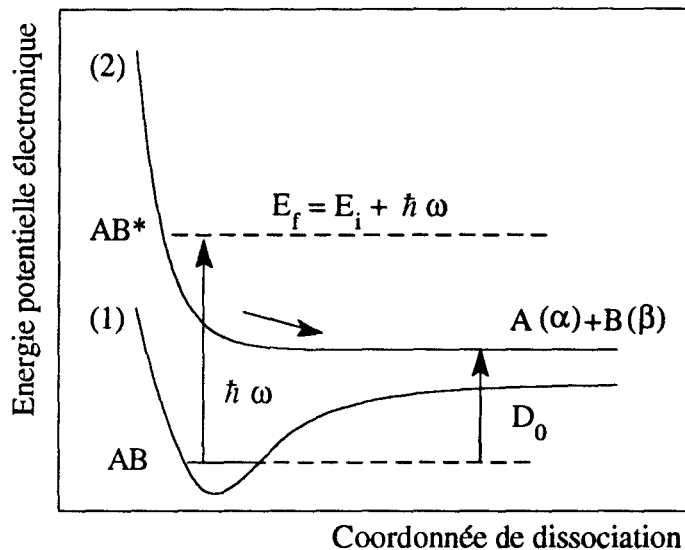


Figure (II-A): les processus directs

La courbe (1) représente l'état électronique fondamental de la molécule, la courbe (2) représente un état dissociatif sur lequel la molécule est excitée après absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega$.

Dans le type de processus décrit précédemment, une partie de l'énergie du photon est utilisée pour la fragmentation de la molécule, le reste est répartie en énergie translationnelle et sur les autres degrés de liberté internes des fragments. Ceci se traduit par l'équation bilan:

$$E_{\text{photon}} - D_0 = E_{\text{translation}} + E_{\text{interne}}$$

II-A-2 Les processus indirects

Au cours d'un processus de photodissociation indirect, la molécule initialement dans un état lié est excitée dans un état lié ou quasi-lié couplé (par couplage électronique, spin-orbite ou rotationnel) à un état dissociatif ¹ (figure (II. B)). Ce processus porte le nom de prédissociation. Ce type de dissociation est caractérisé par une durée de vie du complexe intermédiaire (AB)* beaucoup plus grande que lors de processus directs, de l'ordre de quelques périodes de vibration interne à des milliers, selon la taille du

complexe. En effet, la molécule est d'abord "piégée" dans le puits de potentiel. Par effet tunnel, elle finit par se fragmenter.

D'un point de vue purement formel, ces distinctions entre les différents types de processus sont assez artificielles puisque l'on peut traiter ces processus au moyen des mêmes outils théoriques.

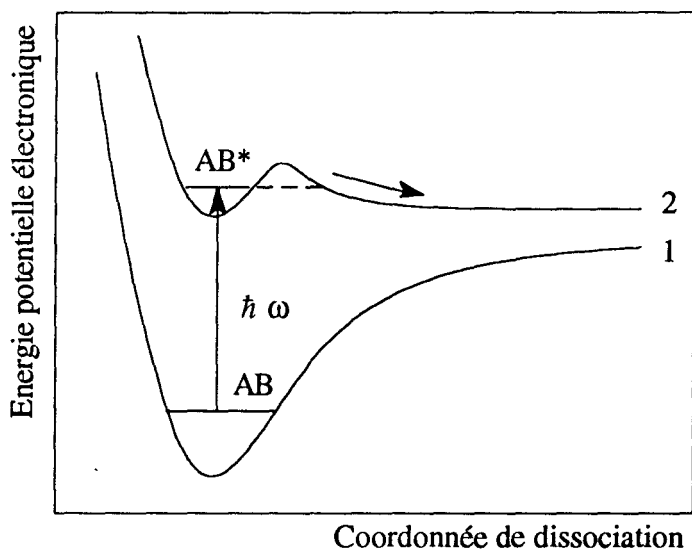


Figure (II. B): La prédissociation

II-B LE FORMALISME

Dans cette section, on rappelle brièvement le formalisme théorique disponible pour entreprendre l'étude de la photodissociation d'une molécule.

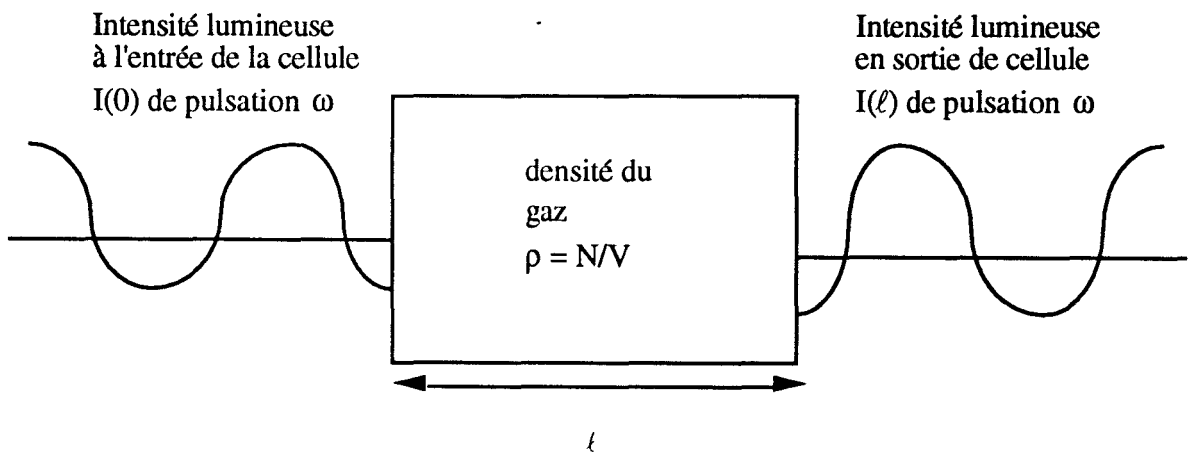
II-B-1 L'interaction lumière matière

II-B-1 a) La loi de Beer-Lambert

On considère une enceinte de gaz de densité ρ , de longueur ℓ , soumise à un rayonnement de pulsation ω et d'intensité à l'entrée égale à $I(0)$. L'intensité $I(\ell)$ à la sortie de l'enceinte s'exprime selon la loi de Beer-Lambert ¹:

$$I(\ell) = I(0) e^{-\sigma(\omega) \rho \ell} \quad (\text{II. 1})$$

$\sigma(\omega)$ traduit la diminution d'intensité lumineuse au cours de la pénétration de la lumière dans l'enceinte. $\sigma(\omega)$ est la section efficace d'absorption en fonction de la pulsation lumineuse.



II-B-2 b) Le hamiltonien dipolaire, sections efficaces totales, sections efficaces partielles

Dans cette thèse, on s'est attaché à calculer la section efficace d'absorption $\sigma(\omega)$ avec les hypothèses suivantes:

- la lumière est traitée classiquement et le gaz monomoléculaire est traité par la mécanique quantique,
- l'interaction entre la lumière et la matière est décrite dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique,

- la durée de la perturbation est assez longue pour que la molécule puisse reconnaître le champ électrique comme une perturbation périodique,
- le hamiltonien rendant compte de l'absorption de la lumière par la molécule s'écrit:

$$H_{\text{dip}} = \frac{E_0 M_{fi}}{2i} e^{i(\omega_{fi} - \omega)t} \quad (\text{II.2})$$

où E_0 est l'amplitude du champ électrique de l'onde lumineuse, dirigé suivant l'axe z du laboratoire, $M_{fi} = \langle \psi_f | M_z | \psi_i \rangle$ est l'élément de matrice du dipôle électrique entre les états final et initial, $|\psi_f\rangle$ et $|\psi_i\rangle$, d'énergie E_f et E_i . Enfin, $\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$ est la pulsation de la transition correspondante.

On peut montrer ¹ alors que la section efficace d'absorption de la molécule s'écrit:

$$\sigma_i(\omega) = \frac{\pi \omega}{\hbar \epsilon_0 c} \sum_f \delta(\omega - \omega_{fi}) |M_{fi}|^2 \quad (\text{II. 3})$$

où i dénote l'état moléculaire initial et f représente tous les états finaux possibles après absorption d'un photon de pulsation ω .

L'équation (II. 3) montre que la section efficace totale d'absorption, celle qu'on obtient pour tous les états finaux confondus, s'exprime en fonction des moments de transition électroniques entre l'état initial et les différents états dissociatifs accessibles, et ne dépend que de la forme des surfaces de potentiel et de l'amplitude des moments dipolaires électriques dans la zone d'excitation Franck-Condon.

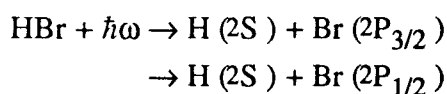
En ce qui concerne les sections efficaces partielles, celles qui caractérisent les populations finales dans les différentes voies asymptotiques, le problème est beaucoup plus complexe puisque des couplages de type spin-orbite ou rotationnel existent entre les différents états électroniques et que ces couplages sont généralement localisés à grande distance internucléaire, en dehors de la zone d'excitation Franck-Condon. Le calcul des sections efficaces partielles nécessite donc la détermination des fonctions d'onde dans les différentes voies accessibles tout au long de la fragmentation. Lorsque la dissociation de la molécule est achevée, les fonctions d'onde dans la région asymptotique donnent accès aux amplitudes de diffusion et donc aux sections efficaces partielles.

Il existe deux types d'approche au traitement quantique d'un problème de photodissociation. La première est basée sur l'équation de Schrödinger dépendante du temps et permet la détermination des paquets d'ondes dans les différents canaux en

fonction de la coordonnée temporelle. La seconde, basée sur l'équation de Schrödinger indépendante du temps donne les fonctions d'onde dans les différents canaux en fonction de la coordonnée spatiale. Les deux méthodes sont décrites dans l'article 1 de ce chapitre. C'est plus particulièrement à l'approche dépendante du temps que nous nous sommes intéressé au cours de ce travail.

II-B-2 Etude de la photodissociation de HBr

Une partie de cette thèse a été consacrée à la détermination des rapports de branchement relatifs à la photodissociation de la molécule HBr, qui peut être traduite par la réaction bilan:



Les longueurs d'onde de photodissociation d'une molécule telle que HBr se situent dans l'UV, ce qui permet de produire des impulsions laser de faible intensité à largeur de bande étroite. Ces conditions garantissent que le photon crée un, voire quelques états quantiques parmi la multitude d'états électroniques excitables.

Pour les hydrures d'halogène, un seul état moléculaire est un état lié ($X^1\Sigma^+$), tous les autres ($A^1\Pi$, $a^3\Pi$ et $3\Sigma^+$) sont des états dissociatifs (voir chapitre I). Parce que la constante spin-orbite dans l'atome de brome est élevée, plusieurs états dissociatifs proches en énergie peuvent être photoexcités. En effet, pour HBr, les états $A^1\Pi_1$ et $a^3\Pi_1$ d'une part et $X^1\Sigma^+$ et $a^3\Pi_0$ d'autre part, sont fortement couplés par l'interaction spin-orbite et c'est pourquoi les transitions perpendiculaires $A^1\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma^+$ et $a^3\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma^+$ (dans la notation du cas (a) de Hund (voir annexe B)) et parallèle $a^3\Pi_0 \leftarrow X^1\Sigma^+$ peuvent toutes participer activement au processus de dissociation. Nous montrerons dans l'article 1 de ce chapitre que dans le cas des faibles longueurs d'onde d'excitation, la photoabsorption à partir de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ se fait principalement dans l'état moléculaire $A^1\Pi_1$, et que dans ce cas, seuls trois états moléculaires ($3\Pi_1$, $1\Pi_1$ et $3\Sigma_1^+$) participent activement au processus de dissociation. Ainsi, la molécule initialement dans son état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$, pour le niveau vibrationnel $v = 0$, d'énergie E_i , est portée sur le seul état électronique excité $A^1\Pi_1$ d'énergie $E_f = E_i + \hbar\omega$.

La molécule, après absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega$, se dissocie en deux fragments suivant des canaux de dissociation différents couplés par l'interaction spin-orbite et rotationnelle, canaux qui corréleront à l'infini à l'une ou l'autre des deux composantes de structure fine du brome ($2P_{1/2}$ ou $2P_{3/2}$). Les rapports de branchement à la fréquence d'absorption ω sont définis comme le rapport de la section efficace partielle

d'absorption pour l'état atomique excité ($2P_{1/2}$) à la section efficace partielle pour l'état atomique fondamental ($2P_{3/2}$):

$$r(\omega) = \frac{\sigma[\omega, \text{Br}(2P_{1/2})]}{\sigma[\omega, \text{Br}(2P_{3/2})]} = \frac{\sigma^*(\omega)}{\sigma(\omega)} \quad (\text{II. 4})$$

Pour un système moléculaire tel que HBr, le hamiltonien s'écrit:

$$H(R) = T + H_{\text{so}}(R) + V(R) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{L^2}{2\mu R^2} + H_{\text{so}}(R) + V(R) \quad (\text{II. 5})$$

où $V(R)$ représente l'interaction électrostatique, $H_{\text{so}}(R)$ est le hamiltonien spin-orbite, \vec{L} est l'opérateur moment cinétique du mouvement relatif des deux noyaux H et Br, μ est la masse réduite de la molécule HBr.

Il existe plusieurs bases dans lesquelles on peut décrire le problème quantique de la photodissociation de molécules (voir annexe B). Nous avons choisi de travailler dans la base des états du cas (a) de Hund. En effet, dans cette base, nous avons pu calculer les couplages spin-orbite entre les surfaces d'énergie potentielle électronique (voir chapitre I).

Ainsi, le hamiltonien a pour représentation matricielle (voir annexe A):

$$H = \begin{pmatrix} T & 0 & 0 \\ 0 & T & 0 \\ 0 & 0 & T \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_1 & H_{\text{so}}^{12} & H_{\text{so}}^{13} \\ H_{\text{so}}^{12} & V_2 & H_{\text{so}}^{23} \\ H_{\text{so}}^{13} & H_{\text{so}}^{23} & V_3 \end{pmatrix} \quad (\text{II. 6})$$

où 1 est relatif à l'état $3\Pi_1$, 2 à l'état $1\Pi_1$ et 3 à l'état $3\Sigma_1^+$.

Dans la base des états du cas (a) de Hund, la fonction d'onde initiale s'écrit, compte tenu des approximations précédentes:

$$\Phi(R, t=0) = \begin{pmatrix} 0 \\ M_n \psi_i(R) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II. 7})$$

où M_n est l'élément de matrice du moment dipolaire électrique pris entre les états $|1\Sigma_0^+ \rangle$ et $|1\Pi_1 \rangle$. $\psi_i(R)$ est une fonction d'onde vibrationnelle de l'état électronique fondamental. $M_n \psi_i(R)$ décrit l'état de la molécule juste après excitation laser.

Le hamiltonien H relatif au système étant indépendant du temps, on peut écrire l'équation de Schrödinger, au moyen de l'opérateur évolution:

$$\Phi(R,t) = U(t) \Phi(R,t=0) \quad (\text{II. 8})$$

$$U(t) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} Ht \right] \quad (\text{II. 9})$$

II-C METHODES NUMERIQUES

II-C-1 le propagateur

En dehors de cas très simples comme les potentiels carrés, les potentiels harmoniques..., l'équation (II. 8) ne possède pas de solutions analytiques. Une résolution numérique s'avère indispensable pour la plupart des potentiels réalistes. Le hamiltonien H peut être décomposé en deux parties $H = T + W$, où T est l'opérateur énergie cinétique et W l'opérateur énergie potentielle.

- T est un opérateur local dans la représentation des impulsions et non local dans la représentation des coordonnées.

- W est un opérateur local dans la représentation des coordonnées et non local dans la représentation des impulsions.

- De plus, ces deux opérateurs ne commutent pas entre eux ni avec leur commutateur.

On doit donc, pour ces raisons, se munir d'une forme approchée de l'opérateur évolution $U(t)$. Il existe deux formes principalement utilisées de $U(t)$ (voir annexe C), qui sont respectivement les approximations de Chebychev ² (voir chapitre III) et de "Feit and Fleck" ³. Cette dernière approximation est encore connue sous le nom de "Split Operator Technique" ou SOT. Le SOT s'exprime comme suit:

$$U(t) \approx e^{-i \frac{W}{2\hbar} \Delta t} e^{-i \frac{T}{\hbar} \Delta t} e^{-i \frac{W}{2\hbar} \Delta t} \quad (\text{II. 10})$$

où $W(R) = V(R) + H_{so}(R)$ et Δt est le pas de temps optimisé (voir annexe C).

Rappelons que le SOT est un schéma de propagation numériquement stable et unitaire. Lorsque l'on utilise cet opérateur, il est nécessaire au cours de l'algorithme de propagation de calculer l'exponentielle d'une matrice symétrique pleine (la matrice potentielle). Dans le cas de HBr, il s'agit d'une matrice symétrique 3X3.

C'est une des raisons qui nous ont amenés à choisir ce propagateur. En effet, dans un article paru dans la revue "*Chemical Physics Letters*" ⁴, les auteurs démontrent que l'on peut calculer analytiquement une telle exponentielle dans le cas 2X2 en la

développant sur un polynôme matriciel du premier degré. Ils s'appuient pour cela sur les représentations irréductibles du groupe SO(3), dans le cas d'un moment cinétique $j=1/2$ et utilisent ainsi les matrices de Pauli. De plus, les auteurs concluent en affirmant que leur méthode n'est pas généralisable au cas 3X3.

Ce fut une sorte de défi que nous avons relevé. Nous avons en effet montré que l'on peut calculer analytiquement une exponentielle de matrice 3X3 en la développant sur un polynôme matriciel d'ordre 2 sous la forme:

$$B(R) = \exp \left(-i \frac{W}{2\hbar} \Delta t \right) = e^{-i\alpha} \left(I + \beta_1 \left[\frac{W}{2\hbar} \Delta t - \alpha I \right] + \beta_2 \left[\frac{W}{2\hbar} \Delta t - \alpha I \right]^2 \right) \quad (\text{II. 11})$$

où α , β_1 et β_2 sont des coefficients réels ou complexes, I représente la matrice identité. Ce résultat a donné lieu à la publication d'un article (voir article 2).

II-C-2 L'algorithme de propagation

L'algorithme de propagation peut se schématiser ainsi:

$$\Phi (R, t) \rightarrow B(R) \Phi (R, t) = \varphi_1 (R)$$

$$\varphi_1 (R) - \text{FFT} \rightarrow \tilde{\varphi}_1 (k)$$

$$\tilde{\varphi}_2 (k) = \tilde{\varphi}_1 (k) A(k)$$

$$\tilde{\varphi}_2 (k) - \text{FFT}^{-1} \rightarrow \varphi_2 (R)$$

$$\Phi (R, t + \Delta t) = \varphi_2 (R) B(R)$$

où $A(k) = \exp \left(-i \frac{\hbar k^2}{2\mu} \Delta t \right)$ est la partie cinétique de $U(\Delta t)$ dans la représentation des impulsions, $B(R) = \exp \left(-i \frac{W}{2\hbar} \Delta t \right)$ est la partie potentielle de $U(\Delta t)$ dans la représentation des coordonnées. Enfin, FFT est l'abréviation de "Fast Fourier Transform", c'est l'algorithme numérique de transformée de Fourier qui permet de passer de la représentation en coordonnées (R) à la représentation des impulsions (k).

II-C-3 Résultats

Les résultats concernant l'étude dynamique de la molécule HBr sont détaillés dans l'article 1 de ce chapitre.

ARTICLE 1

Spin-orbit branching in the photodissociation of HBr: Time-independent, time-dependent, and semiclassical calculations

G erald P eoux, Maurice Monnerville, Thierry Duhoo, and Brigitte Pouilly
 Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique, CNRS (URA 779), Centre d'Etudes et de Recherches
 Lasers et Applications, Université des Sciences et Technologies de Lille, B at P5, 59655 Villeneuve
 d'Ascq cedex, France

(Received 14 February 1997; accepted 27 March 1997)

The dynamics of the photofragmentation of HBr is treated within time-independent, time-dependent, and semiclassical methods. The calculated relative cross sections for formation of the two accessible fine-structure channels [Br($^2P_{1/2}$) and Br($^2P_{3/2}$)] agree well with the experimental results, both in magnitude and in dependence on photon excitation wavelength. For relatively small photon wavelength ($\lambda = 193$ nm), vertical excitation in the Franck-Condon region populates preferentially the $A \ ^1\Pi$ state, and only three states ($A \ ^1\Pi$, the $\Omega = 1$ components of the $a \ ^3\Pi$ and $1 \ ^3\Sigma^+$), coupled by the spin-orbit interaction, are involved in the dissociation process. For larger photon wavelength ($\lambda = 243$ nm), the product branching is governed by initial excitation in both the $A \ ^1\Pi$ state and the $a \ ^3\Pi(\Omega = 0)$ component. Comparison of the redistribution of the time-independent photofragment fluxes as a function of the H-Br separation with the temporal evolution of the populations within a time-dependent framework shows that the two methods, although based on a different point of view, provide equivalent mechanistic information on the dissociation process.   1997 American Institute of Physics. [S0021-9606(97)00925-2]

I. INTRODUCTION

There is in the literature a considerable amount of experimental¹⁻¹⁶ and theoretical¹⁷⁻²⁸ information on photodissociation of hydrogen halides, not solely in the case of an isolated molecule^{1-8,17-20} but also when the molecule is bound to one or more atoms in a cluster^{13,14,22-26} or if it is adsorbed on a solid surface.^{15,16,27,28} For a long time, in experiment as well as in theory, the main motivation in studying photodissociation processes was the determination of the final populations in the different asymptotic channels or the total absorption cross section. Now, advances in ultrafast pump-probe laser techniques on one hand, and recent theoretical developments in both time-dependent and time-independent quantum treatments on the other hand, enable us to obtain direct information on the fragmentation process. Consequently, we can investigate how the dissociation proceeds.

Since wave packet formalism resembles more closely our vision of a dynamical process than the solution of the time-independent Schrödinger equation, for a decade, time-dependent approach was very popular in quantum molecular investigations of photodissociation.²⁹⁻³¹ Recently, Alexander, Manolopoulos, and co-workers^{17,32-35} have demonstrated how detailed insight into the mechanisms involved in molecular photofragmentation can be gained within the time-independent quantum framework by the determination of the current density associated with the outgoing wave function. In fact, the two methods give an altogether different, but complementary point of view. Snapshots of the wave packet motion on the dissociative channels give the evolution, *in real time*, of the spatial distribution of the wave packet which is the *integral over all the energies* contained in the initial absorption profile. By contrast, the time-independent current

density represents, for a given energy, the evolution with the fragment separation of the outgoing flux in the different channels which is equivalent to the number of the molecules which dissociate in these channels by *unit of time*. If the average energy of the initial wave packet is centered near the energy chosen in the quantum flux calculations and if, moreover, the initial energy distribution of the wave packet is narrow enough, one can expect a direct qualitative comparison of mechanistic information provided by the two methods. One of our motivations in this study is to compare, for a simple case, the quantum flux redistribution in the different accessible channels determined in time-independent calculations and the temporal evolution of the populations in these same channels obtained within a time-dependent framework or in semiclassical calculations.

The choice of the HBr molecule was guided by several considerations:

(1) The dissociation of a hydrogen halide molecule into $H(^2S)$ and $X(^2P)$ fragments provides a relatively simple prototype for the more complicated cases of polyatomic dissociation or dissociation in cluster or on surface. Only few channels are involved in the dissociation process. Four potential energy curves ($^1,^3\Sigma^+$ and $^1,^3\Pi$) correlate with the $H(^2S)X(^2P)$ asymptote. For the hydrogen halides only the $X \ ^1\Sigma^+$ state is bound. Dissociation occurs after excitation from this state to one or more repulsive states. Due to the large spin-orbit constant in the Br atom, the excitation for HBr is more complex than in the case of the lighter hydrogen halide HCl.¹⁷ Indeed, for HBr, both perpendicular [$A \ ^1\Pi \leftarrow X \ ^1\Sigma^+$ and $a \ ^3\Pi_1 \leftarrow X \ ^1\Sigma^+$ in the Hund's case (a) notation] and parallel ($a \ ^3\Pi_0 \leftarrow X \ ^1\Sigma^+$) initial transitions out of the ground $X \ ^1\Sigma^+$ state can participate in the dissociation.^{1,2,5,36} Branching of the nascent photofragmentation flux among the excited electronic states then occurs by

means of nonadiabatic couplings (rotational couplings and spin-orbit couplings) and gives, asymptotically, populations in both the ground ($^2P_{3/2}$) and excited ($^2P_{1/2}$) component of the Br atom.^{17,18}

(2) There has been considerable experimental interest in the photodissociation of HBr molecules. Leone and co-workers⁴ have measured the relative yield of the Br atoms in the ground ($^2P_{3/2}$) and excited ($^2P_{1/2}$) states following photoexcitation at 193 nm. More recently, different laser-based techniques involving Doppler spectroscopy, resonant photoionization of the H atoms produced by dissociation and time-of-flight detection have been used to measure the relative yield for photodissociation of HBr at 193 and 243 nm.^{5,6,8,13} Although, for photoexcitation at 243 nm, the results of the ratio of the final populations in the two fine-structure levels [$\sigma(^2P_{1/2})/\sigma(^2P_{3/2})$] are slightly different^{6,13} these indicate that, presumably, the ratio decreases when increasing the photon excitation wavelength. In these experiments, the use of Doppler spectroscopy facilitates the measurement of the spatial distribution of the H fragments allowing the attribution of the dissociation to an initial parallel or perpendicular transition out of the ground $X^1\Sigma^+$ state. For $\lambda = 193$ nm, Xu and co-workers⁵ found that both asymptotic channels originate from perpendicular excitation while, more recently Kinugawa and Arikawa⁶ detected almost no population in the $^2P_{1/2}$ asymptote for $\lambda = 243$ nm in the case of perpendicular excitation. In an experimental study of photodissociation of HBr on a single crystal surface at 193 nm Polanyi and co-workers^{15,16} found that the final distributions in the two channels corresponding to the ground ($^2P_{3/2}$) and excited ($^2P_{1/2}$) spin-orbit states of the Br atom are very similar to the corresponding distributions in the gas phase for the same wavelength. By contrast, in a very recent study of photodissociation of HBr molecules in clusters, Baumfalk and co-workers¹³ observed that the final distributions in the two asymptotic channels differ at a given excitation wavelength, from the ratio in the gas phase. Moreover this difference changes slightly with the cluster size.

(3) Lastly, from a theoretical point of view, there have been no calculations of the dependence of the branching ratio [$\sigma(^2P_{1/2})/\sigma(^2P_{3/2})$] on the wavelength of the excitation in the case of the HBr molecule. To our knowledge, for HBr there exists only one calculation of the spin-orbit branching ratio at an excitation wavelength of 193 nm.²⁷

The present article reports a theoretical investigation of the photodissociation of HBr. The dynamical calculations within time-independent, time-dependent, and semiclassical treatments are based on the electronic potential curves, transition moments, nonadiabatic coupling matrix elements and spin-orbit constant calculated recently by one of us.³⁷ In Sec. II we review the time-independent, time-dependent, and semiclassical theories needed to address photodissociation problem. In Sec. III the theoretical results of the branching ratios for the two spin-orbit components of the Br atom, determined within the three methods, are presented and compared with the results of experiment and of previous calculations. Also we compare the quantum flux redistribution determined in time-independent calculations with the temporal

evolution of the populations obtained within a time-dependent framework or in semiclassical calculations. Lastly, we close with a short conclusion.

II. THEORY

A. Time-independent quantum formulation of the photodissociation: Cross sections and fluxes

In this section we review briefly the equations relevant to the determination of the cross sections and to the flux analysis within the time-independent approach for the photodissociation of the HBr molecule. The reader is referred to the literature for more details on the time-independent theory of photodissociation,^{21,38-42} on the driven equation approach⁴³ and on the quantum flux analysis method applied to photodissociation.^{17,32-35}

Within the driven equation approach, due originally to Band, Freed, and Kouri,⁴³ the determination of photodissociation cross sections requires the solution of a set of inhomogeneous equations, which, in matrix notation is given by

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + W(R, E) \right] \psi(R, E) = \chi(R), \quad (1)$$

where R is the internuclear distance and E is the total energy. The column vector $\psi(R, E)$ represents the coefficients of the wave function expanded in a complete set of electronic/rotational/spin-orbit states of the HBr molecule which correlate with the fragment atomic states of interest, and $W(R, E)$ designates the wave vector matrix of the unbound states

$$W(R, E) = k^2 - l^2/R^2 - (2\mu/\hbar^2)[V(R) + H_{SO}(R)], \quad (2)$$

where k is the diagonal matrix of asymptotic wave vectors, l is the angular momentum operator for the nuclear orbital motion of the diatom, μ is the collision reduced mass, $V(R)$ is the electronic interaction potential, and $H_{SO}(R)$ is the spin-orbit Hamiltonian. Finally, in Eq. (1) the elements of the inhomogeneity, the column vector $\chi(R)$, are products of the vibrational wave function of the electronic ground state (ξ_v) and the electronic transition moment (M_n) between the electronic ground state ($X^1\Sigma^+$) and the n th electronic state

$$\chi_{nv}(R) = \frac{2\mu}{\hbar^2} e M_n(R) \xi_v(R), \quad (3)$$

where e is the electric field vector of the excitation laser.

Equation (1) is solved subject to the following boundary conditions:

$$\lim_{R \rightarrow 0} \psi(R, E) = 0 \quad (4a)$$

and

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \psi(R, E) = O(R, E) \tau. \quad (4b)$$

Here $O(R, E)$ is a diagonal matrix with elements proportional to velocity normalized purely outgoing waves. Note that the coupled-equations can be solved in any basis but,

obviously, the asymptotic analysis [Eq. (4b)], which gives the photofragment amplitudes, must be made in the basis of eigenvectors of the Hamiltonian of the isolated fragments. The n th row of the column vector τ gives the amplitude for dissociative excitation into the state n of the fragments. The inhomogeneous coupled equations [Eq. (1)] can be solved by using the algorithms derived by Manolopoulos and Alexander^{32,33,35,44,45} based on log-derivative propagators^{32,44,46-49}

The partial photodissociation cross section, defined as the ratio of the energy absorbed in the frequency range $\omega \rightarrow \omega + d\omega$ from the initial bound state wave function into the final photofragment channel n at energy $E = \hbar\omega$ above the energy of the ground state, divided by the incident radiation intensity is given by³⁸

$$\sigma_n(\omega) = \frac{\pi \hbar \omega}{c \epsilon_0 E^2} |\tau_n(E)|^2, \quad (5)$$

where ϵ_0 is the permittivity of the vacuum. Finally, the total photodissociation cross section is given by the sum of partial cross sections $\sigma_n(\omega)$ over all accessible channels n .

In several papers, Alexander, Manolopoulos, and co-workers have shown that within the time-independent formulation, the evolution, as a function of R , of the current density associated with $\psi(R, E)$ [Eq. (1)] gives detailed information into the mechanism of molecular photodissociation.^{17,32-35} Initially, flux rises in the various accessible dissociative channels in the region where the photon is absorbed, and then is redistributed because of interactions in the excited states. The total photofragment flux at an interparticle separation $R, J(R, E)$, is the sum of photofragment fluxes associated with each internal state n , namely^{17,32,33,50}

$$J(R, E) = \sum_n J_n(R, E), \quad (6)$$

where

$$J_n(R, E) = \frac{\hbar}{\mu} \text{Im}[\psi_n(R, E)^* \psi'_n(R, E)]. \quad (7)$$

At large interparticle separations these channel fluxes become equal to the squares of the photodissociation amplitudes which appear in Eq. (4)^{17,32,33,50}

$$J_n(R, E) \rightarrow \infty = |\tau_n(E)|^2. \quad (8)$$

The different *diabatic* quantum basis functions $\phi(R)$, in which the wave function may be expanded in the solution of Eq. (1) correspond to the different Hund's coupling case representations.⁵¹⁻⁵⁴ In the symmetrized Hund's case (a) basis the states, noted $|\Lambda, S, \Sigma, \epsilon\rangle |J, M, \Omega\rangle$, are labeled with the quantum numbers S and J , which correspond to the total electronic spin and the total angular momentum; Λ and Ω , which are the projections on the molecular axis of the electronic angular momentum L and the total *electronic* angular momentum $j = L + S$; and M , which is the projection of J on the space-fixed Z axis. Finally, the index ϵ refers to the e- and f-labeled states in the conventional spectroscopic notation.⁵⁵

In the discussion of photodissociation processes, it is appealing and physically meaningful to calculate the flux in a *fully adiabatic* basis $[\phi^a(R)]$ for which the states are the local eigenstates of the system along the dissociation coordinate R ^{17,18,34,35}

$$\phi^a(R) = P(R) \phi(R). \quad (9)$$

Here the *diabatic* basis functions $\phi(R)$ designate the accessible electronic/rotational/fine-structure states of the HBr molecule and $P(R)$ is the matrix which continuously diagonalizes the $W(R)$ matrix, at each value of R . We have

$$P[k^2 - W(R, E)]P' = (\hbar^2/2\mu)\lambda^a(R), \quad (10)$$

with $\lambda^a(R)$ designating the diagonal matrix of adiabatic energies. Note that in the fully adiabatic basis couplings are due to the radial part of the kinetic energy operator.

B. Time-dependent quantum formulation of the photodissociation cross sections

The time-dependent approach to the calculation of photodissociation cross sections is based on the solution of the nuclear Schrödinger equation

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(R, t)}{\partial t} = H\Phi(R, t), \quad (11)$$

where the Hamiltonian H is the sum of the nuclear kinetic energy operator, the electronic interaction potential and the spin-orbit Hamiltonian

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} l^2 + V(R) + H_{SO}(R). \quad (12)$$

As H is time independent, $\Phi(R, t)$ can be regarded as a superposition of stationary states for different energies

$$\Phi(R, t) = \int \psi(R, E) e^{-i(Et)/\hbar} dE, \quad (13)$$

where $\psi(R, E)$, the solution of the time-independent equation [Eq. (1)], is a column vector expressed in any complete set of electronic/rotational/spin-orbit states

$$\psi(R, E) = \begin{pmatrix} C_1(R, E) \\ C_2(R, E) \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (14)$$

Formally, the solution of Eq. (11) is calculated using the time evolution operator

$$\Phi(R, t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Ht\right) \Phi_0(R), \quad (15)$$

with $\Phi_0(R) = \Phi(R, t=0)$ being the initial wave function.

In the case of photodissociation processes out of the ground electronic state, the elements of the initial column vector Φ_0 are simply products of the vibrational wave function in the electronic ground state (ξ_v) and of the transition moment M_n between the ground state ($X^1\Sigma^+$) and the n^{th} and the excited state

$$\Phi_0(R, t=0) = \begin{pmatrix} C_1(R, t=0) = M_1 \xi_v \\ C_2(R, t=0) = M_2 \xi_v \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (16)$$

If we take the ground energy level $v=0$ as the origin of the energy, the total absorption cross section at any photon energy $E = \hbar\omega$ (ω being the photon angular frequency) is given by the Fourier transform of the autocorrelation function $S(t)$, namely^{21,29,56}

$$\sigma_{\text{tot}}(\omega) = \alpha \hbar \omega \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} S(t) dt, \quad (17)$$

with the constant $\alpha = 1/(2\epsilon_0 c \hbar^2)$ and $S(t)$ given by

$$S(t) = \langle \Phi_0(R) | \Phi(R, t) \rangle = \langle \Phi_0(R) | e^{-i[(Ht)/\hbar]} | \Phi_0(R) \rangle \quad (18a)$$

with

$$\Phi(R, t) = \begin{pmatrix} C_1(R, t) \\ C_2(R, t) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (18b)$$

The integral over R of the square modulus of the coefficients $C_i(R, t)$ gives the instantaneous populations in the different channels. These populations give physical insight in the process and can be compared with the time-independent fluxes at a given energy, if the energy distribution of the initial wave packet is centered near this particular energy and if the corresponding initial energy distribution is narrow enough.

Finally, the partial cross sections in the different channels n can be obtained in two different ways.

(1) First, we can propagate the wave packet over time long enough to assume that it is localized in the asymptotic region where the physical process is completed. Then, if we project the final wave packet onto the asymptotic states, one can show^{29,57} that

$$\sigma_n(\omega) = \omega \left(\frac{\mu}{2\pi k_n} \right) \lim_{t \rightarrow \infty} \left| \int_0^\infty C_n(R, t) e^{-ik_n R} dR \right|^2, \quad (19)$$

with k_n the asymptotic wave vectors.

This method requires a grid large enough to propagate the whole wave packet in the asymptotic region and to avoid numerical artefacts at the edge of the grid.

(2) Another approach to the partial absorption cross sections has been developed by Balint Kurti.⁵⁸ It consists in propagating the wave packet as before, but now, storing the temporal information for each channel n at an internuclear distance ($R=R_\infty$) large enough to belong to the asymptotic region. Then, it can be show⁵⁸ that

$$\sigma_n(\omega) = \left(\frac{32\pi\omega k_n}{3c\epsilon_0} \right) |A_n(R_\infty, E)|^2 \quad (20)$$

where

$$A_n(R_\infty, E) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty C_n(R_\infty, t) e^{i[(Et)/\hbar]} dt. \quad (21)$$

From a numerical point of view, this approach can be more efficient than the previous one since it can be coupled with the complex absorbing potential (CAP)⁵⁸⁻⁶⁰ method which leads to a drastic reduction of the length of the grid, thus of the number of points. The CAP method consists in adding a negative imaginary part to the potential and permits the absorption of the wave packet at the edge of the grid. In this study, we used the CAP proposed by Vibok and Balint Kurti⁶¹ and defined by

$$V_{\text{opt}} = i\epsilon(R) \quad \text{for } R > R_{\text{opt}}, \quad (22a)$$

$$V_{\text{opt}} = 0 \quad \text{for } R < R_{\text{opt}} \quad (22b)$$

with

$$\epsilon(R) = A(L_{\text{opt}}) \exp\left(-2 \frac{L_{\text{opt}}}{R - R_{\text{opt}}}\right), \quad (23)$$

where L_{opt} and $A(L_{\text{opt}})$ are optimized constants to minimize the reflection plus the transmission of the CAP.⁶¹ Note that R_{opt} must be chosen greater than R_∞ .

In this study, we used the short time step split propagator. For a Δt time step this propagator is given by^{62,63}

$$\exp\left(-i \frac{H}{\hbar} \Delta t\right) \approx \exp\left(-i \frac{U}{2\hbar} \Delta t\right) \exp\left(-i \frac{T}{\hbar} \Delta t\right) \times \exp\left(-i \frac{U}{2\hbar} \Delta t\right). \quad (24)$$

Here T is the radial part of the kinetic energy and, in matrix notation, U is given by

$$U = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} l^2 + V(R) + H_{\text{SO}}(R). \quad (25)$$

As known, this propagator is formally unitary and accurate up to the second order.

C. Analytical semiclassical calculations: Semiclassical instantaneous probabilities

In a recent paper¹⁸ we have presented an analytical method to the solution of the semiclassical first-order, time-dependent coupled equations in the case of the photodissociation of HCl. The same method will be applied here to the photofragmentation of the HBr molecule. Only the main features of the method will be summarized in this section, and for more details the reader is referred to Ref. 18.

In the formalism of the semiclassical theory the relative motion of the nuclei is treated by a classical approach, while the electronic motions are described by quantum mechanics. During the fragmentation of the molecule the vector coordinate $\mathbf{R}(t)$, which describes the relative position of the nuclei, changes as a function of time. The electronic wave function satisfies a time-dependent Schrödinger equation. In matrix notation we have

$$i\hbar \frac{\partial \psi_e(t)}{\partial t} = \{H_e[\mathbf{R}(t)]\} \psi_e(t). \quad (26)$$

Here $H_e(\mathbf{R}(t))$ is the electronic part of the total Hamiltonian

$$H_e[\mathbf{R}(t)] = V[\mathbf{R}(t)] + H_{\text{so}}[\mathbf{R}(t)], \quad (27)$$

If the wave function ψ_e is expanded in a complete basis set of electronic functions φ_n , the coefficients $C_n(t)$ of the expansion satisfy a set of first-order coupled equations^{64,65} which in matrix notation is written as^{18,66-69}

$$i\hbar \frac{\partial C(t)}{\partial t} = \{H_e[\mathbf{R}(t)] + X_{\text{rad}}[\mathbf{R}(t)] + X_{\text{ang}}[\mathbf{R}(t)]\} C(t), \quad (28)$$

where X_{rad} and X_{ang} represent, respectively, radial and angular coupling matrices.

The semiclassical method consists in solving Eq. (28) in which \mathbf{R} is associated with a unique classical trajectory for all the dissociation paths. This trajectory is determined by integration of the *Hamilton-Jacobi classical equations*.^{65,70-72} The time-dependent solutions of Eq. (28) ($C_n(t)$) can be determined by imposing the initial matrix $C(0)$. Finally, the square modulus of the complex amplitudes ($|C_n(t)|^2$), give the instantaneous probabilities for finding the molecule in the different electronic states φ_n and hence, provide mechanistic information on the fragmentation process as a function of time.¹⁸ These semiclassical probabilities will be compared in Sec. III with the results of quantum flux redistribution calculations.

As pointed out in Sec. II B, in the discussion of photodissociation processes, it is most appropriate to work in a fully adiabatic basis in which the interactions are continuously diagonal. Here, in the semiclassical treatment, we define the fully adiabatic basis by the matrix transformation¹⁸

$$\varphi^a(t) = T_{\text{sc}}(t) \varphi(t), \quad (29)$$

where the matrix $T_{\text{sc}}(t)$ diagonalizes at each step of time the interactions H_e and X_{ang} and the column vector $\varphi(t)$ desig-

nates the electronic (including spin) basis states ($\varphi_n(t)$) in which the electronic wave function is expanded. In the semiclassical formulation, these diabatic basis functions correspond to the electronic part of the symmetrized Hund's case (a) basis functions noted $|\Lambda, S, \Sigma, \epsilon\rangle$. Finally, the column vector $\varphi^a(t)$ represents the fully adiabatic states. In this fully adiabatic basis Eq. (28) becomes¹⁸

$$i\hbar \frac{\partial C(t)}{\partial t} = \{E^a + X_{\text{rad}}[\mathbf{R}(t)]\} C(t), \quad (30)$$

with E^a designating the diagonal matrix of fully adiabatic energies, the eigenvalues of the sum of the H_e and X_{ang} operators.

As shown in a previous study,¹⁸ in the case where the photofragmentation of the molecule can be treated as a three-state process, the set of first-order, time-dependent coupled equations [Eq. (30)] can be solved analytically. Our method is based on the analytical expression of the matrix elements of the diabatic→fully adiabatic transformation in terms of the three Euler angles (α, β, γ) associated with a rotation matrix. The variation with the interparticle distance R of these Euler angles provides information on the localization of regions of nonadiabatic couplings for the photofragmentation process. Again, for details on the method, the reader is referred to Ref. 18.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Although, for a molecule like HBr for which the spin-orbit interaction is significant, the Hund's case (a) labeling would be valid only at short range,⁵¹⁻⁵⁴ in further discussion, for clarity, we will use this labeling for description of the states all along the dissociation pathway. In the case of the fragmentation of the molecule into the lowest dissociation asymptote [$\text{H}(^2S) + \text{Br}(^2P)$] there exists six e-labeled states ($^3\Sigma_1^+$, $^3\Pi_{\Omega=0,1,2}$, $^1\Sigma_0^+$, and $^1\Pi_1$) and six f-labeled states ($^3\Sigma_1^+$, $^3\Pi_{\Omega=0,1,2}$, $^3\Sigma_0^+$, and $^1\Pi_1$). There is no coupling between the two e and f blocks.⁵⁵ The expression of the matrix

TABLE I. Product branching ratios [$\sigma(j=1/2)/\sigma(j=3/2)$] in the photodissociation of HBr ($v''=0, J''=3$).

| | $\lambda = 193 \text{ nm}$ | $\lambda = 193 \text{ nm}$ (Q branch) | $\lambda = 243 \text{ nm}$ | $\lambda = 243 \text{ nm}$ (Q branch) |
|---------------------------------------|----------------------------|--|----------------------------|--|
| Theory | | | | |
| Quantum time-independent ^a | 0.14 | 0.13 | 0.10 | 0.02 |
| | 0.18 ^b | | | |
| Quantum time-dependent ^c | ... | 0.13 | ... | 0.02 |
| Semiclassical ^f | ... | 0.20 | ... | 0.04 |
| Experiment | 0.17 ^d | | ... | |
| | 0.16 ^e | | 0.12 ^f | |
| | | | 0.09 ^g | |

^aPresent calculations.

^bValue taken from Ref. 27, but the results correspond probably to excitation in an e level (R branch or P branch) although this, and the exact excitation wavelength do not appear clearly in the paper.

^cPresent calculations, but the results correspond to excitation in an f level (Q branch, see the text).

^dValue taken from Ref. 4.

^eValue taken from Ref. 5.

^fValue taken from Ref. 6.

^gValue taken from Ref. 13.

TABLE II. Numerical parameters used to perform the time-dependent wave packet propagation.

| | |
|-----------------------------|----------------|
| Range of grid (Å) | (0.903;11.103) |
| Number of grid points | 256 |
| ΔR (Å) | 0.04 |
| Number of time steps | 1024 |
| Δt (fs) | 0.043 03 |
| R_{∞} (Å) | 5.983 |
| R_{opt} (Å) | 7.863 |
| L_{opt} (Å) | 3.218 407 |
| A (eV) | 26.661 128 |
| Vibrational level (ν) | 0 |

elements of the electronic, rotational and spin-orbit Hamiltonians in the symmetrized Hund's case (a) basis⁵³ can be found in Table I of our previous paper on HCl¹⁷ and the transformation between Hund's cases (a) and (e) for a molecule which fragments into 2S and 2P atomic states is given in Table II of the same reference.

Figure 1 illustrates, for $J=3$, the dependence on R of the fully adiabatic potential curves for the e and the f states ($\phi^a(R)$) obtained by diagonalization of the total Hamiltonian matrix. The label n refers to the fully adiabatic states in order of increasing energy. The four lowest states ($n=1-4$) correlate adiabatically with the $^2P_{3/2}$ asymptote and the two upper states correlate with the $^2P_{1/2}$ asymptote of the Br atom. The main difference between the e and f levels concerns the $^3\Pi_{\Omega=0}$ state which in one case (f levels) correlates with the lower $j=3/2$ spin-orbit component of the Br atom while in the other case (e levels) correlates with the $j=1/2$ component since there is no coupling between the $^1\Pi_1$ and the $^3\Pi_0$ states (see Table I of Ref. 17).

In the case where we can neglect the spin-orbit interaction in the excitation region, of the excited electronic states, only the $A^1\Pi$ states can be initially excited by means of the $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ electronic transition moment. Here, for HBr, the spin-orbit couplings are significant, and the $a^3\Pi$ electronic state has, in the region where the excitation occurs, some singlet character induced by the spin-orbit coupling. This implies that, in addition to the $A^1\Pi$ state, both the $a^3\Pi_1$ and the $a^3\Pi_0$ components can be initially photoexcited.^{1,2,5,36} More precisely, in a perpendicular transition the $a^3\Pi_1$ (e and f) components are initially populated by means of the $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ electronic transition moment and due to $A^1\Pi$ character in the nominally $a^3\Pi_1$ state. Similarly, in a parallel transition the $a^3\Pi_0$ (e) component is initially excited by means of the diagonal dipole moment in the $X^1\Sigma^+$ state and due to the $X^1\Sigma^+$ character in the nominally $a^3\Pi_0$ excited state.

This point is illustrated clearly in the theoretical study by Péoux and co-workers³⁷ as well as on Fig. 4 of the paper of Chapman and co-workers,³⁶ which displays the dependence on R of the different electronic transition moments in the basis which diagonalizes both the electrostatic and the spin-orbit Hamiltonians. Note that, at $R=2.7$ bohr (close to the minimum of the ground state), the $I(II) \leftarrow 0^+(I)$ transition moment [nominally the $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ (e and f) in a Hund's

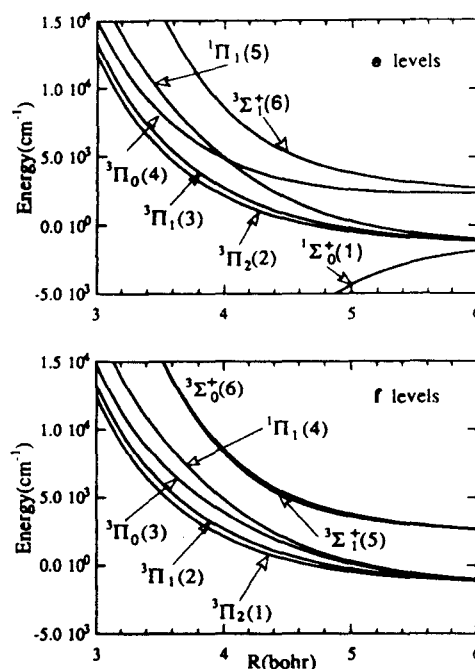


FIG. 1. Adiabatic potential curves for $J=3$ for the e states (upper panel) and f states (lower panel) in the region where the transformation from case (a) to case (e) occurs. The nominal case (a) labeling is indicated as well as, in parentheses, the order in increasing energy of the adiabatic states. The crossing between the $^1\Pi_1$ and $^3\Pi_0$ e-labeled curves is only weakly avoided, since there is no direct coupling between these two states (Table I of Ref. 17). The potential energy curves for the $X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi$, $a^3\Pi$, and $1^3\Sigma^+$ states of HBr and the coupling elements between these states are taken from Ref. 37.

case (a) notation] is, an order of magnitude greater than the $I(I) \leftarrow 0^+(I)$ [$a^3\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma^+$] (e and f) and the $0^+(II) \leftarrow 0^+(I)$ [$a^3\Pi_0(e) \leftarrow X^1\Sigma^+$] transition moments. This indicates that, the initial excitation of the $a^3\Pi$ state will contribute only slightly to the final populations of the two spin-orbit components, at least for high photon energy, which, within the Franck-Condon region around $R=2.7$ bohr; corresponds to vertical excitation to the $A^1\Pi$ state. This point, discussed by Xu and co-workers in their experimental study,⁵ will be confirmed below in our quantum calculations. By contrast, for larger value of R , but still within the Franck-Condon region, the $0^+(II) \leftarrow 0^+(I)$ transition moment becomes larger than the $I(I) \leftarrow 0^+(I)$ and $I(II) \leftarrow 0^+(I)$ transition moments and it is clear, that for lower photon energies, initial excitation into the $a^3\Pi_0(e)$ states could contribute significantly to the dissociation process. Thus, we can anticipate that for high excitation energy, for which, as discussed above, the contribution of the $^3\Pi$ state to the dissociation process will be weak, the branching ratio between the two fine-structure levels in $\text{Br}[\sigma(^2P_{1/2})/\sigma(^2P_{3/2})]$ will be virtually identical for initial excitation into e and f states. By contrast this ratio should be greater for e states than for f states at lower excitation energy. Again, this will be confirmed below.

A. Time-independent approach

We are interested here in the spin-orbit branching ratio $[\sigma(^2P_{1/2})/\sigma(^2P_{3/2})]$ in the Br atom subsequent to photoexcitation of the HBr molecule out of the $v=0$ vibrational level of the $X^1\Sigma^+$ ground state. The corresponding vibrational wave function (ξ_v) was determined as the lowest wave function of a Morse oscillator whose parameters were calculated by a fit of the *ab initio* $X^1\Sigma^+$ curve³⁷ in the vicinity of the equilibrium distance R_e . We found $D_e=0.13278$ au, $R_e=2.7036$ au, $\beta_e=0.985$ au.

With the *ab initio* electronic potential curves, rotational, and spin-orbit coupling elements, electronic transition moments, and spin-orbit constant,³⁷ we have solved the inhomogeneous coupled equations [Eq. (1)] in the symmetrized Hund's case (a) basis, separately for the e and f blocks, and for a range of excitation energies. All scattering calculations in this section were carried out with the HIBRIDON code.⁷³

In preliminary calculations, in which we assumed that photoexcitation of the molecule occurred exclusively to the $A^1\Pi$ state, we have found that photodissociation cross sections and spin-orbit branching ratios were independent of the rotational couplings, at least for low to moderate value of final J .

To explore the sensitivity of the cross sections and branching ratios to the initial population of the $a^3\Pi_0(e)$ state, we chose to describe the ground ($X^1\Sigma^+$) and the excited ($a^3\Pi_0$) states in the adiabatic basis which diagonalizes both the electrostatic and the spin-orbit interactions. Note that this method is totally justified by the fact that when the rotational couplings are weak, the $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Pi_0$ states are almost completely decoupled from any other state (see Table I of Ref. 17). After transformation to this adiabatic basis, the radial kinetic energy operator [Eq. (1)] is no longer diagonal and there exists nonadiabatic couplings which, usually, are large in the regions where the adiabatic functions expressed in the diabatic basis are changing rapidly. In our calculations we have neglected the nonadiabatic couplings involving the $a^3\Pi_0$ state assuming that, because the difference in energy between the unperturbed states ($X^1\Sigma^+$ and $a^3\Pi_0$) remains large (even for great value of R since the spin-orbit constant A is large in HBr), in consequence the adiabatic functions are only slowly varying with R . Moreover, as discussed above, when the rotational couplings are neglected, the $a^3\Pi_0$ state is completely decoupled from any other state.

For an isotropic distribution of molecules, the effective photodissociation cross section out of an initial J'' level into a final photofragment channel n is obtained by summing over all final rotational quantum numbers and averaging over initial projection quantum numbers M'' . We have

$$\sigma_n(\omega) = (2J'' + 1)^{-1} \sum_{J', M', M''} \sigma_n(J''M'' \rightarrow J'M'; \omega). \quad (31)$$

Since, as discussed above, in the case of HBr both the $A^1\Pi$ and the $a^3\Pi$ states can contribute to the dissociation process, care must be taken in calculating the cross sections to include the correct rotational line strengths factors⁵¹ for

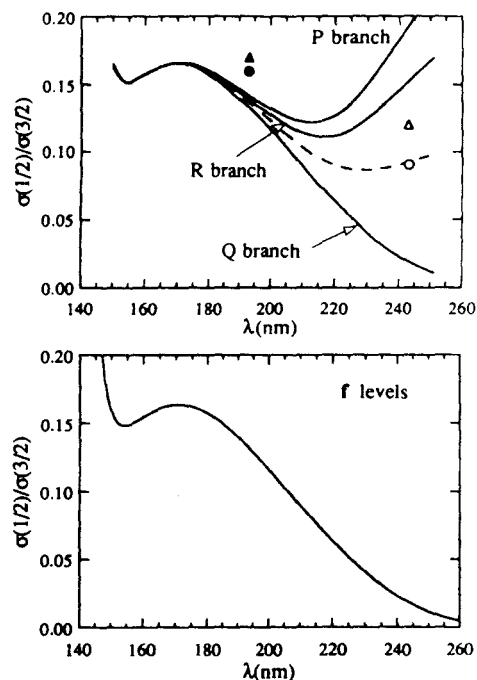


FIG. 2. (Upper panel) The dashed curve indicates the predicted Br atom branching ratio $[\sigma(j=1/2)/\sigma(j=3/2)]$ in the photofragmentation of HBr ($v''=0, J''=3$) as a function of photon wavelength in the case of the time-independent framework. The solid curves display the results for the three excitation branches (P, Q, R). Finally, the filled and open symbols indicate the experimental values at, respectively, 193 and 243 nm taken from Refs. 4–6 and 13 (see Table I). (Lower panel) A similar plot in which the displayed ratios correspond, within the time-dependent framework, to an excitation by the Q branch in an f level.

the $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ and $a^3\Pi_0 \leftarrow X^1\Sigma^+$ [$0^+(II) \leftarrow 0^+(J)$ in the adiabatic basis] transitions. Since the intensity of the $a^3\Pi_0 \leftarrow X^1\Sigma^+$ transition comes from the diagonal dipole moment in the $X^1\Sigma^+(e)$ state, for an initial J'' rotational level, photoexcitation at a given photon energy will populate final e levels by either R branch excitation ($J'=J''+1$) or by P branch excitation ($J'=J''-1$) in both $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ and $a^3\Pi_0 \leftarrow X^1\Sigma^+$ transitions and final f levels by Q branch excitation ($J'=J''$) only in the $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ transition.^{51,53}

The upper panel of Fig. 2 displays, for an initial $J''=3$ rotational level of HBr the dependence on photon wavelength of the calculated branching ratio $\sigma(^2P_{1/2})/\sigma(^2P_{3/2})$ and the branching ratios calculated separately for final e levels (for R branch and P branch excitations) and for final f levels (for Q branch excitation). Note that here again we have found that the results were virtually identical with or without the inclusion of rotational coupling terms, at least for low value of J . Also shown on Fig. 2 are the available experimental data for photoexcitation at wavelength of 193^{4,5} and 243 nm.^{6,13}

As seen in this figure, for large enough excitation energy (here $E > 50\,000$ cm⁻¹ or $\lambda < 200$ nm) the ratio becomes identical for the three branches and thus, as expected, be-

comes independent of the e/f label in the final state. By contrast, at lower energy, the curves for final e and f states begin to separate. This indicates, as predicted above, that the contribution to the dissociation process of initial excitation in the $a^3\Pi_0(e)$ component becomes significant.

In the Q branch, which corresponds exclusively to the $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ perpendicular transition (with a small $a^3\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma^+$ component), the $\sigma(^2P_{1/2})/\sigma(^2P_{3/2})$ ratio decreases strongly with increasing wavelength and tends towards zero at low energy. A different behavior is seen for the P and R branches which behave similarly to each other. First, in the region where the excitation populates preferentially the $^1\Pi$ state, the ratio decreases with increasing wavelength as for the Q branch. At intermediate energies, the contribution of initial population in the $a^3\Pi_0$ component becomes significant and tends to reduce the decrease of the branching ratios. Finally, at higher wavelength, the contribution of the parallel excitation of the $^3\Pi_0$ component becomes more and more important, increasing the tendency towards population of the higher $\text{Br}(^2P_{1/2})$ asymptote (see Fig. 1). These results agree quite nicely with the experimental detections, based on Doppler spectroscopy, by Xu and co-workers⁵ and Kinugawa and Arikawa⁶ of the final populations in the Br spin-orbit components for excitation at photon wavelength of 193 and 243 nm, respectively. Indeed, at 193 nm, Xu and co-workers⁵ observed that both channels appear to originate primarily from a perpendicular excitation, in agreement with our theoretical calculations which give virtually the same value of the ratios for the P , R , and Q branches. By contrast, at 243 nm Kinugawa and Arikawa⁶ detected almost no final population in the $^2P_{1/2}$ asymptote in the case of perpendicular excitation, which is exactly what we observe here for the Q branch. The results will be discussed in more details below in the quantum flux calculations.

Finally, we observe in Fig. 2 a good agreement between the available experimental results and the calculated effective branching ratio (dashed curve) out of an initial $J''=3$ rotational level, at both $\lambda=243$ nm and $\lambda=193$ nm. Note that if we had neglected the initial excitation in the $a^3\Pi_0$ state the effective branching ratio would be identical to the ratio calculated for the Q branch excitation. As seen on this figure, the theoretical results confirm the decrease of the spin-orbit branching ratio with the photon excitation wavelength seen in the experimental measurements. The quantitative comparison of the branching ratios with experiment is given in Table I. In a purely statistical limit this ratio will equal $1/2$, the ratio of the rotational degeneracies of the two fine-structure components.

As discussed in Sec. II and shown in several papers,^{17,32-35} the current density associated with the solution of Eq. (1) provides a means to investigate the dependence of the photodissociation process on the fragment separation. Flux rises in the various dissociative channels as the fragments move through the region where the photon is absorbed, and then, because of non-Born-Oppenheimer couplings, flux is redistributed between excited states which

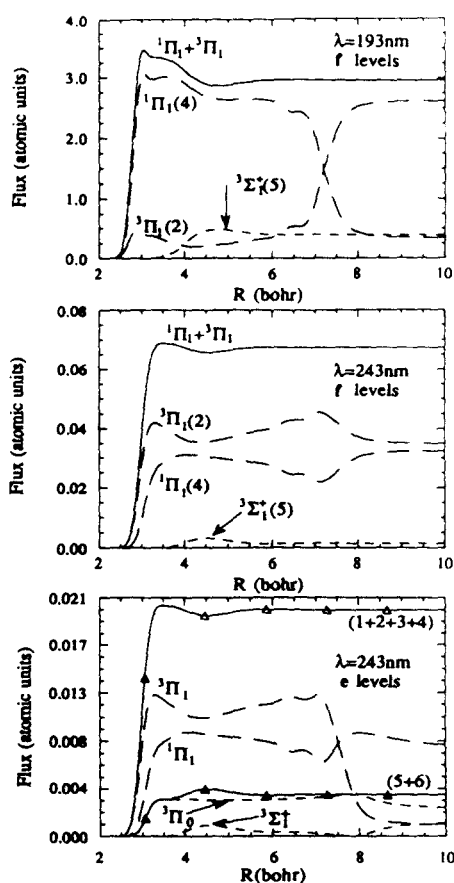


FIG. 3. (Upper panel) Dependence on the H-Br internuclear distance of the photofragment flux associated with the excited f parity adiabatic states for $J''=3$ subsequent to absorption of a photon of wavelength 193 nm. The nominal case (a) labeling is indicated as well as, in parentheses, the order in increasing energy of the adiabatic states (Fig. 1). There is no perceptible distribution of flux into the $n=1$, $n=3$, or $n=6$ states. The solid curve indicates the sum of the fluxes associated with the two adiabatic states ($n=4$ and 2) which correlate asymptotically with the $j=3/2$ fine-structure level of Br, the last adiabatic state ($n=5$) correlates asymptotically with the $j=1/2$ fine-structure level (Fig. 1). (Middle panel) A similar plot in which the displayed photofragment fluxes correspond to a photon of wavelength 243 nm. (Lower panel) A similar plot illustrating the redistribution of the photofragment flux, but in the case of the excited e parity adiabatic states for a photon of wavelength 243 nm. The solid curve with the open triangles gives the sum of the fluxes associated with the four adiabatic states ($n=1-4$) which correlate asymptotically with the $j=3/2$ fine-structure level of Br level, the solid curve with the filled triangles gives the sum of the fluxes associated with the two adiabatic states ($n=5,6$) which correlate asymptotically with the $j=1/2$ fine-structure level.

correlate at long range with the two fine-structure levels of the Br atom.

Figure 3 gives for the two excitation wavelengths ($\lambda=193$ nm and $\lambda=243$ nm) the dependence on R of the photofragment flux in the fully adiabatic states subsequent to absorption in either an e or f level for $J''=3$.

For $\lambda=193$ nm (upper panel of Fig. 3), the results are virtually identical for the e and f components. The upper panel of Fig. 3 corresponds to the results for the f levels. We

see that, initially, flux appears mainly in the ($n=4$, see Fig. 1) adiabatic state which, in the molecular region corresponds to the $A^1\Pi$ state and, to a lower degree, in the ($n=2$) $a^3\Pi_1$ state, which is coupled to the $A^1\Pi$ state by spin-orbit interaction. Then, at larger value of R , around 3.5 bohr, flux appears in the ($n=5$) adiabatic state which corresponds to the $^3\Sigma_1^+$ state, which is coupled to both the $A^1\Pi$ and $a^3\Pi_1$ states by spin-orbit interaction. The transfer of flux into the $^3\Sigma_1^+$ state occurs in a region where the difference in energy between the Hund's case (a) $A^1\Pi$ and $^3\Sigma_1^+$ states is comparable to the spin-orbit splitting in the isolated Br atom (here we have: $\Delta E_{SO}(^2P_{1/2}-^2P_{3/2}) = 3748 \text{ cm}^{-1} \approx \Delta E(A^1\Pi-^3\Sigma_1^+)$ for $R \approx 3.8$ bohr).³⁷ The flux associated with the ($n=5$) adiabatic state which, correlates at long range with the higher $\text{Br}(^2P_{1/2})$ asymptote (see Fig. 1), remains constant at large value of R while, we observe considerable redistribution of the flux associated with the $A^1\Pi$ and $a^3\Pi_1$ states. However, since these two states correlate both with the lower $\text{Br}(^2P_{3/2})$ asymptote, this redistribution of flux will not affect the final branching ratio.

At $\lambda = 243 \text{ nm}$ and for an excited f level (middle panel of Fig. 3), vertical excitation favors initial population of the ($n=2$) $a^3\Pi_1$ state, so that the initial flux is distributed almost equally in both ($n=4$) $A^1\Pi$ and ($n=2$) $a^3\Pi_1$ states. Since the photon energy is here smaller than in the case of $\lambda = 193 \text{ nm}$ we expect, the tendency toward adiabaticity to increase. This is confirmed in Fig. 3 where observe that only a very small fraction of flux is transferred in the ($n=5$) adiabatic state, which corresponds to the $^3\Sigma_1^+$ state

The lower panel of Fig. 3 displays the quantum fluxes in the case of an excited e level for $\lambda = 243 \text{ nm}$. In addition to initial flux in the $A^1\Pi$ and $a^3\Pi_1$ states, observed for the case of an excited f level (See the middle panel of Fig. 3), we see, as expected, initial excitation into the $a^3\Pi_0$ state and then transfer of flux in the $^3\Sigma_1^+$ state. Here again, we observe that the redistribution of flux at long range associated with states which correlate with the same fine-structure asymptote of the Br atom does not play any role in the final value of the branching ratio.

In conclusion, the flux redistribution displayed in the different panels in Fig. 3 show that, in the case of the dissociation of the HBr molecule, the final populations in the two spin-orbit components of the Br atom are governed both by initial excitation within the Franck-Condon region of the three $A^1\Pi$, $a^3\Pi_1$, and $a^3\Pi_0$ states and by non-Born-Oppenheimer couplings at relatively larger internuclear separation, in a region where difference in energy between the potential curves of the electronic states coupled in the dissociation process is roughly equal to the asymptotic spin-orbit splitting in the Br atom.

Finally, the values reported in Table I show that the branching into the upper $\text{Br}(^2P_{1/2})$ asymptote is considerably smaller than that found in the dissociation of the HCl molecule ($\sigma(^2P_{1/2})/\sigma(^2P_{3/2}) = 0.64$ at $\lambda = 193 \text{ nm}$)¹⁷ and indicate that the dissociation is more adiabatic in HBr than in HCl. To understand this result, let us look at the adiabaticity parameter (ξ) defined as the ratio between the recoil time in the coupling region and the spin-orbit transition time (ξ

$= \Delta R \Delta E_{SO} / \hbar v$ where v is the relative velocity between the fragments and ΔR is the transition region). The more ξ is large, the more we expect the molecular states initially populated to correlate adiabatically with the spin-orbit atomic fragments. By comparing the difference in energy between the ground vibrational level of the $X^1\Sigma^+$ state and the excited $A^1\Pi$ state in the coupling region for the two molecules, we have found that, for the same excitation wavelength, the velocities of the recoiling H atoms were only slightly different for HBr and HCl (typically, for $\lambda = 193 \text{ nm}$, $v_{\text{HCl}} \approx 1.910^6 \text{ cm/s}$ and $v_{\text{HBr}} \approx 2.110^6 \text{ cm/s}$). By contrast, the spin-orbit splitting is significantly smaller in HCl ($\Delta E_{SO} = 881 \text{ cm}^{-1}$) than in HBr ($\Delta E_{SO} = 3748 \text{ cm}^{-1}$). Consequently, the adiabaticity parameter (ξ) will be greater in HBr and the tendency towards adiabaticity must be larger in HBr, as found in the calculated results.

B. Time-dependent approach

As seen in the previous section, for a photon wavelength of 193 nm, excitation populates preferentially the $A^1\Pi$ state and for small value of J , the rotational couplings can be entirely neglected. Thus, the dissociation of the molecule can be treated as a three-state system ($A^1\Pi$, $a^3\Pi_1$, and $^3\Sigma_1^+$). As such it is an ideal case for comparing the results for the different theoretical methods, and more precisely, for a comparison of the redistribution of the quantum flux calculated in a time-independent approach and the instantaneous probability in the different channels determined either in time-dependent quantum or semiclassical frameworks (see Sec. III C).

In the Hund's case (a) basis, the radial part of the kinetic energy operator and the electronic potential $V(R)$ are diagonal, and the coupling terms are due to the spin-orbit interaction. Note that since the rotational couplings can be neglected, the U matrix [Eq. (25)] is equivalent to the matrix of $V + H_{SO}$. Schematically, we have (see Table I of Ref. 17)

$$H^{(a)} = \begin{pmatrix} T & 0 & 0 \\ 0 & T & 0 \\ 0 & 0 & T \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_1 & H_{SO}^{12} & H_{SO}^{13} \\ H_{SO}^{21} & V_2 & H_{SO}^{23} \\ H_{SO}^{31} & H_{SO}^{32} & V_3 \end{pmatrix}, \quad (32)$$

where the index (a) refers to the Hund's case (a) basis and $V_1 = V_{3\Pi}$, $V_2 = V_{1\Pi}$, $V_3 = V_{3\Sigma^+}$.

In this Hund's case (a) basis, since only the electronic transition between the ground $X^1\Sigma^+$ and the excited $A^1\Pi$ states is permitted, the initial column wave function is given by

$$\Phi(R, t=0) = \begin{pmatrix} 0 \\ M_n \xi_0(R) \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (33)$$

where, here, $\xi_0(R)$ has been obtained in resolving the time-independent Schrödinger equation for the $X^1\Sigma^+$ ground state using a fgh method.⁷⁴

In the three-state system, propagation based on the split operator [Eq. (24)] is carried out with the scheme proposed by Metiu *et al.*⁷⁵

$$\exp[-i(V^{(a)}/2\hbar)\Delta t]$$

is calculated in a representation where $V^{(a)}$ is local and diagonal. This is obtained in the coordinate space grid and in the fully adiabatic basis.

$$\exp[-i(T/\hbar)\Delta t]$$

is calculated in a representation where T is local and diagonal. This is obtained in the momentum representation and in the Hund's case (a) basis.

At each time step, the method requires (1) two transformations from the Hund's case (a) basis to the fully adiabatic basis, (2) two fast Fourier transforms to switch from the space representation to the momentum representation.

In a recent paper,⁷⁶ we have developed a new and efficient scheme which enables us to perform the propagation in the diabatic Hund's case (a) basis and thus avoids the two transformations from the Hund's case (a) basis to the fully adiabatic basis. Formally, we have shown that the exponential of a full 3×3 matrix A is exactly equal to a second order polynomial of A

$$e^{-iA} = e^{-i\alpha}(I + \beta_1[A - \alpha I] + \beta_2[A - \alpha I]^2),$$

where α , β_1 , and β_2 are complex coefficients and I is the identity matrix. We have found this method more efficient (less time consuming) than the propagation based on the method developed by Metiu and co-workers.⁷⁵

The different parameters used in this study for the propagation of the wave packet are summarized in Table II. The calculation of the branching ratio was performed within both the spatial method and the temporal method described in Sec. II B and we have found, as expected, that the results were identical with the two methods. For the temporal method we have implemented an optical potential with the parameters given in Table II.

In the calculations the average energy of the initial wave packet is equal to about $51\,924\text{ cm}^{-1}$ which corresponds to a photon wavelength of 192.59 nm , close to one of the wavelengths used in the time-independent calculations. The quantitative comparison between the theoretical methods and experiment is given in Table I. The agreement is excellent. Note that the time-dependent and the time-independent calculations are based on different wave functions for the initial vibrational level of the $X^1\Sigma^+$ ground state. However, test calculations carried out at several energies in the time-independent approach have indicated that the results were identical for the two vibrational wave functions.

The branching ratio for f level excitation (Q branch) as a function of wavelength is presented in the lower panel of Fig. 2. Here again we see a very good agreement with the results obtained in the time-independent approach.

Figure 4 gives snapshots of the probability density $[|C_n(R,t)|^2]$, see Eq. (18b) in the adiabatic basis. For small value of t , and within the Franck-Condon region, the wave packets are distributed mainly in the $A^1\Pi(n=4)$ state and to a lower degree in the $a^3\Pi_1(n=2)$ state and are rather narrow. Then, the wave packets move to larger R and the excited $^3\Sigma^+(n=5)$ state becomes populated due mainly to

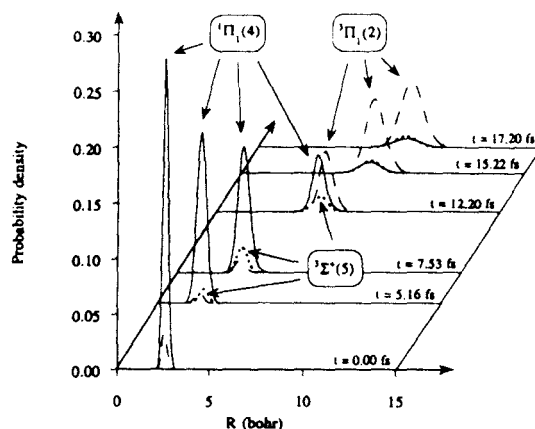


FIG. 4. Snapshots of the probability density $[|C_n(R,t)|^2]$, see Eq. (18b) in the f parity adiabatic channels. The nominal case (a) labeling is indicated as well as, in parentheses, the order in increasing energy of the adiabatic states (Fig. 1). Although the time-dependent calculations were performed with only three adiabatic states, for clarity and for comparison with the time-independent calculations we have kept the same numerotation for the adiabatic states than that of Fig. 1.

transfer from the $A^1\Pi$ state. Around $t = 12\text{ fs}$, we observe virtually equal probability in both the adiabatic $n = 4$ ($A^1\Pi$) and $n = 2$ ($a^3\Pi$) states. In the asymptotic limit, we observe, in agreement with the results of the time-independent calculations, a greater probability for the $n = 4$ and $n = 2$ states which correlate with the lower channel $[\text{Br}(^2P_{3/2})]$ than for the $n = 5$ state which correlates to the higher channel $[\text{Br}(^2P_{1/2})]$.

Finally, Fig. 5 displays a qualitative comparison between the instantaneous populations calculated within the time-dependent framework and the quantum fluxes determined in time-independent calculations at $\lambda = 193\text{ nm}$ (Sec. III A) in the different adiabatic channels as the two photofragments move apart. Again, we see a perfect agreement between the two methods which shows that time-independent flux method and time-dependent wave packet approach provide equivalent mechanistic information on the photodissociation process.

C. Semiclassical calculations

The method presented in Ref. 18 and summarized in Sec. II C has been applied here to the HBr molecule to determine the semiclassical instantaneous probabilities $|C_n(t)|^2$ [see Eq. (28)] in the fully adiabatic basis $[\varphi^a(t) = T(t)\varphi(t)]$ [Eq. (29)], for $\lambda = 193\text{ nm}$ where only three states ($A^1\Pi$, $a^3\Pi_1$, and $^1\Sigma^+$) are involved in the dissociation process.

In this study, we have chosen to solve the time-dependent Schrödinger equations in the fully adiabatic basis [Eq. (30)].¹⁸ In practice, this procedure requires for each step of time, (1) to write the matrix of $H_e + X_{\text{ang}}$ in the $(\Lambda, S, \Sigma, \epsilon)$ basis (see Table I of Ref. 18), (2) to determine analytically, the energies of the fully adiabatic states E^a (see Appendix B, Sec. B-1, of Ref. 18) and the Euler angles [Eqs.

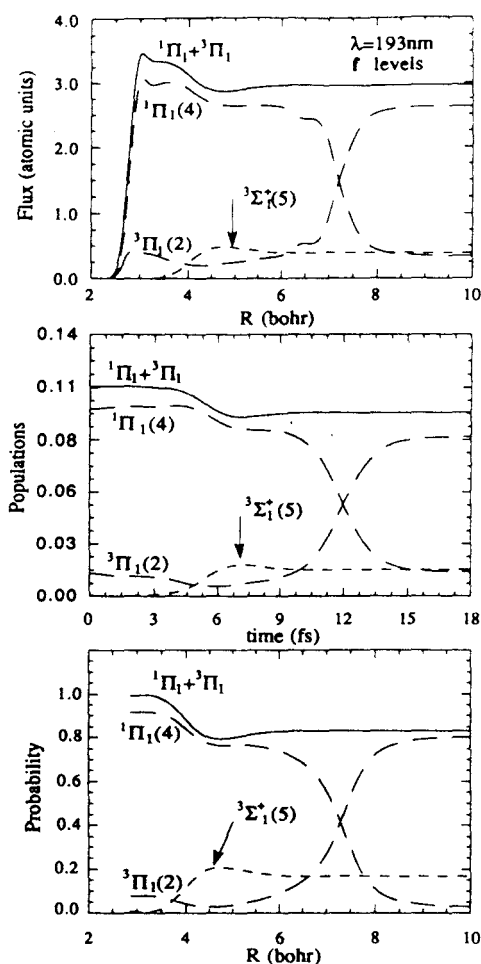


FIG. 5. Comparison of mechanistic information provided by the three theoretical methods. (Upper panel) Dependence on the H–Br internuclear distance of the quantum photofragment flux associated with the excited f parity adiabatic states for $J''=3$ subsequent to absorption of a photon of wavelength 193 nm in the case of the time-independent framework. (Middle panel). Similar plot which displays the temporal evolution of the populations in the excited f parity channels determined in the time-dependent framework. (Lower panel) Similar plot which illustrates the semiclassical probabilities for finding the system in the different adiabatic f parity channels as a function of the H–Br internuclear distance. The nominal case (a) labeling is indicated as well as, in parentheses, the order in increasing energy of the adiabatic states (Fig. 1). Note that, although the time-dependent and semiclassical calculations were performed with only three adiabatic states, for clarity we have kept in each panel the same numerotation for the adiabatic states than that of Fig. 1.

(21) of Ref. 18] which define the transformation matrix to the fully adiabatic basis, (3) to calculate the matrix of radial couplings, X_{rad} , by differentiation of the matrix of eigenvectors of the $H_e + X_{\text{ang}}$ matrix, (4) finally, to solve Eq. (30) analytically (see Appendix B of Ref. 18) to determine the instantaneous probabilities in the fully adiabatic basis.

As discussed in Sec. II C, the variation with the interparticle distance R of the three Euler angles which define the transformation from the diabatic to the fully adiabatic basis

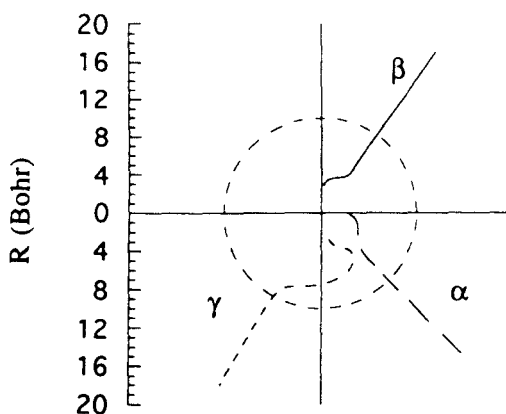


FIG. 6. Variation with the H–Br internuclear distance of the three Euler angles (α, β, γ) which define in the semiclassical treatment the diabatic basis \rightarrow fully adiabatic basis transformation.

provides information on the localization of nonadiabatic couplings regions for the photofragmentation process.¹⁸ Indeed, the regions where the Euler angles vary rapidly correspond to the regions where strong nonadiabatic couplings occur. The evolution with the internuclear distance R of the Euler angles is given in Fig. 6. First, we note that the angles vary from $R=2$ bohr up to $R=9$ bohr which indicates that beyond this latter value the dissociation process is completely achieved. Moreover, we observe in Fig. 6 a first rapid variation of the three angles in the region $R=4-5$ bohr and a second region ($R=7$ bohr) where the angle γ is strongly varying. This is in agreement with the observation in the lower panel of Fig. 4 of the semiclassical instantaneous probabilities for finding the diatomic system in an adiabatic state n as the two atoms recede. We observe, in the comparison of the three panels of Fig. 4 a very good agreement between the three theoretical methods.

Finally, we report in Table I the calculated semiclassical branching ratios which, although slightly greater than the results of the fully quantum calculations, show the same dependence on photon excitation wavelength.

IV. CONCLUSION

In the present article we have presented fully quantum time-independent, time dependent, and semiclassical calculations of spin-orbit branching in the photodissociation of the HBr molecule. Our calculations are based on the electronic potential curves, transition moments, coupling matrix elements, and spin-orbit constant determined recently by Péoux and co-workers.³⁷

Our theoretical results of the branching ratio are in excellent agreement, both in magnitude and dependence on the excitation photon wavelength, with available experimental measurements.^{4-6,13}

For low excitation wavelength ($\lambda < 200$ nm) the spin-orbit branching in the fragmentation of HBr is governed by initial perpendicular excitation of the A $^1\Pi$ state and, to a

lower degree, the $a^3\Pi_1$ state, followed by flux transfer at relatively long range to the $^3\Sigma_1^+$ state, which is coupled to the $A^1\Pi$ and $a^3\Pi_1$ states by the spin-orbit interaction. Since, as shown in this study the rotational couplings are negligible, at least for relatively low values of J , the problem can be treated as a three-state system. By contrast, for larger value of λ , the $a^3\Pi_0$ component plays an important role in the excitation process and the spin-orbit branching is governed by both initial perpendicular and parallel excitations. Consequently, since parallel excitation populates only e levels, the e (P and R branches) and f (Q branch) contributions to the final spin-orbit branching ratio become significantly different at relatively large λ . Moreover, the ratio $\sigma(^2P_{1/2})/\sigma(^2P_{3/2})$ calculated for f level excitation indicates that the asymptotic population in the $^2P_{1/2}$ component is very weak for $\lambda=243$ nm, a result which agrees nicely with the recent observations of Kinugawa and Arikawa.⁶

Finally, we have shown that the flux redistribution as a function of the internuclear separation, obtained within a time-independent framework, and the temporal evolutions of the populations, determined within a time-dependent framework or in semiclassical calculations, provide equivalent information on the mechanisms involved in the dissociation process.

We plan now to extend the present calculations to the investigation of the photofragmentation of the HBr molecule in clusters to study the effects of the solvent cluster size on the dynamics.¹³

ACKNOWLEDGMENTS

The Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique is "Unité de Recherche Associée au CNRS." The Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications (CERLA) is supported by the Ministère chargé de la Recherche, the Région Nord/Pas de Calais and the Fonds Européen de Développement Economique des Régions.

- ¹R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **51**, 310 (1937).
- ²R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **8**, 382 (1940).
- ³G. N. A. van Veen, K. A. Monameel, T. Baller, and A. E. de Vries, *Chem. Phys.* **80**, 113 (1983).
- ⁴F. Magnotta, D. J. Nesbitt, and S. R. Leone, *Chem. Phys. Lett.* **83**, 21 (1981).
- ⁵Z. Xu, B. Koplitz, and C. Wittig, *J. Phys. Chem.* **92**, 5518 (1988).
- ⁶T. Kinugawa and T. Arikawa, *J. Chem. Phys.* **96**, 4801 (1992).
- ⁷I. H. Gersonde, S. Hennig, and H. Gabriel, *J. Chem. Phys.* **101**, 9558 (1994).
- ⁸R. Shiell, D. Lacombe, and J. Hepburn (private communication).
- ⁹E. Tiemann, H. Kanamori, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **88**, 2457 (1988).
- ¹⁰J. Park, Y. Lee, and G. W. Flynn, *Chem. Phys. Lett.* **186**, 441 (1991); **192**, 138(E) (1992).
- ¹¹Y. Matsumi, P. K. Das, M. Kawasaki, K. Tonokura, T. Ibuki, G. Inoue, S. Satyapal, and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **97**, 5261 (1992).
- ¹²R. Liyanage, Y.-an Yang, S. Hashimoto, R. J. Gordon, and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **103**, 6811 (1995).
- ¹³R. Baumfalk, U. Buck, C. Frischkorn, and L. Huelwel (private communication).
- ¹⁴J. Segall, Y. Wen, R. Singer, C. Wittig, A. Garcia-Vela, and R. B. Gerber, *Chem. Phys. Lett.* **207**, 504 (1993).
- ¹⁵P. M. Blass, R. C. Jackson, J. C. Polanyi, and H. Weiss, *J. Chem. Phys.* **94**, 7003 (1991).
- ¹⁶E. B. D. Bourdon, C.-C. Cho, P. Das, J. C. Polanyi, C. D. Stanners, and G.-Q. Xu, *J. Chem. Phys.* **95**, 1361 (1991).
- ¹⁷M. H. Alexander, B. Pouilly, and T. Duhoo, *J. Chem. Phys.* **99**, 1752 (1993). Note that there is a typographical error in Table I. ($^3\Pi_1/H|^3\Pi_2$) is equal to $-(2)^{1/2}B(x-2)^{1/2}$.
- ¹⁸T. Duhoo and B. Pouilly, *J. Chem. Phys.* **103**, 182 (1995).
- ¹⁹E. F. van Dishoeck, M. C. van Hemert, and A. Dalgarno, *J. Chem. Phys.* **77**, 3693 (1982).
- ²⁰S. C. Givertz and G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **82**, 1231 (1986).
- ²¹R. Schinke, *Photodissociation Dynamics* (Cambridge University, Cambridge, 1993), and references herein.
- ²²T. Schröder, R. Schinke, M. Mandziuk, and Z. Băcić, *J. Chem. Phys.* **100**, 7239 (1994).
- ²³T. Schröder, R. Schinke, and Z. Băcić, *Chem. Phys. Lett.* **235**, 316 (1995).
- ²⁴T. Schröder, R. Schinke, S. Liu, Z. Băcić, and J. Moskowicz, *J. Chem. Phys.* **103**, 9228 (1996).
- ²⁵A. Garcia-Vela, R. B. Gerber, and J. J. Valentini, *Chem. Phys. Lett.* **186**, 223 (1991); *J. Chem. Phys.* **97**, 3297 (1992).
- ²⁶A. Garcia-Vela and R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **98**, 427 (1993).
- ²⁷T. Seideman, *J. Chem. Phys.* **99**, 4766 (1993).
- ²⁸J.-Y. Fang and H. Guo, *J. Chem. Phys.* **101**, 1231 (1994).
- ²⁹K. C. Kulander and E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **69**, 2439 (1978).
- ³⁰K. C. Kulander and A. E. Orel, *J. Chem. Phys.* **85**, 834 (1986).
- ³¹A. E. Orel and K. C. Kulander, *J. Chem. Phys.* **91**, 6086 (1989).
- ³²D. E. Manolopoulos and M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.* **97**, 2527 (1992).
- ³³M. H. Alexander, C. Rist, and D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **97**, 4836 (1992).
- ³⁴A. Vegiri and M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.* **101**, 4722 (1994).
- ³⁵S. M. Miller and M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.* **101**, 8663 (1994).
- ³⁶D. A. Chapman, K. Balasubramanian, and S. H. Lin, *Chem. Phys.* **118**, 333 (1987).
- ³⁷G. Péoux, J.-P. Flament, and J.-M. Robbe (to be published).
- ³⁸M. Shapiro and R. Bersohn, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **33**, 409 (1982).
- ³⁹M. Shapiro, *J. Phys. Chem.* **90**, 3664 (1986).
- ⁴⁰G. G. Balint-Kurti and M. Shapiro, *Adv. Chem. Phys.* **60**, 403 (1985).
- ⁴¹S. J. Singer, K. F. Freed, and Y. B. Band, *Adv. Chem. Phys.* **61**, 1 (1985).
- ⁴²C. J. Williams, K. F. Freed, S. J. Singer, and Y. B. Band, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **82**, 51 (1986).
- ⁴³Y. B. Band, K. F. Freed, and D. J. Kouri, *J. Chem. Phys.* **74**, 4380 (1981).
- ⁴⁴D. E. Manolopoulos, Ph.D. thesis, University of Cambridge, 1988.
- ⁴⁵M. H. Alexander, *Comp. Phys. Commun.* **75**, 87 (1993).
- ⁴⁶B. R. Johnson, *J. Comput. Phys.* **13**, 445 (1973).
- ⁴⁷F. Mrugala and D. Secrest, *J. Chem. Phys.* **78**, 5954 (1983).
- ⁴⁸F. Mrugala and D. Secrest, *J. Chem. Phys.* **79**, 5960 (1983).
- ⁴⁹F. Mrugala, *J. Comput. Phys.* **58**, 113 (1985).
- ⁵⁰C. Rist and M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.* **98**, 6196 (1993).
- ⁵¹J. T. Hougen, *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **115** (1970).
- ⁵²D. L. Albritton, W. J. Harrop, A. L. Schmeltekopf, and R. N. Zare, *J. Mol. Spectrosc.* **46**, 37 (1973).
- ⁵³H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules* (Academic, New York, 1986).
- ⁵⁴R. N. Zare, *Angular Momentum* (Wiley, New York, 1987).
- ⁵⁵J. M. Brown, J. T. Hougen, K.-P. Huber, J. W. C. Johns, I. Kopp, H. Lefebvre-Brion, A. J. Merer, D. A. Ramsay, J. Rostas, and R. N. Zare, *J. Mol. Spectrosc.* **55**, 500 (1975).
- ⁵⁶E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **68**, 3891 (1978).
- ⁵⁷S. K. Gray and C. E. Wozny, *J. Chem. Phys.* **91**, 7671 (1989).
- ⁵⁸G. G. Balint-kurti, R. N. Dixon, and C. C. Marsten, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **86**, 1741 (1990).
- ⁵⁹D. Neuhauser and M. Baer, *J. Chem. Phys.* **90**, 4351 (1989); **91**, 4651 (1989).
- ⁶⁰D. Neuhauser, M. Baer, R. S. Judson, and D. J. Kouri, *J. Chem. Phys.* **90**, 5852 (1989); *J. Chem. Phys. Lett.* **169**, 372 (1990).
- ⁶¹A. Vibók and G. G. Balint-kurti, *J. Chem. Phys.* **96**, 8712 (1992).
- ⁶²M. D. Feit, J. A. Fleck, and A. Steiger, *J. Comput. Phys.* **47**, 412 (1982).
- ⁶³M. D. Feit and J. A. Fleck, *J. Chem. Phys.* **78**, 301 (1982).
- ⁶⁴M. S. Child, *Molecular Collision Theory*, 2nd ed. (Academic, New York, 1974).

- ⁶⁵A. Messiah, *Quantum Mechanics* (North Holland, Amsterdam, 1962).
- ⁶⁶J. B. Delos, W. R. Thorson, and S. K. Knudson, *Phys. Rev. A* **6**, 709 (1972).
- ⁶⁷J. B. Delos, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 287 (1981).
- ⁶⁸L. J. Kovalenko, S. R. Leone, and J. B. Delos, *J. Chem. Phys.* **91**, 6948 (1989).
- ⁶⁹S. Ananthamurthy, K. M. Sando, and P. D. Kleiber (1994).
- ⁷⁰L. Landau and E. Lifchitz, *Mécanique Quantique* (édition MIR, Moscou, 1966).
- ⁷¹C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe, *Mécanique Quantique* (Herman, Paris, 1977).
- ⁷²J. N. Murrell and N. Bosanac, *Introduction to the theory of atomic and molecular collisions* (Wiley, Chichester, 1989).
- ⁷³HIBRIDON is a package of programs for time-independent quantum treatment of inelastic collisions and photodissociation written by M. H. Alexander, D. E. Manolopoulos, H.-J. Werner, B. Follmeg, with contributions by P. F. Vohralik, D. Lemoine, G. Corey, B. Johnson, T. Orlikowski, W. Kearney, A. Berning, A. Degli-Esposti, C. Rist, and P. Dagdigian.
- ⁷⁴G. G. Balint-kurti, R. N. Dixon, and C. C. Marston, *Int. Rev. Phys. Chem.* **11**, 317 (1992).
- ⁷⁵R. Almeida and H. Metiu, *Chem. Phys. Lett.* **146**, 47 (1988).
- ⁷⁶G. Péoux, M. Monnerville, and J.-P. Flament, *J. Phys. B* **29**, 6031.

ARTICLE 2

Exact analytical polynomial formulation of the exponential of fully 3×3 matrices

G Péoux, M Monnerville and J-P Flament

Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique, CNRS (URA 779), Centre d'Etude et de Recherche Lasers et Applications, Université de Lille I, Bâtiment P5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 11 June 1996

Abstract. An analytical polynomial formulation of the exponential of fully symmetric 3×3 matrices is proposed. This polynomial formula is derived using the Cayley–Hamilton theorem and the polynomial Euclidean division. The application field of these developments is time-dependent wavepacket calculations involving multiple potential energy surface crossing. The use of this polynomial formulation in time-dependent calculations is directly connected to the choice of the split operator, proposed by Feit and Fleck (1982 *J. Comput. Phys.* 47 412) as a numerical propagation scheme. We show in this paper that this analytical polynomial formula is numerically more efficient than the scheme proposed by Almeida and Metiu (1988 *Chem. Phys. Lett.* 146 47) where the exponential of the kinetic operator is evaluated in the momentum and diabatic representation and the exponential of the potential operator is evaluated in the coordinate and adiabatic representation. The use of an optical potential (*negative imaginary potential*) to absorb the wavepacket near the edges of the grid point is quite simple to implement as it appears as a multiplicative factor in front of the polynomial expression. Our scheme is exemplified on the photodissociation of a diatomic molecule involving three potential energy curves.

1. Introduction

For a decade, time-dependent wavepacket formalism became very popular in quantum molecular dynamical calculations such as photodissociation [1–25], reactive scattering [26–53], predissociation and resonances [54–75] and, more recently, scattering between atoms or molecules with surfaces [47, 76, 77]. The main reasons for this increasing interest seem to be the following.

(i) Wavepacket formalism leads to an intuitive picture of molecular motions as its evolution in time and space more closely resembles our vision of a collision process than the solutions of the time-independent Schrödinger equation in conjunction with particular boundary conditions. Moreover, it is now possible to extract from one wavepacket propagation, physical information as state-to-state probabilities, partial and total cross section, etc. at a single energy. In this way, wavepacket methods are able to give the same information as those given by time-independent calculations.

(ii) The availability of accurate and efficient numerical schemes such as the Fourier method of Kosloff and Kosloff [78, 79] and the discrete variable representation (DVR) method of Light and co-workers [80, 81] which enable an efficient and accurate evaluation of the action of the Hamiltonian operator on the wavefunction.

(iii) The availability of numerically efficient approximated time evolution operators such as the split operator [82, 83], the Lanczos method [84], the Chebychev propagator [85], the (t, t') method [86, 87] and the recent Newtonian propagation method [88].

The Chebychev as well as the Newtonian and the (t, t') propagators are global propagators due to their greater efficiency when propagation is performed with large time steps. On the other hand, the split operator and the Lanczos method are called short-time propagators as they are more efficient using short propagation times. With these two last approximated operators, the propagation time is broken up into short-time slices Δt , and successive applications of the approximate time evolution operator must be performed.

In the following, we will focus on the split operator which is accurate up to second order and leads to a very simple numerical implementation. If T stands for kinetic energy, V for potential energy and Δt for time step, the split-operator scheme is given in atomic units by the following formula:

$$\exp[-\frac{1}{2}iV\Delta t] \exp[-iT\Delta t] \exp[-\frac{1}{2}iV\Delta t].$$

The evaluation of its action on the wavefunction is very simple and can be performed separately in the representation where each operator, $\exp[-\frac{1}{2}iV\Delta t]$ and $\exp[-iT\Delta t]$, are local and thus, multiplicative. The operator $\exp[-\frac{1}{2}iV\Delta t]$ is local in the coordinate representation and $\exp[-iT\Delta t]$ in the momentum one. In atomic units, one step in the propagation is obtained using the following simple algorithm.

(i) First, the wavefunction ψ is multiplied by $\exp[-\frac{1}{2}iV(x_i)\Delta t]$ at the N coordinate grid points $x_i = x_{\min} + (i - 1)\Delta x$.

(ii) This resulting wavefunction is transformed to the momentum representation by fast Fourier transform (FFT) and multiplied by $\exp[i\frac{k_p^2}{2\mu}\Delta t]$ at each momentum grid points $k_p = -\frac{\pi}{\Delta x} + (p - 1)\frac{2\pi}{N\Delta x}$.

(iii) Afterwards the resulting function is transformed back to the coordinate representation with an inverse FFT and is multiplied by $\exp[-\frac{1}{2}iV(x_i)\Delta t]$ at each coordinate grid point.

This procedure is very efficient due to the $N \log_2 N$ scaling of the FFT. This simple scheme becomes a little more complicated for curve-crossing problems due to the occurrence of the exponential of matrices which are not always diagonal. For the sake of clarity the next developments are presented for a one-dimensional two-states problem, typically a diatomic molecule where only two coupled electronic states are considered. In this case the Hamiltonians H^{dia} in the diabatic representation and H^{adia} in the adiabatic representation are both written as a 2×2 matrix operator. For a better understanding of the next developments, we reproduce here the well known expressions of these Hamiltonians.

$$H^{dia} = T^{dia} + V^{dia} = \frac{-1}{2\mu} \begin{pmatrix} \frac{d^2}{dR^2} - \frac{J(J+1)}{R^2} & 0 \\ 0 & \frac{d^2}{dR^2} - \frac{J(J+1)}{R^2} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_1^d(R) & V_{12}^d(R) \\ V_{12}^d(R) & V_2^d(R) \end{pmatrix} \quad (1)$$

where μ is the reduced mass of the molecule, J is the rotational angular momentum, which is set here equal for the two-electronic state, and R is the internuclear distance. $V_i^d(R)$, ($i = 1, 2$) represent diabatic electronic potentials associated with diabatic electronic states $|\psi_i^d\rangle$, ($i = 1, 2$), and $V_{12}^d(R)$ is the diabatic electronic coupling between the diabatic electronic states $|\psi_1^d\rangle$ and $|\psi_2^d\rangle$.

The adiabatic representation is perfectly equivalent to the strictly diabatic one, and H^{adia} is given by

$$H^{adia} = T^{adia} + V^{adia} = \frac{-1}{2\mu} \begin{pmatrix} \frac{d^2}{dR^2} - \frac{J(J+1)}{R^2} + h_{11}^a(R) & h_{12}^a(R) + 2f_{12}^a(R)\frac{d}{dR} \\ h_{21}^a(R) + 2f_{21}^a(R)\frac{d}{dR} & \frac{d^2}{dR^2} - \frac{J(J+1)}{R^2} + h_{22}^a(R) \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} V_1^a(R) & 0 \\ 0 & V_2^a(R) \end{pmatrix} \quad (2)$$

where $V_i^a(R)$ ($i = 1, 2$) represent the adiabatic electronic potentials associated with the adiabatic electronic states $|\psi_i^a\rangle$, ($i = 1, 2$). $f_{12}^a(R) = \langle \psi_1^a(\mathbf{r}, R) | \frac{d}{dR} \psi_2^a(\mathbf{r}, R) \rangle_{\mathbf{r}}$ is the extra diagonal matrix element of the first derivative operator in the adiabatic electronic basis $|\psi_1^a\rangle$ and $|\psi_2^a\rangle$. Note that f^a is an antisymmetric operator if the adiabatic states $|\psi_i^a\rangle$ are real. The matrix elements $h_{11}^a(R)$, $h_{22}^a(R)$, $h_{12}^a(R)$ and $h_{21}^a(R)$ verify

$$h_{11}^a(R) = h_{22}^a(R) = -[f_{12}^a(R)]^2$$

$$h_{12}^a(R) = -h_{21}^a(R) = \frac{d}{dR} f_{12}^a(R).$$

In the adiabatic representation, the potential operator is diagonal and transitions between adiabatic states $|\psi_1^a\rangle$ and $|\psi_2^a\rangle$ are due to the so-called non-adiabatic couplings

$$\frac{-1}{2\mu} \left(h_{12}^a(R) + 2f_{12}^a(R) \frac{d}{dR} \right)$$

and

$$\frac{-1}{2\mu} \left(h_{21}^a(R) + 2f_{21}^a(R) \frac{d}{dR} \right)$$

contained in the kinetic operator. The term

$$\frac{-1}{2\mu} h_{11}^a(R) = \frac{-\hbar^2}{2\mu} h_{22}^a(R),$$

called the *adiabatic correction*, appears as a function of R so that it is local in the coordinate representation; it represents a correction to the adiabatic potentials.

With these two representations being connected through a unitary transformation (*a two states rotation*), it is easy to obtain adiabatic potentials and non-adiabatic couplings from diabatic ones:

$$V_1^a(R) = \frac{V_1^d(R) + V_2^d(R) - \sqrt{(V_1^d(R) - V_2^d(R))^2 + 4(V_{12}^d(R))^2}}{2}$$

$$V_2^a(R) = \frac{V_1^d(R) + V_2^d(R) + \sqrt{(V_1^d(R) - V_2^d(R))^2 + 4(V_{12}^d(R))^2}}{2}$$

$$f_{12}^a(R) = \frac{(V_1^d(R) - V_2^d(R)) \frac{dV_{12}^d(R)}{dR} - V_{12}^d(R) \frac{d(V_1^d(R) - V_2^d(R))}{dR}}{(V_1^d(R) - V_2^d(R))^2 + 4(V_{12}^d(R))^2}.$$

Using the split operator to propagate in time, gives rise to two obvious comments. The non-diagonal adiabatic kinetic energy operator T^{adia} is not amenable to exponentiation due to the occurrence of extra diagonal non-adiabatic couplings and the mixture of non-commuting derivatives and R dependent functions, (2). On the other hand, the diabatic kinetic energy operator T^{dia} , (1), and the adiabatic potential energy operator V^{adia} , (2), can immediately be exponentiated:

$$\exp[-iT^{\text{dia}} \Delta t] = \begin{pmatrix} \exp\left[i\frac{\Delta t}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dR^2} - \frac{J(J+1)}{R^2}\right)\right] & 0 \\ 0 & \exp\left[i\frac{\Delta t}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} - \frac{J(J+1)}{R^2}\right] \end{pmatrix} \quad (3)$$

$$\exp[-\frac{1}{2}iV^{\text{adia}} \Delta t] = \begin{pmatrix} \exp[-\frac{1}{2}iV_1^a(R) \Delta t] & 0 \\ 0 & \exp[-\frac{1}{2}iV_2^a(R) \Delta t] \end{pmatrix}. \quad (4)$$

According to these foregoing comments, the scheme proposed by Almeida and Metiu [89] can be used to propagate within the split operator. The kinetic operator $\exp[-iT \Delta t]$, is evaluated in the momentum and diabatic representation according to (3), while the potential

operator $\exp[-\frac{1}{2}iV\Delta t]$, is evaluated in the coordinate and adiabatic representation which permits a direct exponentiation according to (4). At each time step, this scheme necessitates two transformations between the diabatic and adiabatic representations in addition to the Fourier transform according to $\exp[-iV^{\text{dia}}\Delta t/2] = P^{-1} \exp[-iV^{\text{adia}}\Delta t/2]P$, where P is the rotation matrix to switch from the diabatic representation to the adiabatic one.

In a previous paper, Broeckhove *et al* [90] proposed a new scheme based on an analytical polynomial formulation of $\exp[-iV^{\text{dia}}\Delta t/2]$ which allows one to calculate the action of the potential operator as well as the kinetic operator in the diabatic representation only. With this method the computational effort in the application of the split operator is reduced. This method is based on an analytical exponentiation of 2×2 symmetric matrices. As presented in their paper [90], this simple expression seems to be directly derived from the properties of the Pauli matrices, thus from the properties of the $SO(3)$ group representation. In a recent paper, Fernández and Micha [91] generalized this scheme for a n -coupled states problem. Their approach is based on the calculation of all the adiabatic potentials (eigenvalues of the diabatic potential matrix) and on a Newton's interpolation formula. They concluded that constructing the polynomial expression is advantageous for $N = 2$, but this latter might be equivalent to the diabatic to adiabatic scheme for $N = 3$ and less advantageous when $N > 3$. In this paper, we again explore the analytical polynomial formulation for the exponential of the diabatic potential matrix. We find that in the 3×3 case, the polynomial scheme is two times faster than the diabatic to adiabatic scheme.

We explicitly show that this extraordinary simplicity of the polynomial formulation in the 2×2 case matrices proposed by Broeckhove *et al* [90] comes from a general matrix property. In this way, we introduce a method to establish the exponentiation expression for a symmetric matrix. This new method enables us to again find the previous formula obtained in the 2×2 case and to extend this kind of relation to a 3×3 matrix.

The present paper is organized in the following way. In section 2 we review different methods based on particular properties of the matrix to calculate a polynomial expression of the exponential of the matrix. Then, we introduce a method which enables us to calculate the exponential of any 3×3 matrix. In section 3, we illustrate our method by a full quantum problem of photodissociation. Finally in section 4 we summarize the validity of our algorithm.

2. Theory

2.1. Using the properties of the $SO(3)$ group representation

For a better understanding of the following developments, we demonstrate in this section the formula (see [90, equation (10)]) obtained by Broeckhove *et al* using the $SO(3)$ group representation approach. Let A be a 2×2 symmetric matrix defined by $A = \begin{pmatrix} a & b \\ b & c \end{pmatrix}$. This matrix can be expanded on the usual three Pauli matrices $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, and the unity matrix $\mathbf{1}$, as the set $\{\mathbf{1}, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}$ form a basis for any 2×2 matrix

$$A = \alpha_0 \mathbf{1} + \sum_{k=1}^3 \alpha_k \cdot \sigma_k \quad (5)$$

with

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{a+c}{2} = \frac{1}{2} \text{tr}[A], & \text{where } \text{tr}[A] \text{ is the trace of } A & \quad (6) \\ \alpha_1 &= b, & \alpha_2 &= 0, & \text{and } \alpha_3 &= \frac{a-c}{2}. \end{aligned}$$

On the other hand, the irreducible representation $D^j(\vec{n}, \theta)$ of an integer or a semi-integer angular momentum \vec{J} , is given by $D^j(\vec{n}, \theta) = e^{-i\theta\vec{n}\cdot\vec{J}}$, where \vec{n} is a unitary vector of the usual three-dimensional Euclidean space, $\vec{n}\cdot\vec{J}$ is the usual Euclidean scalar product between \vec{n} and \vec{J} , and θ is the rotation angle around \vec{n} . As the three components J_1, J_2, J_3 of the electron spin angular momentum verify $J_k = \frac{1}{2}\sigma_k$ for $k = 1, 2, 3$ and $\hbar = 1$ and for a semi-integer angular momentum $j = \frac{1}{2}$, the theory of the $SO(3)$ group representation gives

$$D^{1/2}(\vec{n}, \theta) = e^{-i\frac{\theta}{2}\vec{n}\cdot\vec{\sigma}} = \mathbf{1} \cos \frac{\theta}{2} - i \sin \frac{\theta}{2} [\vec{n} \cdot \vec{\sigma}]. \quad (7)$$

In (5), $\sum_{k=1}^3 \alpha_k \cdot \sigma_k$ can be regarded as a scalar product between $\vec{\sigma}$ and a vector $\vec{\alpha}$ defined by its three components $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ in the usual three-dimensional Euclidean space, so

$$\sum_{k=1}^3 \alpha_k \cdot \sigma_k = \vec{\alpha} \cdot \vec{\sigma}.$$

Rewriting $\vec{\alpha} \cdot \vec{\sigma}$ as $\alpha\vec{n} \cdot \vec{\sigma}$ with $\vec{n} = \frac{\vec{\alpha}}{\alpha}$, and $\alpha = [\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2]^{1/2}$ being the Euclidian norm of $\vec{\alpha}$, we obtain $\vec{n} \cdot \vec{\sigma}$ being the projection of an angular momentum onto the axis defined by \vec{n} . Using (5) the exponential expression of A can be written

$$e^{-iA} = \exp \left[-i \left(\alpha_0 \mathbf{1} + \sum_{k=1}^3 \alpha_k \cdot \sigma_k \right) \right] = e^{-i\alpha_0} e^{-i\alpha\vec{n}\cdot\vec{\sigma}}$$

since the identity matrix $\mathbf{1}$ commutes with any matrix. Using (7), it now becomes very easy to express the exponential of matrix A :

$$\begin{aligned} e^{-iA} &= e^{-i\alpha_0} [\mathbf{1} \cos \alpha - i \sin \alpha (\vec{n} \cdot \vec{\sigma})] \\ e^{-iA} &= e^{-i\alpha_0} \left[\mathbf{1} \cos \alpha - i \frac{\sin \alpha}{\alpha} (A - \alpha_0 \mathbf{1}) \right] \end{aligned}$$

with

$$\alpha = \left[\left(\frac{a-c}{2} \right)^2 + b^2 \right]^{1/2}. \quad (8)$$

Note that α appears as the positive eigenvalue of the matrix $\vec{\alpha} \cdot \vec{\sigma} = A - \alpha_0 \mathbf{1}$ and for physical reasons, this eigenvalue can be shifted to a non-zero value.

The extraordinary simplicity of the exponential expression of a symmetric 2×2 matrix seems to be due to the irreducible representation of the $SO(3)$ group. It seems then natural for a 3×3 potential matrix to consider the $j = 1$ angular momentum which is represented in the standard $|j, m\rangle$ basis set by a 3×3 matrix. In this case, the irreducible $SO(3)$ group representation is

$$D^1(\vec{n}, \theta) = e^{-i\theta\vec{n}\cdot\vec{J}} = \mathbf{1} - i \sin \theta [\vec{n} \cdot \vec{J}] - (1 - \cos \theta) [\vec{n} \cdot \vec{J}]^2. \quad (9)$$

For a matrix $A = \alpha\vec{n} \cdot \vec{J}$, with α and \vec{n} defined as before, we obtain, using (9),

$$e^{-iA} = \mathbf{1} - i \frac{\sin \alpha}{\alpha} A + \left(\frac{\cos \alpha - 1}{\alpha^2} \right) A^2. \quad (10)$$

It could be interesting to use this latter formula to obtain the exponential of a 3×3 symmetric matrix in the same way as the 2×2 case. Two problems arise to do that.

(i) On one hand, (10) is only proper for the exponentiation of 3×3 angular momentum matrices which means matrices with zero trace and zero determinant. Unfortunately this particular property is not the fact of usual 3×3 symmetric matrices. Indeed, for physical

reasons, diabatic potential matrices involved in photodissociation processes are symmetric but in any case do not present these previous special properties namely zero trace and zero determinant.

(ii) The set composed of the three angular momenta matrices J_1, J_2, J_3 and the unity matrix $\mathbf{1}$, do not form a basis set on which any 3×3 symmetric matrix can be expanded.

These two points prevent us from using the special properties of the angular momentum matrices and especially (10) to obtain an exponential expression of a 3×3 symmetric matrix. This latter point is probably the reason that led Broeckhove and co-workers [90] to argue that the key formula of the exponentiation of the diabatic potential matrix could not be extended to more than two states.

2.2. Using the Cayley–Hamilton theorem

The present method is based, in part, on the Cayley–Hamilton theorem. Let A be any $m \times m$ matrix and let $P_A(\lambda)$ be the characteristic polynomial of A with the indeterminate λ such that $P_A(\lambda) = \det[A - \lambda \cdot \mathbf{1}]$,

$$P_A(\lambda) = (-1)^m \lambda^m + (-1)^{m-1} \text{tr}[A] \lambda^{m-1} + \dots + \det[A]$$

where the m polynomial coefficients such as $\text{tr}[A]$, $\det[A]$ ($\det[A]$ is the determinant of A) and so on, do not depend on the basis in which A is expressed. These are m invariant coefficients.

According to the Cayley–Hamilton theorem, A is a solution of its characteristic polynomial, considered as a matrix polynomial

$$P_A(A) = \mathbf{0}.$$

At this point two developments must be used, depending on the number of non-zero invariant coefficients.

2.2.1. Matrix A has $m - 1$ zero invariant coefficients For a $m \times m$ matrix A with $m - 1$ zero invariant coefficients, the characteristic polynomial $P_A(\lambda)$ is written as

$$P_A(\lambda) = (-1)^m \lambda^m + (-1)^p \alpha_p \lambda^p \tag{11}$$

with α_p being the only non-zero coefficient and p being a strictly positive integer such that $0 < p < m$.

According to the Cayley–Hamilton theorem, (11) gives rise to

$$A^m = (-1)^{p-m+1} \alpha_p A^p \tag{12}$$

Using the recurrence relation, (12), and expanding e^{-iA} as a series $\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-iA)^k}{k!}$, it is easy to find an expression for e^{-iA} which involves only powers of A lower than or equal to p . This assertion is now proved in the special cases of a 2×2 symmetric matrix and a 3×3 angular momentum matrix.

2×2 symmetric matrix. Let $A = \begin{pmatrix} a & b \\ b & c \end{pmatrix}$ be a 2×2 symmetric matrix and let α_0 be a real number defined by (5). A can be rewritten as follows:

$$A = \alpha_0 \mathbf{1} + N$$

with

$$N = \begin{pmatrix} \frac{a-c}{2} & b \\ b & \frac{-a+c}{2} \end{pmatrix}$$

being a zero trace matrix.

Since $\mathbf{1}$ and N commute, we have obviously

$$e^{-iA} = e^{-i\alpha_0} e^{-iN}.$$

As N is a 2×2 zero trace matrix, $(m - 1)$ invariant coefficients are equal to zero and its characteristic polynomial $P_A(\lambda)$ is reduced to

$$P_N(\lambda) = \lambda^2 - \alpha^2$$

with α defined by (8), and λ being the positive eigenvalue of N . According to the Cayley-Hamilton theorem

$$\begin{aligned} P_N(N) = \mathbf{0} &\Rightarrow N^2 = \alpha^2 \mathbf{1} \Rightarrow N^{2p} = \alpha^{2p} \mathbf{1} \quad \text{for any positive integer } p, \\ N^{2p+1} &= \frac{\alpha^{2p+1}}{\alpha} N \\ \Rightarrow e^{-iN} &= \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{(2p)!} N^{2p} - i \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{(2p+1)!} N^{2p+1} \\ \Rightarrow e^{-iN} &= \mathbf{1} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{(2p)!} \alpha^{2p} - i \frac{N}{\alpha} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{(2p+1)!} \alpha^{2p+1} \\ \Rightarrow e^{-iA} &= e^{-i\alpha_0} \left[\mathbf{1} \cos \alpha - i \frac{\sin \alpha}{\alpha} (A - \alpha_0 \mathbf{1}) \right]. \end{aligned}$$

This expression is of course the one obtained by the method of the $SO(3)$ group representation.

3×3 angular momentum matrix. For a 3×3 angular momentum matrix

$$A = \begin{pmatrix} \alpha_3 & a^* & 0 \\ a & 0 & a^* \\ 0 & a & -\alpha_3 \end{pmatrix},$$

with $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ being real numbers, $a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1 + i\alpha_2)$ and a^* its complex conjugate, the characteristic polynomial $P_A(\lambda)$ is

$$P_A(\lambda) = -\lambda^3 + \alpha^2 \lambda$$

with

$$\alpha = [\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2]^{1/2}.$$

Note that α is the positive non-zero eigenvalue of A .

The Cayley-Hamilton theorem gives

$$A^3 = \alpha^2 A$$

$$A^{2p} = \alpha^{2p-2} A^2, \quad \text{for } p > 1$$

$$\lambda_1 = \left[\frac{\det[B]}{2} + \left[-\frac{u[B]^3}{27} + \frac{\det[B]^2}{4} \right]^{1/2} \right]^{1/3} + \left[\frac{\det[B]}{2} - \left[-\frac{u[B]^3}{27} + \frac{\det[B]^2}{4} \right]^{1/2} \right]^{1/3}.$$

$$A^{2p+1} = \alpha^{2p} A, \quad \text{for } p \geq 0.$$

Following the same reasoning as before, we obtain

$$e^{-iA} = \mathbf{1} - i \frac{\sin \alpha}{\alpha} A + \left(\frac{\cos \alpha - 1}{\alpha^2} \right) A^2.$$

6038 *G Péoux et al*

This expression is of course the one deduced by the method of the $SO(3)$ group representation. From these examples it is clear that this polynomial formulation is a consequence of the Cayley–Hamilton theorem and of the number of non-zero invariant coefficients.

2.2.2. *The general case* As we mentioned in section 2.1, matrices we are interested in do not possess $m - 1$ zero invariant coefficients, and the previous algorithm cannot be applied any more. Using the Cayley–Hamilton theorem and a polynomial Euclidian division, we will deduce an expression for e^{-iA} involving only 1 , A and A^2 .

Let

$$A = \begin{pmatrix} a & b & c \\ b & d & e \\ c & e & f \end{pmatrix}$$

be a general symmetric 3×3 matrix. To calculate e^{-iA} , matrix A can be rewritten as before as a sum of a zero trace matrix B and one proportional to identity matrix $\omega_0 \mathbf{1}$

$$A = \omega_0 \mathbf{1} + B \Rightarrow e^{-iA} = e^{-i\omega_0} e^{-iB} \tag{13}$$

with

$$\omega_0 = \left(\frac{a + d + f}{3} \right) = \frac{1}{3} \text{tr}[A]$$

$$B = \begin{pmatrix} \mu_a & b & c \\ b & \mu_d & e \\ c & e & \mu_f \end{pmatrix} \quad \text{with} \quad \begin{cases} \mu_a = \frac{2a - d - f}{3} \\ \mu_d = \frac{-a + 2d - f}{3} \\ \mu_f = \frac{-a - d + 2f}{3} \end{cases} \Rightarrow \text{tr}[B] = 0.$$

As we project to expand e^{-iB} on a series of matrix B , B^n must be calculated and to do so, we consider the Euclidian division of X^n by the characteristic polynomial $P_B(X)$ of matrix B in the polynomial ring $\mathbb{C}[X]$ where X is the indeterminate:

$$X^n = P_B(X)Q(X) + R(X) \quad \text{for } n > 2$$

where

$$\begin{aligned} P_B(X) &= -X^3 - u[B]X + \det[B] \\ u[B] &= \mu_a \mu_d + \mu_a \mu_f + \mu_d \mu_f - b^2 - c^2 - e^2 \\ \det[B] &= \mu_a \mu_d \mu_f + 2bec - e^2 \mu_a - c^2 \mu_d - b^2 \mu_f \end{aligned}$$

$Q(X)$ is a quotient polynomial, and $R(X)$ is the rest polynomial such that $d^\circ R < d^\circ P_B$ (d° being the degree of the polynomial). For $n > 2$, $d^\circ R = 2$, so

$$X^n = P_B(X)Q(X) + a_2(n)X^2 + a_1(n)X + a_0(n) \tag{14}$$

where $a_0(n)$, $a_1(n)$, $a_2(n)$ are coefficients which depend on the degree n .

Using the Cayley–Hamilton theorem, $P_B(B) = \mathbf{0}$, leads to

$$B^n = a_2(n)B^2 + a_1(n)B + a_0(n).$$

To determine $a_0(n)$, $a_1(n)$, $a_2(n)$ the three roots λ_1 , λ_2 and λ_3 of the characteristic polynomial $P_B(X)$ are used as these three eigenvalues verify (14),

$$\lambda_i^n = a_2(n)\lambda_i^2 + a_1(n)\lambda_i + a_0(n), \quad \text{for } i = 1, 2, 3.$$

We get three equations with three roots so the problem is solved according to Abramowitz [92]. The expression of these eigenvalues λ_i is quite complicated and we propose to calculate only the most simple one λ_1 .

This expression may seem complicated, but it is quite simple compared with the expression obtained in the general case if $\text{tr}[B]$ is non-zero. Writing matrix A as (13) gives rise to a great simplification of eigenvalues of B . In order to simplify as much as possible the expression of coefficients $a_0(n)$, $a_1(n)$, $a_2(n)$, we consider now a matrix M defined by

$$M = B - \lambda_1 \mathbf{1} \tag{15}$$

with

$$M = \begin{pmatrix} v_a & b & c \\ b & v_d & e \\ c & e & v_f \end{pmatrix} \quad \text{and} \quad \begin{cases} v_a = \mu_a - \lambda_1 \\ v_d = \mu_d - \lambda_1 \\ v_f = \mu_f - \lambda_1 \end{cases}$$

As an eigenvalue of M is equal to zero, $\det[M] = 0$ and the characteristic polynomial $P_M(v)$

$$P_M(v) = v(-v^2 + \text{tr}[M]v - u[M])$$

with

$$\begin{aligned} \text{tr}[M] &= -3\lambda_1 \\ u[M] &= v_a v_d + v_d v_f + v_a v_f - c^2 - b^2 - e^2. \end{aligned}$$

Using (13) and (15) leads to

$$A = (\omega_0 + \lambda_1) \mathbf{1} + M \Rightarrow e^{-iA} = e^{-i(\omega_0 + \lambda_1)} e^{-iM}.$$

e^{-iM} is expanded in a series and M^n must be calculated. Using the Euclidean division as before we have for $n > 2$

$$X^n = P_M(X)Q(X) + b_2(n)X^2 + b_1(n)X + b_0(n).$$

Since 0 is an eigenvalue of M , we immediately find that $b_0(n) = 0$. Let v_1 and v_2 be the two other non-zero roots of P_M . For physical reasons (adiabatic eigenvalues), $v_2 \neq v_3 \neq 0$ and we have

$$\begin{cases} v_2 = \frac{-3\lambda_1 + \sqrt{\Delta}}{2} \\ v_3 = \frac{-3\lambda_1 - \sqrt{\Delta}}{2} \end{cases} \quad \text{and} \quad \begin{cases} v_2 + v_3 = -3\lambda_1 \\ v_2 v_3 = u[M] \\ v_2 - v_3 = \sqrt{\Delta} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} v_2^n &= b_2(n)v_2^2 + b_1(n)v_2 \\ v_3^n &= b_2(n)v_3^2 + b_1(n)v_3. \end{aligned}$$

The solutions of this system are

$$\begin{aligned} b_2(n) &= D[v_2^{n-1} - v_3^{n-1}] \\ b_1(n) &= -D[v_3 v_2^{n-1} - v_2 v_3^{n-1}] \end{aligned}$$

with

$$D = \frac{1}{v_2 - v_3}.$$

6040 *G Péoux et al*

We finally obtained

$$\begin{aligned} M^n &= b_2(n)M^2 + b_1(n)M \\ M^n &= D(M^2 - v_3M)v_2^{n-1} + D(v_2M - M^2)v_3^{n-1}. \end{aligned} \quad (16)$$

Expanding e^{-iM} as a series,

$$e^{-iM} = 1 - iM - \frac{M^2}{2} + \sum_{i=3}^{\infty} (-i)^n \frac{M^n}{n!},$$

and inserting (16) in this previous equation leads, after some algebraic manipulations, to

$$e^{-iA} = e^{-i(\omega_0 + \lambda_1)} [1 + (\beta + i\beta')M + (\gamma + i\gamma')M^2] \quad (17)$$

with

$$\begin{cases} v_2 = \frac{-3\lambda_1 + \sqrt{\Delta}}{2} \\ v_3 = \frac{-3\lambda_1 - \sqrt{\Delta}}{2} \end{cases} \quad \text{and} \quad \begin{cases} v_2 + v_3 = -3\lambda_1 \\ v_2 v_3 = u[M] \\ v_2 - v_3 = \sqrt{\Delta} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{1}{v_2 v_3 \sqrt{\Delta}} \{v_2^2 \cos v_3 - v_3^2 \cos v_2 + v_3^2 - v_2^2\} \\ \beta' &= \frac{1}{v_2 v_3 \sqrt{\Delta}} \{v_3^2 \sin v_2 - v_2^2 \sin v_3\} \\ \gamma &= \frac{1}{v_2 v_3 \sqrt{\Delta}} \{v_3 \cos v_2 - v_2 \cos v_3 + (v_2 - v_3)\} \\ \gamma' &= \frac{1}{v_2 v_3 \sqrt{\Delta}} \{v_2 \sin v_3 - v_3 \sin v_2\}. \end{aligned}$$

To verify the validity of (17), we apply it to a 3×3 angular momentum. Let A be a 3×3 angular momentum matrix as defined above.

$$A = \begin{pmatrix} \alpha_3 & a^* & 0 \\ a & 0 & a^* \\ 0 & a & -\alpha_3 \end{pmatrix}, \quad \text{with } \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \text{ being real numbers.}$$

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_2 + i\alpha_3), \quad a^* \text{ being its complex conjugate,}$$

In this particular case A has an eigenvalue $\lambda_1 = 0$, so $\det[A] = \text{tr}[A] = 0$ and we have

$$\begin{aligned} u[A] &= -\alpha_3^2 - 2|a|^2 = -\alpha_1^2 - \alpha_2^2 - \alpha_3^2 \\ \Delta &= 9\lambda_1^2 - 4u[A] = 4(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2) = 4\alpha^2. \end{aligned}$$

In this case $\Delta > 0$ so $\begin{cases} v_2 = \alpha \\ v_3 = -\alpha \end{cases}$ and thus

$$\begin{cases} \beta = 0 \\ \beta' = -\frac{\sin \alpha}{\alpha} \\ \gamma = \frac{\cos \alpha - 1}{\alpha^2} \\ \gamma' = 0. \end{cases}$$

Replacing $\beta, \beta', \gamma, \gamma'$ by their values leads us to the known equation (10)

$$e^{-iA} = 1 - i\frac{\sin \alpha}{\alpha} A + \left(\frac{\cos \alpha - 1}{\alpha^2}\right) A^2.$$

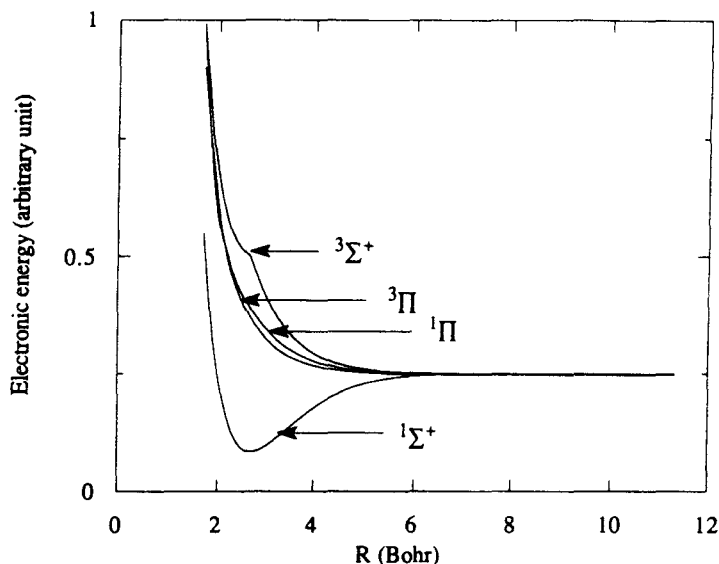


Figure 1. Potential electronic surfaces for the HBr molecule in Hund's case a in arbitrary units.

3. Results

We exemplified our method on the photodissociation of the HBr molecule. This process involves three purely dissociative states namely, $^1\Pi$, $^3\Pi$ and $^3\Sigma^+$ and the ground state $^1\Sigma^+$. The three dissociative states are coupled by a spin-orbit Hamiltonian H_{so} . Potentials as well as spin-orbit couplings and the electronic transition moment $W(^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi)$, represented in figures 1–3, have been calculated using *ab initio* methods [93]. In this process the HBr molecule is excited by a laser pulse from the ground state $^1\Sigma^+$ to the excited $^1\Pi$ state. During the photodissociation, transfers between $^1\Pi$, $^3\Pi$ and $^3\Sigma^+$ occur owing to spin-orbit couplings. We took as an initial wavefunction the $v = 0$ vibrational state of $^1\Sigma^+$ multiplied by the transition moment $W(^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi)$. This initial state is obtained by diagonalizing the Hamiltonian matrix constructed using the FGH method of Marston and Balint-Kurti [94, 95] with the following parameters, $R_{min} = 1.70$ au, the grid spacing ΔR is set equal to 0.068 au and the number of grid points N_R is set equal to 256. In order to avoid unphysical reflections at the edge of the grid and to reduce the number of grid points, an optical potential (negative imaginary potential) defined by $V_{opt}(R) = -iW(R)$, can be added in the asymptotic part of the potentials. As a matter of fact, the diabatic potential matrix V^{dia} becomes complex and equal to

$$V^{dia} = V^{dia} - iW(R)\mathbf{1}.$$

Taking the exponential of this complex diabatic potential matrix gives rise to

$$e^{-iV^{dia}\Delta t/2} = e^{-W(R)\Delta t/2}e^{-iV^{dia}\Delta t/2}$$

and the modified split operator is now given by

$$U(\Delta t) = e^{-W(R)\Delta t/2}e^{-iV^{dia}\Delta t/2}e^{-iV^{dia}\Delta t}e^{-W(R)\Delta t/2}e^{-iV^{dia}\Delta t/2}.$$

With this formulation only real potential matrices are used and the polynomial expression for the exponential of the diabatic potential matrix V^{dia} can be used without any difficulty.

6042

G Péoux et al

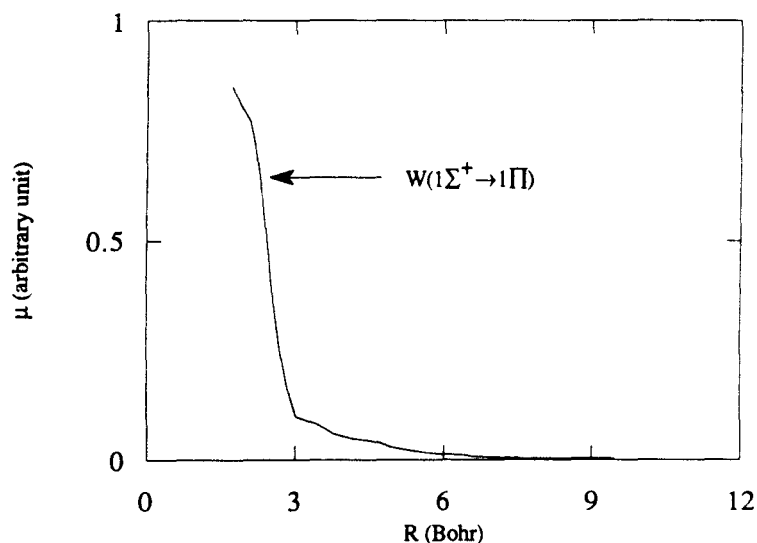


Figure 2. Transition moment between the ground state and the $^1\Pi$ state in arbitrary units.

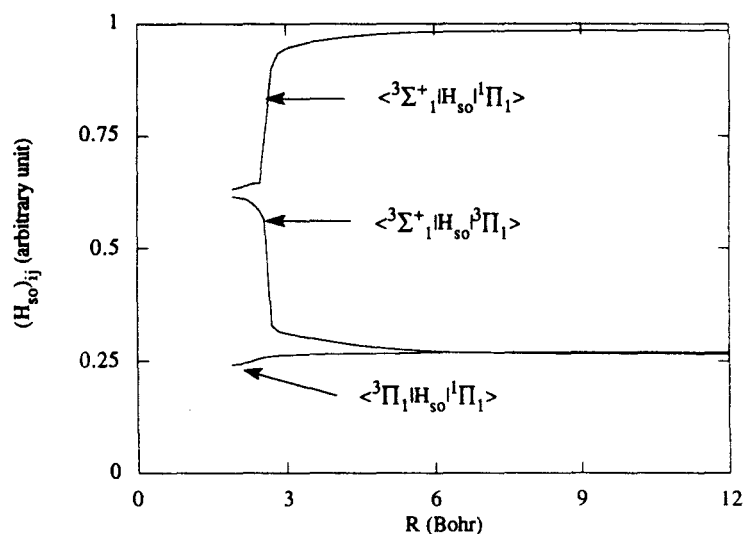


Figure 3. Spin-orbit couplings between the dissociative states in arbitrary units.

We used the exponential optical potential proposed by Vibók and Balint-Kurti [96]. Its functional form is given by

$$V_{\text{opt}}^{\text{exp}}(R) = -iA(L_{\text{opt}})N \exp[-2L_{\text{opt}}/(R - R_{\text{opt}})]$$

where N is a normalization constant equal to 13.22 [96], L_{opt} is the ‘damping’ length of the potential and $A(L_{\text{opt}})$ is a pre-multiplier used to minimize reflection plus transmission with respect to L_{opt} . A table containing dimensionless optimized parameters [L_{opt}/λ] and [$A(L_{\text{opt}})/E$], with $\lambda = h/(2\mu E)^{1/2}$, is proposed in [96]. To absorb a range of energies

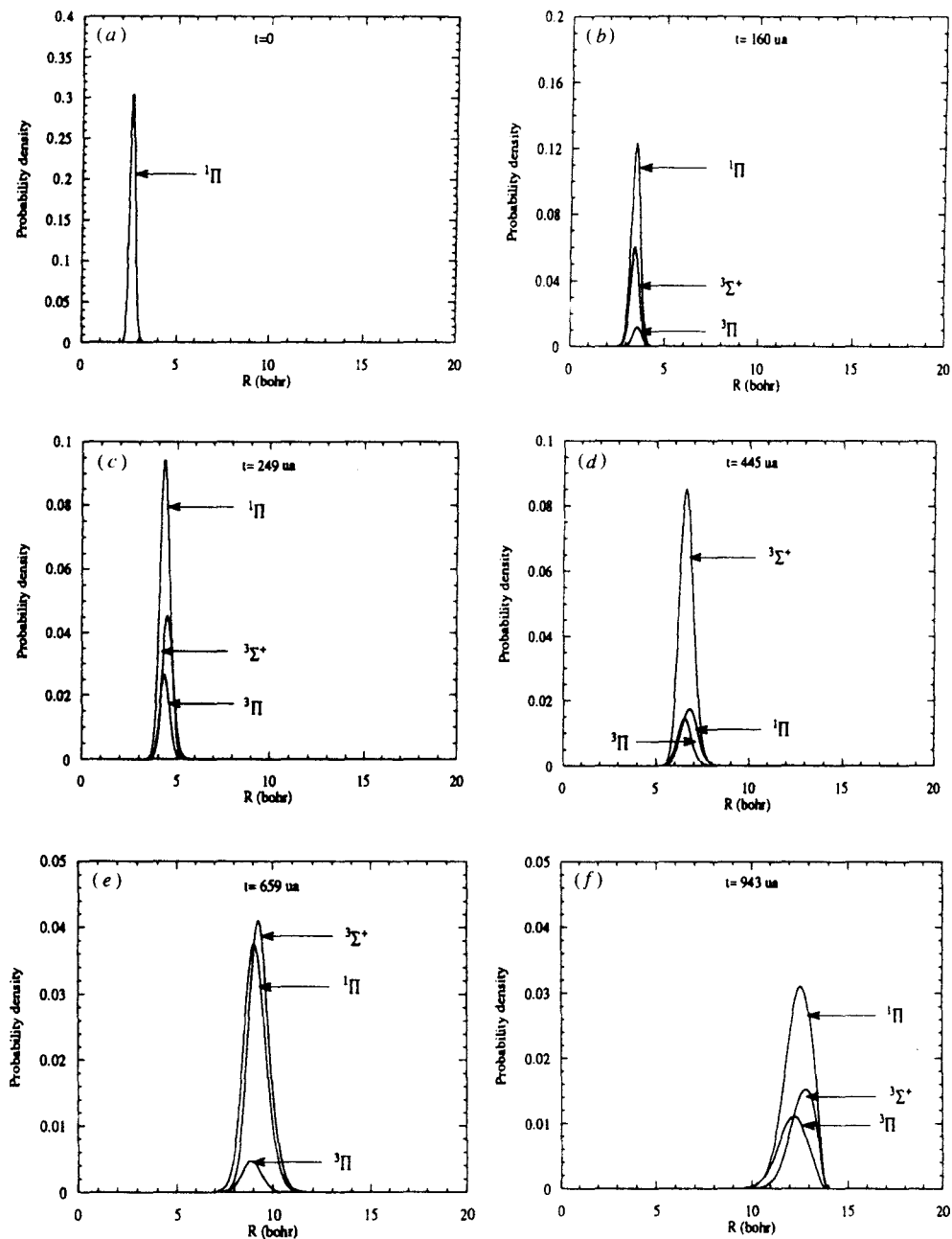


Figure 4. (a) The wavepacket at $t = 0$. Only the $^1\Pi$ state is populated, due to the selection rule and the transition moments. (b) The wavepacket at $t = 160$ au. The two other dissociative states, namely the $^3\Pi$ and $^3\Sigma^+$ states, get populated due to the spin-orbit couplings. (c) The wavepacket at $t = 249$ au. The populations on the $^3\Pi$ and $^3\Sigma^+$ are increasing. (d) The wavepacket at $t = 659$ au. At this time the $^3\Sigma^+$ state is the most populated. (e) The wavepacket at $t = 712$ au. At this time the $^3\Pi$ state is unpopulated. (f) The wavepacket at $t = 943$ au. The three states have recovered population. The optical potential is now producing its effect. The photodissociation process is almost terminated.

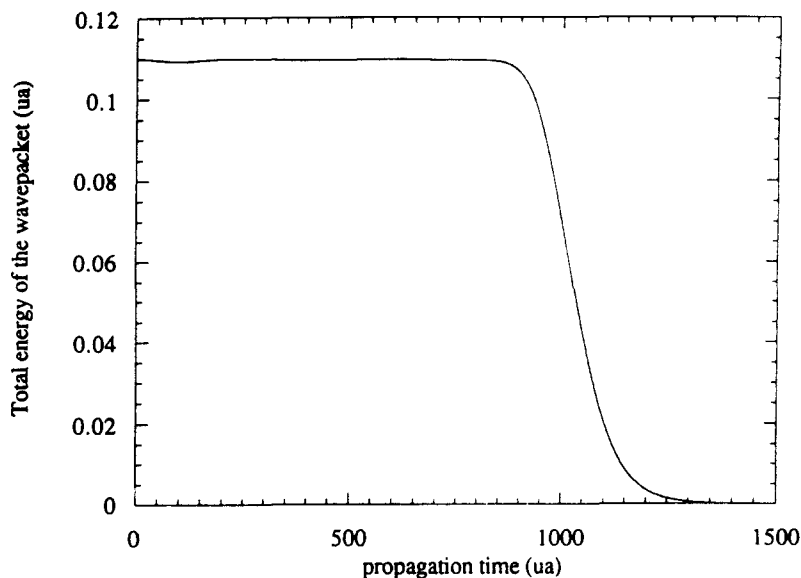


Figure 5. The norm of the wavepacket versus the time propagation. The norm is conserved until the optical potential acts. Then it decreases as expected.

from E_{\min} to E_{\max} , Vibók and Balint-Kurti proposed to use the energy formula

$$\log E = 0.6242 \log(E_{\min}) + 0.3759 \log(E_{\max}).$$

The optical potential parameters were: $R_{\text{opt}} = 12.28$ au, $L_{\text{opt}}/\lambda = 15$, $A(L_{\text{opt}})/E = 1.12$, $E_{\min} = 0.0556$ au, and $E_{\max} = 0.2238$ au. According to [96] these parameters ensure a reflection plus a transmission of the optical potential equal to 1.00. Concerning the propagation in time we use 1024 time steps Δt with $\Delta t = 0.04303$ fs.

Our scheme is found to be two times faster than the diabatic to adiabatic transformation using the RSM routine from the EISPACK library to diagonalize the matrix. The CPU time for the whole time-dependent photodissociation calculation was assessed to less than 15 s. Figures 4(a)–(f) show the wavepacket of the molecule during the photodissociation process at three different time steps. We may notice that the probability transfers between the molecular states occur as expected. At $t = 0$ only the $^1\Pi$ state is populated and during the photodissociation process we observe probability transfers between the $^1\Pi$, $^3\Pi$ and $^3\Sigma^+$ states. To check the stability of our scheme we follow the evolution with respect to the time of the norm of the wavepacket, figure 5, and the average total energy, figure 6. The norm was conserved to about 2.4×10^{-9} and the energy to about 1.9×10^{-8} eV before the absorption of the wavefunction by the optical potential.

4. Conclusion

In this paper an analytical polynomial formulation of the exponential of fully symmetric 3×3 matrices has been developed using the Cayley–Hamilton theorem and the polynomial Euclidean division. This method may be developed to calculate the exponential of any 3×3 matrix, not necessarily symmetric, since the Cayley–Hamilton theorem and the Euclidean division are quite general. We established this formulation in the case of a symmetric matrix as the first motivation was to solve a physical problem involving symmetric matrices. This

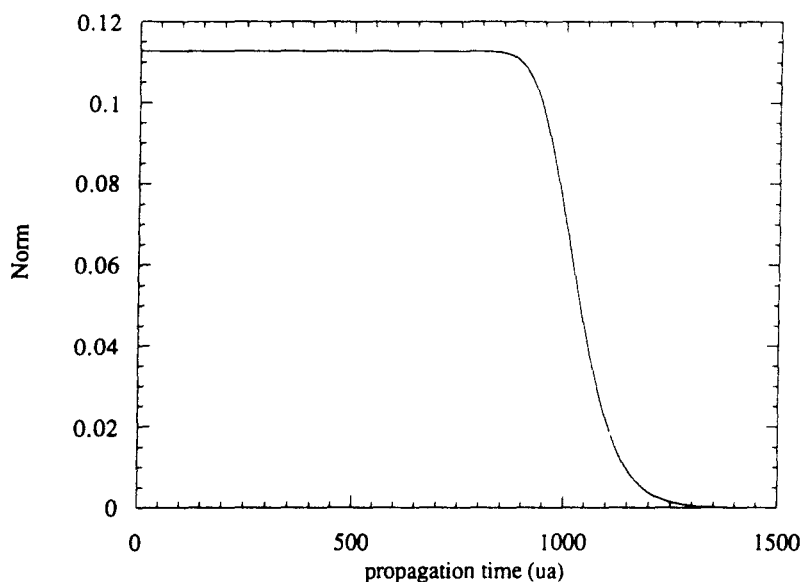


Figure 6. The total energy of the wavepacket versus the time propagation. The energy is conserved until the optical potential acts. Then, as for the norm, it decreases.

polynomial formulation may be useful for time-dependent wavepacket calculations using the split operator and involving three potential energy surfaces. We show in this paper that this analytical polynomial formula is numerically more efficient than the scheme proposed by Almeida and Metiu where a diabatic to adiabatic transformation is needed. The use of an optical potential to absorb the wavepacket near the edges of the grid point is quite simple to implement as it appears as a multiplicative factor in front of the polynomial expression. We illustrated our scheme on the photodissociation of the HBr molecule which involved three purely dissociative potential energy curves. This scheme was found to be as stable as the standard ones as norm and energy were conserved with a very good precision. This analytical formula is not limited to one-dimensional problems and may be very useful for multidimensional wavepacket calculations involving three potential energy surfaces.

Acknowledgments

We wish to thank Mrs J Van Iseghem, from the Laboratoire d'Analyse Numérique et d'Optimisation de l'Université de Lille, for devoting her time towards discussing matrix properties. The Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique is Unité de Recherche Associée au CNRS. The Centre d'Etudes et de Recherche Lasers et Application (CERLA) is supported by the Ministère chargé de la Recherche, the Région Nord/Pas de Calais and the Fonds Européen de Développement Economique des Régions.

References

- [1] Heller E J 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 3891
- [2] Kulander K C and Heller E J 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 2439
- [3] Alvarellos J and Metiu H 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 4957
- [4] Henriksen N E, Zhang J and Imre D G 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5607

6046 G Péoux et al

- [5] Jiang X-P, Heather R and Metiu H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 2555
- [6] Henriksen N E and Heller E J 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 4700
- [7] Jacon M, Atabek O and Leforestier C 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 1585
- [8] Le Quéré F and Leforestier C 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 247
- [9] Guo H and Schatz G C 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 393
- [10] Schinke R and Engel V 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 3252
- [11] Dixon R N, Marston C C and Balint-Kurti G G 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 6520
- [12] Balint-Kurti G G, Dixon R N and Marston C C 1990 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86** 1741
- [13] Manthe U and Köppel H 1991 *Chem. Phys. Lett.* **178** 36
- [14] Le Quéré F and Leforestier C 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 1118
- [15] Kulander K C, Cerjan C and Orel A E 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 2571
- [16] Untch A, Weide K and Schinke R 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 6496
- [17] Williams C J, Qian J and Tannor D J 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 1721
- [18] Guo H 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 2731
- [19] Guo H 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 6629
- [20] Engel V, Staemmler V, Vander Wal R L, Crim F F, Sension R J, Hudson B, Andresen P, Hennig S, Weide K and Schinke R 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 3201 and references therein
- [21] Schinke R 1992 *Photodissociation Dynamics* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [22] Lee S Y 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 227
- [23] Guo H 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 1685
- [24] Leforestier C, Le Quéré F, Yamashita K and Morokuma K 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 3806
- [25] Dobbyn A J, von Dirke M and Schinke R 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 7070
- [26] McCullough E A and Waytt R E 1969 *J. Chem. Phys.* **51** 1253
- [27] McCullough E A and Waytt R E 1971 *J. Chem. Phys.* **54** 3578
- [28] McCullough E A and Waytt R E 1971 *J. Chem. Phys.* **54** 3592
- [29] Kosloff R and Kosloff D 1983 *J. Chem. Phys.* **79** 1823
- [30] Neuhauser D and Baer M 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 4651
- [31] Neuhauser D 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 7836
- [32] Monnerville M, Halvick P and Rayez J C 1992 *Chem. Phys.* **159** 227
- [33] Leforestier C 1984 *Chem. Phys.* **87** 241
- [34] Zhang Z H and Kouri D J 1986 *Phys. Rev. A* **34** 2687
- [35] Marston C C, Balint-Kurti G G and Dixon R N 1991 *Theor. Chim. Acta* **79** 313
- [36] Monnerville M, Halvick P and Rayez J C 1993 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89** 1579
- [37] Balint-Kurti G G, Gögtas F, Mort S P, Offer A R, Lagana A and Gervasi O 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 9567
- [38] Neuhauser D, Baer M, Judson R S and Kouri D J 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 5882
- [39] Neuhauser D, Baer M, Judson R S and Kouri D J 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 312
- [40] Neuhauser D, Baer M, Judson R S and Kouri D J 1990 *Chem. Phys. Lett.* **169** 372
- [41] Neuhauser D, Judson R S, Jaffe R L, Baer M and Kouri D J 1991 *Chem. Phys. Lett.* **176** 546
- [42] Neuhauser D 1992 *Chem. Phys. Lett.* **200** 173
- [43] Billing G D and Markovic N 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 2674
- [44] Markovic N and Billing G D 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 1085
- [45] Zhang D H and Zhang J Z H 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 3671
- [46] Zhang D H and Zhang J Z H 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 6898
- [47] Jackson B 1995 *Ann. Rev. Phys. Chem.* **46** 251 and references therein
- [48] Neuhauser D 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 9272
- [49] Zhang D H and Zhang J Z H 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 1146
- [50] Zhang D H and Zhang J Z H 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 5615
- [51] Zhang D H and Zhang J Z H 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 2697
- [52] Zhang D H and Light J C 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 4544
- [53] Gögtas F, Balint-Kurti G G and Offer A R 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 7927
- [54] Schatz G C, Buch V, Ratner M A and Gerber R B 1983 *J. Chem. Phys.* **79** 1808
- [55] Bisseling R H, Kosloff R, Gerber R B, Ratner M A, Gibson L and Cerjan C 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 2760
- [56] Campos-Martinez J, Hernández M I, Roncero O, Villarreal P and Delgado-Barrio G 1995 *Chem. Phys. Lett.* **246** 197
- [57] García-Vela A 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 1047
- [58] Orel A E and Kulander K C 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 6086
- [59] Choi S E and Light J C 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 2593
- [60] Engel V and Metiu H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 6116

- [61] Gray S K and Wozny C E 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 7671
- [62] Das S and Tannor D J 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 3403
- [63] Gray S K and Wozny C E 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 2817
- [64] Gray S K 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 6543
- [65] Dixon R N 1992 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88** 2575
- [66] Villarreal P, Miret-Artés S, Roncero O, Delgado-Barrio G, Beswick J A, Halberstadt N and Coalson R D 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 4230
- [67] Zhang D H and Zhang J Z H 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 6449
- [68] Zhang D H and Zhang J Z H 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 1575
- [69] Zhang D H, Zhang J Z H and Bacic Z 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 3149
- [70] Parlant G and Yarkony D R 1992 *Int. J. Quantum Chem.* **26** 737
- [71] Sadeghi R and Skodje R T 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 9208
- [72] Sadeghi R and Skodje R T 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 193
- [73] Roncero O, Delgado-Barrio G, Hernández M I, Campos-Martínez J and Villarreal P 1995 *Chem. Phys. Lett.* **246** 187
- [74] Roncero O and Gray S K 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 4999
- [75] Roncero O, Halberstadt N and Beswick J A 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 7554
- [76] Lemoine D 1995 *J. Chem. Phys.* **101** 4350
- [77] Darling G R 1995 *Rep. Prog. Phys.* **58** 1595 and references therein
- [78] Kosloff D and Kosloff R 1983 *J. Comput. Phys.* **52** 35
- [79] Kosloff R 1988 *J. Phys. Chem.* **92** 2087
- [80] Lill J V, Parker G A and Light J C 1982 *Chem. Phys. Lett.* **89** 483
- [81] Light J C, Hamilton I P and Lill J V 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 1400
- [82] Feit M D, Fleck J A and Steiger A 1982 *J. Comput. Phys.* **47** 412
- [83] Feit M D and Fleck J A 1982 *J. Chem. Phys.* **78** 301
- [84] Park T J and Light J C 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 5870
- [85] Tal-Ezer H and Kosloff R 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3967
- [86] Peskin U and Moiseyev N 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 4590
- [87] Peskin U, Kosloff R and Moiseyev N 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 8849
- [88] Ashkenazi G, Kosloff R, Ruhman S and Tal-Ezer H 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 10005
- [89] Almeida R and Metiu H 1988 *Chem. Phys. Lett.* **146** 47
- [90] Broeckhove J, Feyen B, Lathouwers L, Arickx F and Van Leuven P 1990 *Chem. Phys. Lett.* **174** 504
- [91] Fernández F M and Micha D A 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 8173
- [92] Abramowitz M and Stegun I 1965 *Handbook of Mathematical Functions* (New York: Dover) p 17
- [93] Péoux G, Robbe J M and Flament J P to be submitted
- [94] Marston C C and Balint-Kurti G G 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 3571
- [95] Balint-Kurti G G, Dixon R N and Marston C C 1992 *Int. Rev. Phys. Chem.* **11** 317
- [96] Vibók A and Balint-Kurti G G 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 8712

REFERENCES

Références du chapitre II

- 1 R. Schinke, "Photodissociation dynamics", Cambridge University Press (1992)
- 2 R. Kosloff. J. Phys. Chem.,92, 2087 (1988)
- 3 M. D. Feit, J. A. Fleck, A. Steiger, J. Comput. Phys., 47, 412 (1982)
- 4 J. Broeckhove, B. Fegen, L. Lathouwers, F. Arickx et P. Van Leuven, Chem. Phys. Lett. 174, 504 (1990)

Seconde partie

"La physique est une mine dans laquelle on ne peut descendre qu'avec des machines que les anciens n'ont jamais connues"

VOLTAIRE, *Dictionnaire Philosophique*

CHAPITRE III

Chapitre III

Etude de collisions réactives par paquets d'ondes quantiques

III-A INTRODUCTION

III-A-1 Un problème tridimensionnel

Après l'étude dynamique d'une molécule diatomique présentée aux chapitres I et II, nous avons abordé le problème des collisions réactives à trois atomes, par la méthode quantique dépendante du temps. Au chapitre I, nous avons séparé l'équation (I. 2) en deux équations électronique et nucléaire. L'équation nucléaire (I. 10), peut se mettre sous la forme dépendante du temps:

$$i \hbar \frac{\partial \psi(\vec{R}, t)}{\partial t} = H(\vec{R}) \psi(\vec{R}, t) \quad (\text{III. 1})$$

où \vec{R} , H et ψ représentent respectivement l'ensemble des coordonnées nucléaires, le hamiltonien et la fonction d'onde nucléaires du système. Dans l'étude qui suit, il s'agit de résoudre l'équation nucléaire ci-dessus.

Un système à trois atomes A, B et C peut être décrit par neuf coordonnées cartésiennes dans un repère lié au laboratoire (ou "Space Fixed", SF). Parmi ces neuf coordonnées, on peut noter trois coordonnées décrivant la position du centre de masse de la molécule ABC et trois angles d'Euler définissant l'orientation de l'édifice moléculaire dans le repère lié au laboratoire (SF) (voir figure (III- B)).

Il reste donc trois coordonnées internes décrivant la géométrie de la molécule dans un repère lié à la molécule (ou "Body Fixed", BF).

Nous avons donc entrepris la description du système ABC dans ce dernier repère (BF) et ainsi été amenés à résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps ci dessus, pour un système tridimensionnel.

Bien que d'un point de vue numérique, le temps apparaisse comme "une dimension" supplémentaire au système, la méthode "paquet d'ondes quantique" a pour avantage de

fournir immédiatement une dépendance en énergie des sections efficaces et autres grandeurs physiques. D'autre part, les méthodes de résolution des problèmes dépendant du temps ne nécessitent que des multiplications matrice-vecteur, ce qui permet de s'affranchir de la diagonalisation de très grosses matrices souvent inévitable dans un problème indépendant du temps. En outre, chaque calcul dépendant du temps produit un résultat relatif à un état initial bien défini.

La dynamique des collisions réactives est une branche relativement neuve de la physicochimie, puisque les premières approches expérimentales ont eu lieu au début des années 1960 avec les travaux de Polanyi ¹. L'étude présentée dans ce chapitre concerne les processus d'échange à trois atomes du type: $A + BC \rightarrow (ABC)^* \rightarrow AB + C$.

Afin de définir clairement les motivations de ce travail, il importe de préciser le statut des processus élémentaires à trois atomes. Nous rappelons à cet effet les concepts de base.

III-A-2 Le concept d'énergie potentielle

Le concept de surface d'énergie potentielle des noyaux joue un rôle capital en chimie. Afin de donner une signification physique à l'énergie d'activation introduite quelques temps auparavant, par Arrhénius, Marcellin ² a avancé, dès 1915, l'hypothèse d'une barrière d'énergie que doivent franchir les réactifs pour évoluer vers les produits d'une réaction.

Une dizaine d'années plus tard, l'introduction de la mécanique quantique a donné un statut clair à ce concept de surface d'énergie potentielle à travers les travaux de Born et Oppenheimer (voir la référence 1 du chapitre I et l'annexe A). L'énergie potentielle nucléaire est la solution d'un problème stationnaire, c'est à dire d'une équation aux valeurs propres qui est résolue pour chaque configuration des noyaux. L'énergie ainsi obtenue possède bien les caractéristiques d'une énergie potentielle car ses dérivées par rapport aux diverses coordonnées nucléaires sont, au signe près, les forces agissant sur les noyaux.

La connaissance de telles surfaces permet de déterminer ultérieurement les mouvements des noyaux dans ce potentiel (c'est l'aspect dynamique traité dans ce chapitre). On peut alors, grâce à ce concept, introduire une classification des réactions élémentaires.

En se limitant dans cet exposé aux processus bimoléculaires exothermiques du type des réactions d'échange décrites précédemment, on peut classer ces réactions en deux catégories -les réactions directes et les réactions indirectes- suivant la forme du profil d'énergie potentielle minimum reliant les réactifs aux produits.



III-A-3 Réactions directes et réactions indirectes

Les travaux de Polanyi ³ et de ses collaborateurs ont porté sur l'ensemble des réactions directes mettant en jeu 3 ou 4 atomes, du type précédent ($A + BC \rightarrow AB + C$ ou $AB + CD \rightarrow AC + BD$).

Une réaction est dite **directe** si le complexe intermédiaire présente une durée de vie brève (de l'ordre de la période d'une vibration moléculaire, soit environ quelques dizaines de fs). Ceci signifie que le passage de la vallée des réactifs à la vallée des produits se fait par l'intermédiaire d'un col dans la surface de potentiel.

Comme exemples de processus directs, citons, de façon non exhaustive, les réactions d'échange d'atomes légers du type $H + H_2$ ⁴ et les combinaisons isotopiques ⁵, les réactions d'échange mettant en jeu un seul atome lourd telles que les réactions $X + H_2$ où X est un Halogène ⁶.

Les travaux de Polanyi ont montré, en particulier, le rôle de la position de la barrière de potentiel séparant les deux vallées sur la distribution d'énergie finale notamment sur la partition de cette énergie disponible (processus exoénergétiques ou exothermiques) entre le mouvement de vibration de la nouvelle molécule AB formée et le mouvement de translation relative entre les produits AB et C. Suivant que la barrière possède un caractère "avancé ou retardé", la molécule est plus ou moins excitée vibrationnellement et ceci au détriment ou en faveur du mouvement relatif de recul entre C et AB. Par ailleurs, l'étude de la répartition spatiale des produits formés dans le repère du centre de masse du système global, montre une direction privilégiée de l'apparition de ceux-ci suivant le caractère "attractif ou répulsif" de la surface directe.

Par opposition, une réaction **indirecte** est caractérisée par l'existence d'au moins un puits de potentiel pouvant être entourés de cols. A un puits de potentiel correspond une entité ABC *a priori* stable, mais la grande énergie cinétique qu'elle recèle lui confère une durée de vie plus ou moins longue. On donne à cette entité le nom de complexe intermédiaire que l'on note ABC*. Dans le cas de réactions indirectes, la distribution de l'énergie sur les produits de la réaction est intimement liée à la durée de vie du complexe intermédiaire.

Si ce complexe intermédiaire possède une durée de vie suffisamment longue, on s'attend à observer - à partir d'une étude collisionnelle dans le centre de masse du système des trois atomes- une distribution spatiale des produits quasi isotrope et une distribution statistique de l'énergie sur les modes de mouvements nucléaires des produits. Toutefois, il n'est pas inutile de préciser que ces deux critères ne possèdent pas exactement le même degré de priorité. Il est en effet possible que l'un d'eux soit satisfait

alors que l'autre ne l'est pas encore. Le critère concernant la distribution statistique de l'énergie suppose que tout effet de mémoire de la distribution énergétique initiale des réactifs se soit évanoui, ce qui en général réclame un temps de vie appréciable (supérieur à 10^{-10} seconde). Par contre, le critère sur l'isotropie de la distribution spatiale des produits est moins contraignant. Il requiert seulement que le complexe ABC^* "vive" au moins pendant le temps de quelques périodes de sa propre rotation.

Si, maintenant, la durée de vie du complexe est plus courte, la distribution d'énergie est intermédiaire entre la distribution statistique des processus indirects et la distribution hautement spécifique des processus directs; de même, la distribution spatiale laisse transparaître une certaine anisotropie. On dit que l'on a affaire à un processus indirect à caractère *pseudo-direct* ou encore, que l'on a affaire à la formation d'un *pseudo-complexe*.

Nous présentons maintenant le formalisme utilisé ainsi que les résultats obtenus pour les systèmes H_3 et CNO .

III-B LE SYSTEME DE COORDONNEES

III-B-1 Définition des coordonnées de Jacobi

Le formalisme développé dans ce chapitre repose sur les coordonnées de Jacobi. Ce système est particulièrement bien adapté aux conditions asymptotiques d'une collision. Par exemple, dans le cas d'une collision réactive entre un atome A et une molécule diatomique BC (du type $A + BC \rightarrow AB + C$ ou $A + BC \rightarrow AC + B$), ces coordonnées sont les mieux adaptées aux réactifs $A + BC$, ainsi qu'aux produits $AB + C$ ou $AC + B$.

En effet, considérons un système de trois particules A, B et C. Soient \vec{x}_i la position de la particule i ($i = A, B, C$) dans un repère fixe lié au laboratoire, noté (XYZ) ou SF, pour "Space Fixed", et m_i sa masse. Les coordonnées de Jacobi sont alors définies dans le repère SF, de la manière suivante ⁷:

$$\vec{R}_i = \vec{x}_i - \frac{m_j \vec{x}_j + m_k \vec{x}_k}{m_j + m_k} \quad (\text{III. 2})$$

$$\vec{r}_i = \vec{x}_k - \vec{x}_j \quad (\text{III. 3})$$

De même, les coordonnées du centre de masse du système ABC sont données par:

$$\vec{X} = \frac{m_i \vec{x}_i + m_j \vec{x}_j + m_k \vec{x}_k}{m_i + m_j + m_k} \quad (\text{III. 4})$$

où les indices (i, j, k) sont une permutation circulaire de (A, B, C).

Le système de coordonnées ci-dessus décrit la configuration pour laquelle l'atome i est éloigné des atomes j et k, ces derniers formant la molécule diatomique j-k. \vec{R}_i est le vecteur qui caractérise la position de l'atome i par rapport au centre de masse de la molécule diatomique j-k, \vec{r}_i est le vecteur reliant l'atome j à l'atome k.

Il existe ainsi trois systèmes de coordonnées de Jacobi correspondant chacun à l'un des arrangements: A + BC, B + AC et C + AB.

Ces trois systèmes sont représentés sur la figure (III-A)

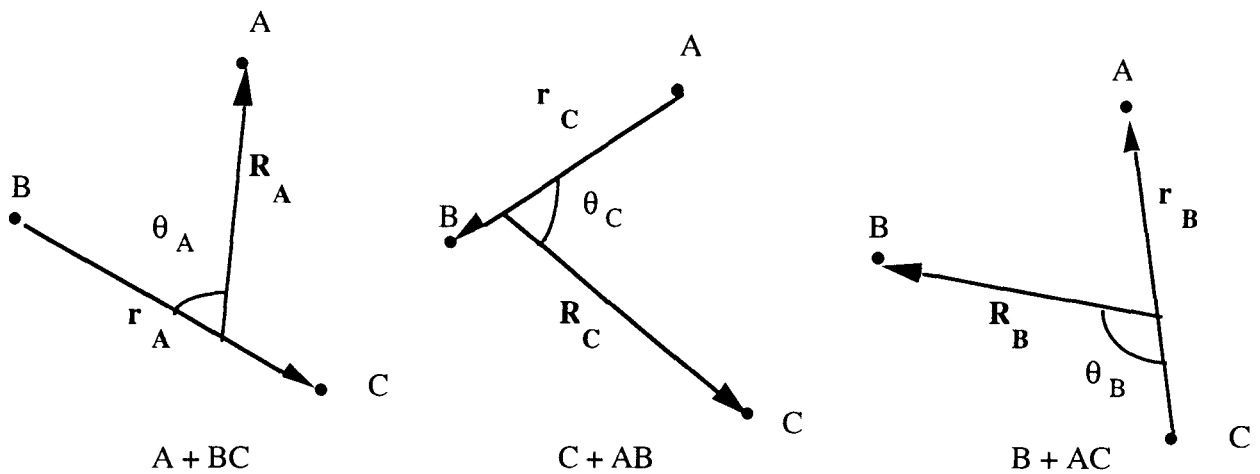


Figure (III-A): Le système de coordonnées de Jacobi pour les trois arrangements possibles A + BC, B + AC, C + AB. Les caractères gras représentent des vecteurs.

Dans un repère (xyz) lié au centre de masse de la molécule ABC, le système est décrit par un système de six coordonnées cartésiennes: R_{iX} , R_{iY} , R_{iZ} , r_{iX} , r_{iY} et r_{iZ} . On peut également utiliser un système mettant en jeu trois angles d'Euler α_i , β_i et γ_i définissant l'orientation du repère (xyz) par rapport au repère SF, et trois coordonnées internes R_i , r_i et θ_i définissant la géométrie de la molécule. On peut ainsi décrire le système ABC dans un repère lié à la molécule par ce jeu de coordonnées (R_i , r_i , θ_i , α_i , β_i , γ_i). Ce dernier repère constitue le "Body Fixed" ou BF.

On peut choisir l'axe z, du repère lié à la molécule, le long du vecteur \vec{R}_i de telle sorte que la molécule diatomique soit dans le plan (xz) (voir figure (III. B)). Dans ce cas, les angles α_i et β_i sont les angles azimutal et polaire de \vec{R}_i dans le repère lié au laboratoire

(SF), γ_i peut être choisi quelconque, par exemple égal à zéro. θ_i (l'angle entre \vec{R}_i et \vec{r}_i) est l'angle polaire de l'axe diatomique, dans le repère lié à la molécule (BF).

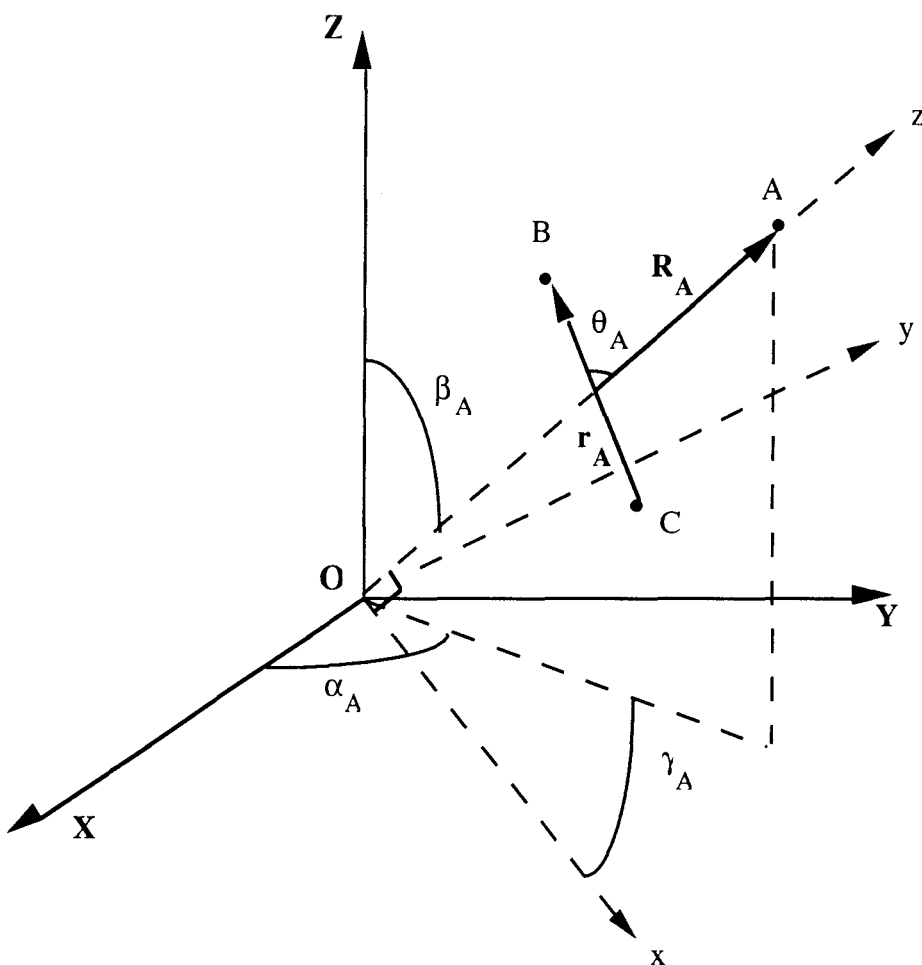


Figure (III-B): Représentation des repères SF et BF.

Le repère lié au laboratoire est noté (OXYZ) ou (SF), le repère lié à la molécule ABC est noté BF. L'orientation du repère BF dans le repère SF est caractérisée par les trois angles d'Euler α_i , β_i , γ_i ($i = A$ sur la figure). On peut choisir γ_i de telle sorte que \vec{r}_i n'ait pas de composante suivant Oy. α_i et β_i sont ainsi les angles azimutal et polaire de \vec{R}_i dans le repère SF et $\gamma_i = 0$.

III-B-2 Changement de coordonnées

On peut montrer que le système (\vec{R}_j, \vec{r}_j) se déduit du système (\vec{R}_i, \vec{r}_i) par une simple transformation cinématique définie comme suit **8**:

$$\begin{pmatrix} \vec{R}_j \\ \vec{r}_j \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_{11} I & l_{12} I \\ l_{21} I & l_{22} I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{R}_i \\ \vec{r}_i \end{pmatrix} \quad (\text{III. 5})$$

avec:
$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

où: • si $i = A$ et $j = C$ (transformation $A + BC \rightarrow AB + C$)

$$l_{11} = -\frac{m_C}{m_B + m_C} \quad l_{12} = -\frac{m_B (m_A + m_B + m_C)}{(m_A + m_B) (m_B + m_C)} \quad (\text{III. 6})$$

$$l_{21} = 1 \quad l_{22} = -\frac{m_A}{m_A + m_B} \quad (\text{III. 7})$$

• si $i = A$ et $j = B$ (transformation $A + BC \rightarrow AC + B$)

$$l_{11} = -\frac{m_B}{m_B + m_C} \quad l_{12} = \frac{m_C (m_A + m_B + m_C)}{(m_A + m_C) (m_B + m_C)} \quad (\text{III. 8})$$

$$l_{21} = -1 \quad l_{22} = -\frac{m_A}{m_A + m_C} \quad (\text{III. 9})$$

On en déduit alors la transformation en termes de coordonnées:

$$R_j = \sqrt{l_{11}^2 R_i^2 + l_{12}^2 r_i^2 + 2l_{11} l_{12} R_i r_i \cos\theta_i} \quad (\text{III. 10})$$

$$r_j = \sqrt{R_i^2 + l_{22}^2 r_i^2 + 2 l_{21} l_{22} R_i r_i \cos\theta_i} \quad (\text{III. 11})$$

$$\cos \theta_j = \frac{1}{R_j r_j} [l_{21} l_{11} R_i^2 + l_{12} l_{22} r_i^2 + (l_{11} l_{22} + l_{21} l_{12}) R_i r_i \cos \theta_i] \quad (\text{III. 12})$$

III-B-3 Expression du hamiltonien

Le potentiel ne dépendant que des coordonnées internes, le hamiltonien dans le BF s'écrit ⁹:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_j} \nabla_{R_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2v_j} \nabla_{r_i}^2 + V(R_i, r_i, \theta_i) \quad (\text{III. 13})$$

$\nabla_{\vec{R}_i}^2$ et $\nabla_{\vec{r}_i}^2$ sont les opérateurs de Laplace par rapport au système de coordonnées (\vec{R}_i, \vec{r}_i) , μ_i et ν_i sont des masses réduites:

$$\mu_i = \frac{m_i (m_j + m_k)}{m_i + m_j + m_k} \quad (\text{III. 14})$$

$$\nu_i = \frac{m_j m_k}{m_j + m_k} \quad (\text{III. 15})$$

Si on néglige la structure interne électronique, l'expression de H dans le BF est ⁹:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_i} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} - \frac{\hbar^2}{2\nu_i} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{\mu_i R_i^2} + \frac{1}{\nu_i r_i^2} \right) \mathbf{j}_i^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu_i R_i^2} \left[\mathbf{J}^2 - 2J_z j_{iz} - j_{i+} J_+ - j_{i-} J_- \right] + V(R_i, r_i, \theta_i) \quad (\text{III. 16})$$

où \vec{J} est le moment cinétique total de la molécule triatomique (par rapport au centre de masse du système) et \vec{j}_i , le moment cinétique de rotation de la molécule diatomique (j - k) (par rapport au centre de masse de (j - k)). Si $\vec{\ell}_i$ est le moment cinétique orbital de l'atome i autour de la molécule diatomique, alors:

$$\vec{J} = \vec{\ell}_i + \vec{j}_i \quad (\text{III. 17})$$

J_z et j_{iz} sont les projections, respectivement de \vec{J} et \vec{j}_i sur l'axe z du repère (xyz) (BF), J_+ , J_- , j_{i+} et j_{i-} sont les opérateurs "échelle" correspondant, V est la surface de potentiel électronique.

La fonction d'onde $\Psi_{J, M}$ pour un moment angulaire total J et sa projection M sur l'axe du laboratoire peut s'écrire comme une combinaison linéaire de fonctions d'onde $\psi_{K_i}^J$ exprimées dans les coordonnées du BF ¹⁰:

$$\Psi_{J, M}(R_i, r_i, \theta_i, \alpha_i, \beta_i, \gamma_i) = \frac{1}{R_i r_i} \sum_{K_i=-J}^J \left(\frac{2J+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} \psi_{K_i}^J(R_i, r_i, \theta_i) D_{K_i, M}^J(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i) \quad (\text{III. 18})$$

$\psi_{K_i}^J(R_i, r_i, \theta_i)$ est la fonction d'onde du système ne dépendant que des coordonnées internes avec pour nombres quantiques J et K_i (respectivement relatifs aux observables \vec{J} et J_z), K_i est la projection de \vec{J} sur l'axe z du BF. Enfin, $D_{K_i, M}^J$ est un élément de la matrice de rotation de Wigner ¹¹.

Dans le cadre de cette thèse, seul le cas où $J = 0$ sera traité, ce qui permet de réécrire le hamiltonien (III. 16):

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_i} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} - \frac{\hbar^2}{2v_i} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{\mu_i R_i^2} + \frac{1}{v_i r_i^2} \right) \mathbf{j}_i^2 + V(R_i, r_i, \theta_i) \quad (\text{III. 19})$$

III-C LE TRAITEMENT NUMERIQUE DES EQUATIONS: BASES DVR-FBR

III-C-1 Introduction

Dans l'équation (III. 1), la connaissance de l'action du hamiltonien sur la fonction d'onde ψ se révèle indispensable. Nous nous proposons donc, dans ce paragraphe, de décrire une méthode permettant de représenter l'opérateur H dans un espace de Hilbert discret et de calculer son action sur une fonction d'onde.

L'une des approches les plus connues pour déterminer les solutions d'un problème de mécanique quantique est la méthode matricielle et variationnelle. En effet, cette méthode consiste à développer les solutions de l'équation de Schrödinger sur une base de N fonctions orthonormées, les coefficients étant déterminés par diagonalisation. La représentation des différents opérateurs (énergie cinétique, énergie potentielle) dans cette base de N fonctions est connue sous le nom de "Variational Basis Representation" (VBR) ou encore "représentation spectrale".

Cette représentation a été longuement utilisée, notamment dans les méthodes "close-coupling", pour la résolution des problèmes de diffusion élastique et inélastique par une méthode quantique indépendante du temps.

Durant ces quinze dernières années, avec l'avènement des méthodes dites de grille, de nouveaux schémas numériques ont été mis au point **12, 13, 14, 15**.

Light *et al.* **12, 13, 14** ont montré que l'on peut construire une représentation nommée "Discrete Variable Representation" (DVR) qui constitue une approximation de la VBR. De plus, cette représentation (DVR) est isomorphe d'une représentation appelée "Finite Basis Representation" (FBR).

Depuis le début des années 80, la DVR a connu un essor considérable. Son développement a accru, de manière significative, l'efficacité du traitement quantique de divers problèmes de mécanique quantique, parmi lesquels on peut citer le calcul des états vibrationnels liés de molécules triatomiques **16, 17, 18, 19**, l'étude des diffusions **12, 20** ou encore de la prédissociation **21**.

Dans ce paragraphe, nous exposons en détail le principe de la méthode DVR, les bases FBR que nous avons utilisées ainsi que l'expression du Hamiltonien dans la DVR.

III-C-2 L'espace de Hilbert discret

III-C-2 a) Représentations spectrale , pseudospectrale et discrète

Nous exposons maintenant en quoi consiste la DVR en nous restreignant par souci de simplicité au cas monodimensionnel et lorsqu'une quadrature de Gauss est sous-jacente au schéma numérique.

Dans une méthode spectrale, la fonction d'onde est développée sur une base tronquée de N fonctions orthonormées $\{\phi_i\}$, qui sont souvent choisies comme fonctions propres d'un hamiltonien d'ordre zéro H_0 .

$$\psi(x) = \sum_{i=0}^{N-1} a_i \phi_i(x) \quad (\text{III. 20})$$

Les coefficients a_i ($i = 0, \dots, N-1$) constituent la représentation spectrale (ou VBR) de ψ dans la base $\{\phi_i\}$.

Le calcul des éléments de matrice d'un opérateur O , local en représentation des coordonnées (x) dans cette VBR est donné par:

$$O_{ij}^{\text{VBR}} = \langle \phi_i | O | \phi_j \rangle = \int \phi_i^*(x) O(x) \phi_j(x) dx \quad (\text{III. 21})$$

Cette dernière intégrale peut être approchée de façon quasi exacte à l'aide d'une quadrature de Gauss. On peut en effet réécrire O_{ij}^{VBR} sous la forme:

$$O_{ij}^{\text{VBR}} = \int W(x) \frac{\phi_i^*(x)}{\sqrt{W(x)}} O(x) \frac{\phi_j(x)}{\sqrt{W(x)}} dx \quad (\text{III. 22})$$

où W est la fonction poids relative à une famille de polynômes orthogonaux $\{P_n\}_{(n=0, \dots, N-1)}$.

Soit $\{x_\alpha\}_{(\alpha=0, \dots, N-1)}$ l'ensemble des points de la quadrature de Gauss associée aux polynômes $\{P_n\}$ ²². Ces points sont les zéros du polynôme P_N de plus haut degré, et $\{\omega_\alpha\}_{(\alpha=0, \dots, N-1)}$, l'ensemble des poids de la quadrature associés aux points x_α . On a ainsi:

$$O_{ij}^{VBR} \approx \sum_{\alpha=0}^{N-1} \omega_{\alpha} \frac{\phi_i^*(x_{\alpha})}{\sqrt{W(x_{\alpha})}} O(x_{\alpha}) \frac{\phi_j(x_{\alpha})}{\sqrt{W(x_{\alpha})}} \quad (\text{III. 23})$$

Posons:

$$\Omega_{\alpha} = \frac{\omega_{\alpha}}{W(x_{\alpha})} \quad (\text{III. 24})$$

$$L_{i\alpha}^+ = \sqrt{\Omega_{\alpha}} \phi_i^*(x_{\alpha}) \quad (\text{III. 25})$$

$\{\Omega_{\alpha}\}_{(\alpha=0, \dots, N-1)}$ est l'ensemble des poids "normalisés" de la quadrature.

L'équation (III. 23) devient:

$$O_{ij}^{VBR} \approx \sum_{\alpha=0}^{N-1} L_{i\alpha}^+(x_{\alpha}) O(x_{\alpha}) L_{\alpha j} = O_{ij}^{FBR} \quad (\text{III. 26})$$

Cette approximation de la VBR est notée FBR (ou "Finite Basis Representation").

On peut, par ailleurs, considérer $O(x_{\alpha})$ comme un élément d'une matrice diagonale. Ainsi:

$$O_{\alpha\beta}^{DVR} = O(x_{\alpha}) \delta_{\alpha\beta} \quad (\text{III. 27})$$

$O_{\alpha\beta}^{DVR}$ est alors une représentation de O dans une représentation discrète notée DVR (ou "Discrete Variable Representation").

De plus, on peut montrer ²³ que la matrice L est unitaire, ce qui permet d'écrire:

$$O^{DVR} = L O^{FBR} L^+ \quad (\text{III. 28})$$

On a ainsi construit, à partir de la FBR, une représentation dans laquelle tout opérateur local en représentation des coordonnées est diagonal. Cette représentation est la DVR. La matrice L permet de passer de la DVR à la FBR.

Il reste maintenant à définir les fonctions de base de la DVR. Pour cela, considérons les coefficients a_i du développement (III. 20). Leur expression est donnée par:

$$a_i = \langle \phi_i | \psi \rangle = \int \phi_i^*(x) \psi(x) dx \quad (\text{III. 29})$$

Cette intégrale peut, de la même manière que précédemment être approchée par une quadrature de Gauss:

$$a_i = \sum_{\alpha} \Omega_{\alpha} \phi_i^*(x_{\alpha}) \psi(x_{\alpha}) \quad (\text{III. 30})$$

En insérant la relation (III. 30) dans l'équation (III. 20), on obtient l'expression de la fonction d'onde $\psi(x)$ dans la représentation par variable discrète (DVR):

$$\psi(x) = \sum_{\alpha} \psi_{\alpha} \delta_{\alpha}(x) \quad (\text{III. 31})$$

avec:

$$\delta_{\alpha}(x) = \sqrt{\Omega_{\alpha}} \sum_i \phi_i^*(x_{\alpha}) \phi_i(x) \quad (\text{III. 32})$$

$$\psi_{\alpha} = \sqrt{\Omega_{\alpha}} \psi(x_{\alpha}) \quad (\text{III. 33})$$

On peut montrer ²³ que les fonctions δ_{α} forment une base orthonormée. On remarque alors, que dans l'expression (III. 31), la fonction d'onde $\psi(x)$ est représentée par une somme sur les points de quadrature, alors que dans l'expression (III. 20), cette même fonction est représentée par une somme sur les fonctions de base ϕ_i .

Citons maintenant, pour exemple, les fonctions δ_{α} relatives à un schéma de Fourier, c'est à dire un schéma pour lequel les points de quadrature sont équidistants et espacés de Δ , et dont les poids relatifs sont constants. Dans un tel schéma, les fonctions FBR sont des ondes planes ($\phi_j = e^{i k_j \Delta x}$) et sont orthogonales. Dans ce cas la relation (III. 31) s'écrit ²² :

$$f(x) = \sum_{j=1}^N f(x_j) \frac{\sin \frac{\pi}{\Delta x} (x - x_j)}{\frac{\pi}{\Delta x} (x - x_j)} \quad (\text{III. 34})$$

Cette dernière relation est encore connue sous le nom de "formule d'interpolation de Shannon" ²². Les fonctions δ_{α} sont ici des sinus cardinaux.

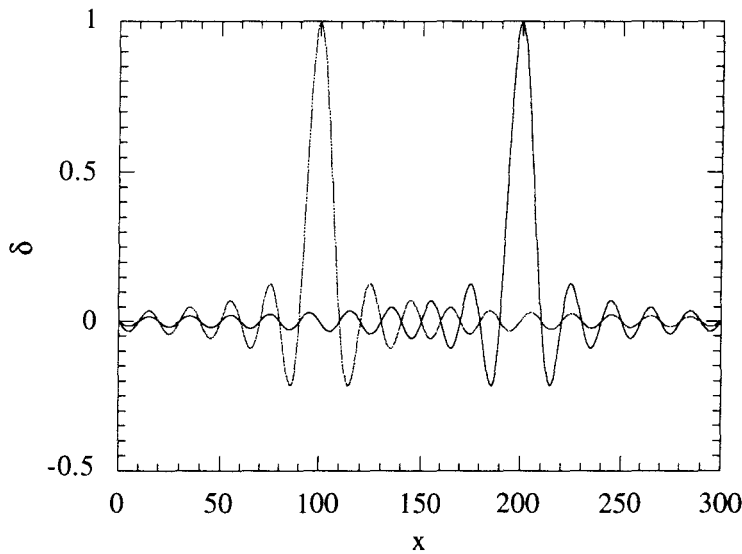


Figure (III- C): Deux fonctions DVR (δ) dans le cas d'un schéma de Fourier. Les points de quadrature sont situés en $x_\alpha = 0, 10, 20, 30, 40, \dots, 300$.

Certains auteurs ¹², ont développé des résultats qui étendent ceux présentés dans ce chapitre au cas où il n'y a pas de quadrature de Gauss sous-jacente au schéma.

III-C-2 b) Les points de quadrature de Gauss

Les points de la quadrature sont choisis comme les zéros du polynôme d'ordre le plus élevé. Une méthode pour déterminer ces zéros consiste à diagonaliser la matrice FBR de l'opérateur position \hat{X} . En posant:

$$X_{ij}^{\text{FBR}} = \sum_{\alpha=1}^{N-1} L_{i\alpha}^+(x_\alpha) x_\alpha L_{\alpha j}, \quad (\text{III. 35})$$

on obtient:

$$X^{\text{DVR}} = L X^{\text{FBR}} L^+$$

Les valeurs propres de l'opérateur \hat{X} sont les points de quadrature.

Illustrons les deux relations précédentes sur le calcul des points de quadrature basée sur des polynômes de Legendre pour lesquels la fonction poids $W(x) = 1$ sur l'intervalle $[a, b] = [-1, 1]$. La représentation de l'opérateur \hat{X} dans la FBR est donnée par:

$$X_{ij}^{\text{FBR}} = \int P_i(x) x P_j(x) dx \quad (\text{III. 36})$$

Compte tenu de la relation de récurrence pour les polynômes de Legendre:

$$P_0 = 1, P_1 = x \quad (\text{III. 37 a})$$

$$x P_i = \frac{i+1}{2i+1} P_{i+1} + \frac{i}{2i+1} P_{i-1} \quad (\text{III. 37 b})$$

On obtient:

$$X_{i+1, i}^{\text{FBR}} = \frac{i}{(2i-1)} \quad (\text{III. 38})$$

$$X_{i, i+1}^{\text{FBR}} = \frac{i}{(2i+1)} \quad (\text{III. 39})$$

les autres éléments étant nuls. Ces relations sont établies pour des polynômes de Legendre normalisés. Les valeurs propres de cette matrice sont les points de quadrature.

III-C-2-c) Les poids de quadrature de Gauss

Les poids de la quadrature de Gauss sont calculés selon la formule générale ²⁴:

$$\Omega_\alpha = \left\{ \frac{u_{N-1}}{u_N} W(x_\alpha) \left[\frac{dP_N(x)}{dx} \right]_{x=x_\alpha} P_{N-1}(x_\alpha) \right\}^{-1} \quad (\text{III. 40})$$

où u_m est le coefficients du monôme x^m dans le polynôme $P_m(x)$, W est la fonction poids relative à la famille de polynômes orthogonaux considérée.

III-C-2 d) Action du hamiltonien sur le paquet d'ondes

Pour le problème qui nous intéresse, c'est à dire la description d'une collision réactive à trois atomes, par la mécanique quantique, le hamiltonien (III. 19) dépend

essentiellement des trois variables R_i , r_i et θ_i , où l'indice i fait référence à l'un des arrangements de Jacobi possibles (voir figure III-A). Dans la suite, on omettra l'indice i , par souci de simplicité d'écriture.

•Les DVR en R et en r sont données par une grille de Fourier de poids constants ΔR et Δr :

$$R_p = R_{\min} + (p - 1) \Delta R, \quad p = 1, \dots, n_R \quad (\text{III. 41})$$

$$r_q = r_{\min} + (q - 1) \Delta r, \quad q = 1, \dots, n_r \quad (\text{III. 42})$$

R_p (respectivement r_q) est le $p^{\text{ième}}$ point (respectivement $q^{\text{ième}}$ point) de la grille en R (respectivement en r), ΔR (respectivement Δr) est le pas spatial de la grille en R (respectivement en r), R_{\min} (respectivement r_{\min}) dénote le début de la grille en R (respectivement en r).

Aux variables de position R et r correspondent les variables d'impulsion K et k , qui, discrétisées sur une grille, s'expriment par:

$$K_p = \frac{2\Pi p}{n_R \Delta R}, \quad p = -\frac{n_R}{2}, \dots, \frac{n_R}{2} \quad (\text{III. 43})$$

$$k_q = \frac{2\Pi q}{n_r \Delta r}, \quad q = -\frac{n_r}{2}, \dots, \frac{n_r}{2} \quad (\text{III. 44})$$

•La DVR en angulaire (en θ), notée DVR^θ est donnée par les n_k points de quadrature de Legendre et leur poids associés ω_k . La représentation "grille" du paquet d'ondes, c'est à dire l'expression du paquet d'ondes dans la DVR, s'exprime en tenant compte des poids de quadrature du point considéré:

$$\Phi_{pqk} = \sqrt{\Delta R \Delta r \omega_k} \psi_n (R_p, r_q, \theta_k)$$

Puisque les poids de la quadrature de Fourier sont constants, on réécrira la fonction grille sous la forme:

$$\Phi_{pqk} = \sqrt{\omega_k} \psi_n (R_p, r_q, \theta_k) \quad (\text{III. 45})$$

• Calcul de l'action du potentiel

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le potentiel est diagonal dans la représentation des coordonnées. Son action sur la fonction de grille Φ est simplement caractérisée par une multiplication au point de grille:

$$(V\Phi)_{pqk} = V(R_p, r_q, \theta_k) \Phi_{pqk} \quad (\text{III. 46})$$

• Calcul de l'action de la partie angulaire du hamiltonien

L'action de la partie angulaire du hamiltonien est déterminée de la manière suivante. Les fonctions propres de l'opérateur moment cinétique sont en général les fonctions de Legendre associées $P_j^K(\cos\theta)$. Dans cette étude, on a fait l'hypothèse que $J = 0$, ce qui signifie que K , la projection de l'opérateur \vec{J} ou \vec{j} sur l'axe z du repère lié à la molécule, est également nulle. Le mouvement de rotation ne présente donc pas de composante azimutale dans le repère xyz (BF). Dans ce cas, les fonctions propres de l'opérateur j^2 sont des polynômes de Legendre normalisés, ces derniers constituent ainsi la base de "fonctions FBR" en θ , notée FBR^θ .

$$j^2 \widehat{P}_j = j(j+1) \widehat{P}_j \quad (\text{III. 47})$$

$$\widehat{P}_j = \sqrt{\frac{2j+1}{2}} P_j \quad (\text{III. 48})$$

où P_j est le polynôme de Legendre d'ordre j .

Le nombre de fonctions angulaires FBR^θ étant n_k , la valeur maximale prise par le nombre quantique j est $j_{\max} = N_k - 1$. Dans la représentation FBR^θ , l'action du hamiltonien de rotation est simplement réalisée en multipliant la fonction FBR^θ par le terme $\frac{\hbar^2 j(j+1)}{2 I_{pq}} \cdot \frac{1}{2 I_{pq}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\mu R_p^2} + \frac{1}{v r_q^2} \right)$ est le moment d'inertie dans la DVR en R et r , notée DVR^{rad} .

Ainsi, en transformant la fonction DVR Φ_{pqk} dans la FBR^θ angulaire, en opérant la multiplication mentionnée ci-dessus et en transformant de nouveau la fonction FBR^θ dans la DVR^θ , on réalise l'application du hamiltonien de rotation sur la fonction de grille DVR, ce qui se traduit mathématiquement par:

$$\left(\frac{1}{2I} j^2 \Phi\right)_{pqk} = \sum_{k', j} L_{kj}^+ \frac{j(j+1)}{2I_{pq}} L_{jk'} \Phi_{pqk} \quad (\text{III. 49})$$

• Calcul de l'action de la partie radiale du hamiltonien

L'action de la partie radiale du hamiltonien peut être décrite de deux manières. Pour transformer la fonction de grille Φ_{pqk} dans la représentation impulsion (FBR^{rad} radi), on peut utiliser deux transformées de Fourier monodimensionnelles correspondant chacune à l'une des variables R ou r. La fonction de grille est transformée en représentation des impulsions par une transformée de Fourier, puis multipliée par l'énergie cinétique à chaque point de grille de l'espace des moments, et enfin, transformée de nouveau en représentation grille via une transformée de Fourier inverse. Ceci se traduit mathématiquement par les relations:

$$\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \Phi_{pqk} = \left\{ \frac{1}{2\mu} F^{-1} \left[K_p^2 (F)_p \Phi_{pqk} \right] \right\} \quad (\text{III. 50})$$

$$\frac{1}{2\nu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \Phi_{pqk} = \left\{ \frac{1}{2\nu} F^{-1} \left[k_q^2 (F)_q \Phi_{pqk} \right] \right\} \quad (\text{III. 51})$$

où F symbolise l'opérateur "transformée de Fourier".

Une autre possibilité consiste à traiter les deux termes radiaux en une seule fois en utilisant une transformée de Fourier bidimensionnelle. Dans ce cas, l'action de l'opérateur radial se traduit de la manière suivante:

$$\left(\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{2\nu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) \Phi_{pqk} = \left\{ F^{-1}_{pq} \left[\left(\frac{1}{2\mu} K_p^2 + \frac{1}{2\nu} k_q^2 \right) (F)_{pq} \Phi_{pqk} \right] \right\} \quad (\text{III. 52})$$

On verra par la suite que cette dernière méthode se révèle plus performante pour optimiser le propagateur de Chebychev. C'est pourquoi, nous l'avons adoptée.

III-D LA PROPAGATION

III-D-1 Le paquet d'ondes initial

Le paquet d'ondes initial est défini en coordonnées de Jacobi des réactifs. Une fonction gaussienne de la variable R traduit la translation de l'atome A vers la molécule diatomique BC , dans la vallée des réactifs. Une fonction des variables r et θ rend compte du niveau rovibrationnel initial de la molécule BC . Cette fonction est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps lorsque la molécule BC est isolée, c'est à dire lorsque $R \rightarrow \infty$. Le produit des 2 fonctions précédentes définit le paquet d'ondes initial.

Le but de cette étude est d'extraire après propagation du paquet d'ondes, des informations physiques telles que les probabilités d'état à état ("State to State probabilities"). Nous avons choisi d'effectuer la propagation en deux étapes. Dans un premier temps, le paquet d'ondes se propage dans "vallée des réactifs", en coordonnées de Jacobi des réactifs. Lorsque le paquet d'ondes atteint la zone d'interaction, on transforme la fonction de grille (III. 45) exprimée dans les coordonnées des réactifs en une fonction de grille exprimée en coordonnées des produits.

Dans une deuxième étape, on propage le paquet d'ondes défini sur la nouvelle grille des produits jusqu'à ce qu'il atteigne la région asymptotique dans la vallée des produits, où l'analyse en termes de probabilités d'état à état sera effectuée.

Lors du changement de variables, il est donc important que le paquet d'ondes soit situé dans une région où la grille des réactifs recouvre la grille des produits. Le paquet d'ondes doit donc être localisé le plus possible dans cette région afin d'éviter la perte d'information au cours de la transformation de l'arrangement des réactif à l'arrangement des produits. Nous avons choisi un paquet d'ondes gaussien en R qui, au cours de la propagation, se contracte jusqu'à une valeur $R \approx R_c$, où R_c appartient à la zone d'interaction du potentiel. Nous explicitons maintenant le principe d'une telle méthode ⁴¹.

Le paquet d'ondes gaussien est défini à $t = 0$ par la fonction:

$$F(R) = (2\pi s)^{-\frac{1}{4}} \exp\left[-\frac{(R - R_0)^2}{4s^2}\right] \exp[-i k_0 R] \quad (\text{III. 53})$$

L'énergie translationnelle moyenne E_0 représentée par ce paquet d'ondes gaussien s'écrit:

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[k_0^2 + \frac{1}{4s^2} \right] \quad (\text{III. 54})$$

E_0 et s (la demi largeur à $1/e$ de la gaussienne) définissent ainsi l'impulsion centrale k_0 du paquet d'ondes gaussien (la phase $-ik_0R$ signifie que la propagation s'effectue vers les R décroissant au cours du temps). Le paquet d'ondes $F(R)$ est propagé "analytiquement" jusqu'à son centre atteigne la position $R = R_c$. La propagation est faite en supposant le potentiel nul (ou constant): il s'agit d'un paquet d'ondes libres ²⁵.

Si le paquet est initialement centré en $R = R_0$, le temps mis par le centre du paquet pour atteindre $R = R_c$ est donné par:

$$t_c = \frac{R_0 - R_c}{v_g} \quad (\text{III. 55})$$

où v_g est la vitesse de groupe du paquet:

$$v_g = \frac{\hbar^2 k_0}{\mu} \quad (\text{III. 56})$$

Par ailleurs, si le paquet d'ondes est initialement dilaté et centré en $R = R_0$, il faut un temps - t_c pour que celui-ci se contracte autour d'une position $R = R_c$. La partie translationnelle initiale est donc définie par:

$$G(R, t=0) = F(R, t = -t_c) \quad (\text{III. 57})$$

$$G(R, t = 0) = b \exp \left\{ -\frac{4s^2}{a} \left(R - R_c - \frac{k_0 t_c}{\mu} \right)^2 \right\} \exp \left\{ i \left(\varphi - k_0 R \right) - \frac{2it_c}{a\mu} \left(R - R_c - \frac{k_0 t_c}{\mu} \right)^2 \right\} \quad (\text{III. 58 a})$$

$$b = \left(\frac{8s^2}{\Pi a} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{III. 58 b})$$

$$a = 16s^4 + \frac{4t_c^2}{\mu^2} \quad (\text{III. 58 c})$$

$$\varphi = \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{2t_c}{4s^2\mu} \right) + \frac{k_0^2}{2\mu} \quad (\text{III. 58 d})$$

Ainsi, le paquet d'ondes initial s'écrit:

$$\psi_0 (R, r, \theta) = G(R) \phi_{v_0 j_0} (r) P_{j_0} (\theta) \quad (\text{III. 59})$$

La fonction $\phi_{v_0 j_0}$ est fonction propre de l'opérateur hamiltonien asymptotique \hat{h} et est déterminée par la méthode FGH (voir annexe D) ²⁶:

$$\hat{h} \phi_{v_0 j_0} = \epsilon_{v_0 j_0} \phi_{v_0 j_0} \quad (\text{III. 60})$$

avec:

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2v} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2}{2vr^2} j_0 (j_0 + 1) + v (r) \quad (\text{III. 61 a})$$

$$v (r) = V (R \rightarrow \infty, r, \theta = 180^\circ) \quad (\text{III. 61 b})$$

III-D-2 Le propagateur

Le système moléculaire A + BC étant ainsi décrit à l'instant initial, il reste à simuler son évolution au cours du temps. Ceci peut être fait en appliquant l'opérateur évolution U (t) (eq II - 10), puisque le hamiltonien H est indépendant du temps. Nous avons choisi, pour traiter le problème des collisions réactives d'utiliser l'approximation de Chebychev, développée par Kosloff *et al.* (voir Annexe C) ²⁷.

Dans cette approximation, il est nécessaire de définir deux paramètres R et G qui déterminent la convergence du développement en série de polynômes de Chebychev. Le paramètre R, en particulier, dépend de l'énergie maximale E_{\max} représentée sur la grille. Un raisonnement très simple, pour déterminer E_{\max} , consiste à maximiser chacun des quatre termes de l'opérateur hamiltonien (III. 19), ce qui conduit à écrire que:

$$E_{\max} = T_{\max}^R + T_{\max}^r + T_{\max}^j + V_{\max} \quad (\text{III. 62})$$

où T_{\max}^α ($\alpha = R, r, j$) est l'énergie cinétique maximale représentée sur la grille pour le degré de liberté α , V_{\max} est la valeur maximale de l'énergie potentielle sur la grille.

Ainsi, par exemple, compte tenu des notations introduites précédemment, T_{\max}^j vaut:

$$T_{\max}^j = \frac{\hbar^2 n_k (n_k - 1)}{2} \left[\frac{1}{\mu R_{\min}^2} + \frac{1}{v r_{\min}^2} \right] \quad (\text{III. 63})$$

De même:

$$T_{\max}^R = \frac{\pi^2}{2 \mu \Delta R^2} \quad (\text{III. 64})$$

$$T_{\max}^r = \frac{\Pi^2}{2 \nu \Delta r^2} \quad (\text{III. 65})$$

Une telle méthode conduit cependant à une surestimation de l'énergie maximale E_{\max} , et donc à un nombre trop important de polynômes de Chebychev, ce qui augmente d'autant le coût numérique. Nous avons en effet supposé que les quatre termes de l'énergie pouvaient prendre simultanément leur valeur maximale. On peut établir un autre raisonnement basé sur la conservation, au sens classique, de l'énergie totale, puisque dans toute cette étude, le système est supposé isolé.

Le système A + BC possède à l'instant initial, où l'atome A se trouve infiniment éloigné de la molécule diatomique BC, une énergie E_{∞} ($E_{\infty} = T_{\max}^R + \epsilon_{v_0 j_0}$). Au cours du processus de collision, cette énergie E_{∞} se répartit sur les quatre termes du hamiltonien. E_{∞} peut être vue comme le plus petit majorant de chacun des termes du hamiltonien. En majorant chacun de ces termes par une valeur "de coupure" E_{cut} , on peut écrire les relations ⁴⁰:

$$E'_{\max} = 4E_{\text{cut}} \quad (\text{III. 66})$$

où E'_{\max} est l'énergie maximale que nous représentons sur la grille:

$$E_{\infty} \leq E_{\text{cut}} \leq E'_{\max} \leq E_{\max} \quad (\text{III. 67})$$

Dans ce travail, E_{cut} a été calculé comme suit: $E_{\text{cut}} = \max (E_{\infty}, T_{\max}^r + \epsilon_{v_0 j_0})$

De plus, comme il a été remarqué au paragraphe précédent, on peut traiter numériquement les deux termes de la partie radiale comme un seul terme, en utilisant une transformée de Fourier bidimensionnelle. Dans ce cas, l'énergie maximale E_{\max} vaut:

$$E'_{\max} = 3E_{\text{cut}} \quad (\text{III. 68})$$

En pratique, on réalise "des coupures" dans la FBR, en maximisant les deux termes d'énergie cinétique (radiale et rotationnelle). En effet, dans la FBR, on impose que

l'énergie cinétique radiale: $\frac{\hbar^2 K_p^2}{2\mu} + \frac{\hbar^2 k_q^2}{2\nu}$ pour tout couple (p, q), ainsi que le terme rotationnel: $\frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I_{pq}}$ soit au plus égale à E_{cut} . De même le potentiel est aussi "coupé" à la valeur E_{cut} .

III-D-3 Changement de coordonnées

La deuxième étape de la propagation s'effectue sur la grille des produits $(R_p, r_p, \theta_p)_\lambda$ où p est ici relatif aux produits. Nous sommes amenés à définir cette dernière par les relations (III. 10), (III. 11) et (III. 12). Cependant, la fonction d'onde initiale pour cette seconde propagation est connue dans les coordonnées des réactifs. Il est donc indispensable d'effectuer un changement de variables pour transformer la fonction d'onde des réactifs en la fonction d'onde des produits. Cette transformation nécessite l'ajustement des grilles de telle sorte qu'il y ait recouvrement entre la grille des produits et celle des réactifs à l'endroit où se trouve localisée la fonction d'onde. La fonction d'onde des réactifs, exprimée dans le BF $\psi(R_r, r_r, \theta_r, t)$ (l'indice r faisant référence aux coordonnées des réactifs), est décomposée sur les polynômes de Legendre:

$$\psi(R_r, r_r, \theta_r, t) = \sum_j \widehat{P}_j(\cos\theta_r) \xi_j(R_r, r_r, t) \quad (\text{III. 69})$$

Les coefficients ξ_j peuvent être évalués par quadrature:

$$\xi_j(R_r, r_r, t) = \sum_k \Phi(R_r, r_r, \theta_r^k, t) \widehat{P}_j(\cos\theta_r^k) \sqrt{\omega_r^k} \quad (\text{III. 70})$$

où Φ est la fonction de grille définie par l'équation (III. 45).

Le changement de fonction est opéré en considérant que la fonction d'onde totale (III.18) possède une seule et même valeur quel que soit le système de coordonnées dans lequel elle est exprimée. Ceci permet d'écrire l'égalité:

$$\Psi(R_r, r_r, \theta_r, \alpha_r, \beta_r, \gamma_r) = \Psi(R_p, r_p, \theta_p, \alpha_p, \beta_p, \gamma_p) \quad (\text{III. 71})$$

où l'indice p dénote les coordonnées des produits.

Compte tenu de l'équation (III. 18) et du fait que $J = 0$, donc que $M = K = 0$, on peut développer l'expression ci-dessus sous la forme:

$$\left(\frac{1}{R_p r_p} \psi (R_p, r_p, \theta_p, t) = \frac{1}{\widehat{R}_r \widehat{r}_r} \psi (\widehat{R}_r, \widehat{r}_r, \widehat{\theta}_r, t) \right)_{(\widehat{R}_r, \widehat{r}_r, \widehat{\theta}_r) = (R_p, r_p, \theta_p)} \quad (\text{III. 72})$$

où $(\widehat{R}_r, \widehat{r}_r, \widehat{\theta}_r)$ dénote les coordonnées d'un point de la grille des réactifs et (R_p, r_p, θ_p) les coordonnées du même point sur la grille des produits. Les variables R_p et r_p sont des points de quadrature de Fourier (ce sont des points équidistants définis par les relations (III. 41) et (III. 42)), l'ensemble des points $\{\theta_p\}$ étant défini par une quadrature de Gauss sur des polynômes de Legendre (relations (III. 38) et (III. 39)).

Les variables $\widehat{R}_r, \widehat{r}_r$ et $\widehat{\theta}_r$ (coordonnées d'un point de la grille des réactifs) sont exprimées en fonction des coordonnées de la grille des produits, R_p, r_p et θ_p , selon les relations (III. 10), (III. 11) et (III. 12). Compte-tenu de ces trois dernières relations, les points $\widehat{R}_r, \widehat{r}_r$ et $\widehat{\theta}_r$ ne sont plus obligatoirement des points de quadrature (les points \widehat{R}_r et \widehat{r}_r , par exemple, ne sont plus équidistants puisqu'ils sont exprimés selon une relation non linéaire (III. 10) et (III. 11) en fonction de R_p, r_p et θ_p). La fonction d'onde n'est donc pas connue au point de la grille des réactifs de coordonnées $(\widehat{R}_r, \widehat{r}_r, \widehat{\theta}_r)$. Il est donc nécessaire d'interpoler la fonction d'onde des réactifs au point $[\widehat{R}_r (R_p, r_p, \theta_p), \widehat{r}_r (R_p, r_p, \theta_p), \widehat{\theta}_r (R_p, r_p, \theta_p)]$. En réalité, puisque les polynômes de Legendre \widehat{P}_j sont connus analytiquement, l'interpolation est faite sur chacun des coefficients ξ_j du développement (III. 74).

Ainsi, la fonction de grille des produits s'écrit:

$$\Phi_{qkl}^p = \frac{R_p r_p}{\widehat{R}_r \widehat{r}_r} \sqrt{\omega_l^k} \sum_j \widehat{P}_j (\cos \widehat{\theta}_r) \xi_j (\widehat{R}_r, \widehat{r}_r, t) \quad (\text{III. 73})$$

Le schéma d'interpolation utilisée est basé sur l'équation (III. 34). Une description plus précise basée sur des sommes partielles dans le but d'accélérer la convergence est donnée dans la référence 28.

III-E L'ANALYSE FINALE DE LA REACTION

III-E-1 Méthode temporelle

Lorsque le paquet d'ondes $\Psi (R, r, \theta, t)$ s'est propagé suffisamment longtemps dans la région des produits pour atteindre une région asymptotique, c'est à dire une région pour laquelle le potentiel ne varie plus ou très peu suivant R et θ , il convient d'opérer

l'analyse du paquet d'ondes, de manière à extraire les probabilités d'état à état $P_{vj, v'j'}(E)$ en fonction de l'énergie E totale. Cette analyse a déjà été décrite dans l'article 1 du chapitre 2 dans le cas monodimensionnel de la molécule HBr. Nous la reprenons ici d'une manière plus générale.

La grandeur $P_{vj, v'j'}(E)$ représente la probabilité que, après la collision $A + BC \rightarrow AB + C$, la molécule diatomique AB soit dans un état de niveaux rotationnel j' et vibrationnel v' , si la molécule diatomique BC était initialement dans un état (v, j) , et ce, pour une énergie E donnée.

La méthode utilisée pour calculer $P_{vj, v'j'}(E)$ est celle de la transformée de Fourier dite 'temporelle', développée par plusieurs auteurs ²⁹. Nous en exposons maintenant les principales étapes.

La fonction d'onde $\Psi(R, r, \theta, t)$ est développée sur les polynômes de Legendre normalisés:

$$\Psi(r, R, \theta, t) = \sum_{j'} \xi_{j'}(R, r, t) \widehat{P}_{j'}(\cos\theta) \quad (\text{III. 74})$$

où les coefficients $\xi_{j'}$ peuvent être évalués par quadrature et en utilisant l'orthonormalité des polynômes $\widehat{P}_{j'}$:

$$\xi_{j'}(R, r, t) = \sum_{k'} \Psi(R, r, \theta_{k'}, t) \widehat{P}_{j'}(\cos\theta_{k'}) \omega_{k'} \quad (\text{III. 75})$$

soit encore, en termes de fonction de grille (équation (III. 45)):

$$\xi_{j'}(R, r, t) = \sum_{k'} \Phi(R, r, \theta_{k'}, t) \widehat{P}_{j'}(\cos\theta_{k'}) \sqrt{\omega_{k'}} \quad (\text{III. 76})$$

Les coefficients $\xi_{j'}$ sont stockés à chaque pas de temps dans la région asymptotique caractérisée par $R = R_\infty$. On définit alors pour chaque état final (v', j') un coefficient $C_{v'j'}$:

$$C_{v'j'} = \int_0^\infty \xi_{j'}(R_\infty, r, t) \varphi_{v'j'}(r) dr \quad (\text{III. 77})$$

où $\varphi_{v'j'}$ est une fonction propre solution de l'équation (III. 60) pour l'arrangement des produits.

La probabilité $P_{vj, v'j'}(E)$ est simplement le module au carré de l'élément $S_{vj, v'j'}$ de la matrice de diffusion:

$$P_{v_j, v_j'}(E) = |S_{v_j, v_j'}|^2 = \frac{\hbar^2}{\mu_\alpha \mu_\beta} k_{v_j} k_{v_j'} \left| \frac{A_{v_j'}(E)}{f(k_{v_j})} \right|^2 \quad (\text{III. 78})$$

où $A_{v_j'}(E)$ est la demi transformée de Fourier temporelle de $C_{v_j'}(t)$:

$$A_{v_j'}(R_\infty, E) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty e^{i \frac{E t}{\hbar}} C_{v_j'}(R_\infty, t) dt \quad (\text{III. 79})$$

k_{v_j} est le vecteur d'onde relatif à l'arrangement des réactifs dont l'énergie rovibrationnelle de la molécule diatomique est ϵ_{v_j} :

$$k_{v_j} = \frac{\sqrt{2 \mu_\alpha (E - \epsilon_{v_j})}}{\hbar} \quad (\text{III. 80})$$

μ_α est la masse réduite pour l'arrangement des réactifs.

On définit $k_{v_j'}$, vecteur d'onde pour les produits, par une simple transposition de la relation précédente, où μ_β est la masse réduite des produits.

Enfin, $f(K)$ est la distribution en K du paquet d'ondes initial. Il s'agit simplement de la transformée de Fourier de la fonction $F(R)$ (équation (III. 53).

Ainsi l'analyse effectuée consiste à stocker l'information physique pour une valeur asymptotique de la variable R , puis à traiter 'temporellement' les données recueillies, comme présenté ci-dessus.

Notons que lorsque cette analyse du paquet d'ondes $\Psi(R, r, \theta, t)$ est appliquée dans la région asymptotique des produits, les probabilités $P_{v_j, v_j'}(E)$ calculées sont des probabilités 'réactives' puisqu'elles supposent implicitement que le paquet d'ondes a atteint la vallée des produits et donc qu'il y a eu réaction après collision.

On peut également appliquer cette analyse dans la région asymptotique des réactifs. Dans ce cas, les probabilités $P_{v_j, v_j'}(E)$ sont des probabilités 'non réactives'. Elles correspondent à la partie du paquet d'ondes qui n'a pas atteint la vallée des produits et qui après s'être réfléchi sur potentiel, a regagné la région initiale des réactifs. Dans ce cas, le changement de variables n'est pas indispensable, il suffit de propager le paquet d'ondes dans en coordonnées des réactifs.

III-E-2 Le potentiel optique

La méthode précédente suppose que tout le paquet d'ondes soit passé au point asymptotique $R = R_\infty$. Il faut donc une grille suffisamment étendue pour qu'à l'issue de la propagation la fonction d'onde $\Psi (R, r, \theta, t)$ soit nulle au point R_∞ et n'ait pas été réfléchi par les bords.

Dans le but de réduire la taille de la grille, on peut, comme il a été mentionné au chapitre 2, coupler l'analyse temporelle précédente à un potentiel imaginaire, ou potentiel optique, qui a pour effet d'absorber le paquet d'ondes, et ainsi, d'éviter les artefacts numériques sur les bords de grille, qui perturbent l'information physique.

En pratique, on stocke le paquet d'ondes en $R = R_\infty$, et on l'absorbe en $R_{opt} > R_\infty$.

Nous avons utilisé une forme exponentielle dont les paramètres ont été optimisés par Balint Kurti *et al.* ³⁰, pour construire un potentiel optique $V_{opt} (R, r)$ pertinent pour le problème traité et dont une représentation schématique est donnée sur la figure (III-D).

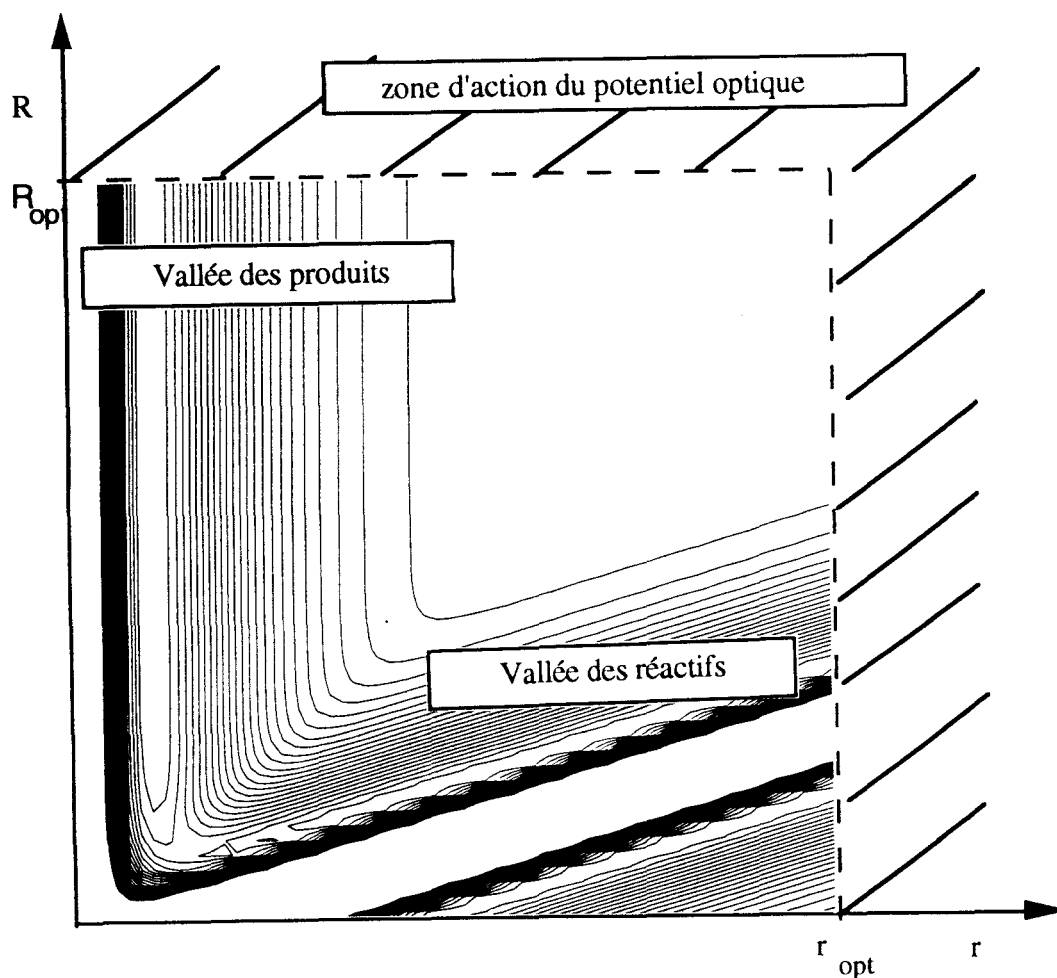


Figure (III-D): Le potentiel optique. La figure ci-dessus représente l'action du potentiel optique sur la grille numérique, pour un angle θ donné.

L'expression mathématique de V_{opt} est la suivante:

pour $r < r_{opt}$

$$V_{opt}(R, r) = 0 \quad \text{pour } R < R_{opt} \quad \text{(III. 81 a)}$$

$$V_{opt}(R, r) = \varepsilon_1(R) \quad \text{pour } R > R_{opt} \quad \text{(III. 81 b)}$$

pour $R < R_{opt}$

$$V_{opt}(R, r) = 0 \quad \text{pour } r < r_{opt} \quad \text{(III. 81 c)}$$

$$V_{opt}(R, r) = \varepsilon_2(r) \quad \text{pour } r > r_{opt} \quad \text{(III. 81 d)}$$

pour $r > r_{opt}$ et $R > R_{opt}$

$$V_{opt}(R, r) = \varepsilon_1(R) + \varepsilon_2(r) \quad \text{(III. 81 e)}$$

où $\varepsilon_i(X)$ ($i = 1, 2; X = R, r$) vaut:

$$\varepsilon_i(X) = A_i(Lopt_i) \exp\left(-2 \frac{Lopt_i}{X - X_{opt}}\right) \quad \text{(III. 82)}$$

$Lopt_i$ et $A_i(Lopt_i)$ sont des paramètres calculés pour minimiser la réflexion plus la transmission du potentiel optique ³⁰.

III-E-3 Résultats pour H₃

Le code numérique que nous avons écrit est basé sur la théorie qui vient d'être présentée. Le programme comporte près de 10000 lignes de code Fortran, que nous avons séparées en trois parties pilotés par un code écrit en 'Korn-Shell'. Cette dernière manipulation a en effet été nécessaire pour optimiser la mémoire vive, puisque le Fortran ne permet pas (ou pas de manière portable) l'allocation dynamique de la mémoire. Ceci est surtout utile lorsque la taille des grilles est importante, ce qui sous entend que le système étudié est d'autant plus lourd, comme dans le cas de CNO.

Afin de tester le programme sus mentionné, nous avons effectué préalablement des calculs sur la réaction $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ en utilisant la surface de potentiel LSTH ³¹. Cette réaction a été abondamment étudiée tant par les méthodes indépendantes du temps que dépendantes du temps. Les résultats disponibles dans la littérature servent des tests pour toute nouvelle approche développée ou encore pour valider des codes numériques. Nos résultats ont donc été confrontés aux résultats obtenus par Z. H. Zang *et al.* ³² par

une méthode indépendante du temps et à ceux obtenus par R. S. Judson *et al.* ³³ par une méthode dépendante du temps. Les tableaux (III. I) et (III. II) rassemblent les données retenues pour effectuer nos calculs. Le choix des données de propagation consignées dans ces deux tableaux est guidé par des contraintes numériques d'une part et physiques d'autre part. Les contraintes numériques sont imposées par les calculateurs sur lesquels nous travaillons et concernent essentiellement les paramètres de grille. En particulier, les nombres de points de grille n_R , n_r et n_k dépendent de la taille mémoire que la machine peut allouer au programme. Les contraintes physiques sont liées, quant à elles, à la topologie de la surface de potentiel. Ainsi, par exemple, le centre du paquet d'ondes à l'instant initial, caractérisé par le paramètre R_0 , doit être suffisamment loin de la région d'interaction, située en R_c , pour que l'on puisse considérer que la molécule diatomique BC n'interagit pas avec l'atome A. En toute rigueur, R_0 devrait tendre vers l'infini de façon à ce que le calcul soit compatible avec les équations (III. 59), (III. 60) et (III. 61). En outre, il est nécessaire de tenir compte de la demi-largeur s de la gaussienne pour ajuster R_0 . En effet, le paquet d'ondes est initialement très dilaté (en R_0) puisqu'il se contracte en $R_c < R_0$ (voir les équations (III. 57) et (III. 58)). Il faut donc veiller à ce que l'ensemble du paquet d'ondes soit présent initialement sur la grille. Ceci suppose que l'on réalise "un bon compromis" entre la taille de la grille d'une part et le choix des paramètres R_c , R_0 et s d'autre part. Par ailleurs, le paramètre s définit également la largeur du paquet d'ondes dans la représentation des impulsions (voir la relation (III. 54)) et par conséquent, caractérise l'énergie translationnelle initialement présente dans le paquet. Il détermine donc le domaine d'énergie analysable. Un compromis supplémentaire doit donc être réalisé entre le domaine d'énergie analysable et la largeur du paquet d'ondes dans la représentation R. De plus, la méthode d'extraction de la matrice S suppose que le paquet d'ondes initial ne comporte que des ondes entrantes et aucune onde sortante. Ceci suppose alors que le paquet ne soit pas trop large dans la représentation k. Ce point devient très important quand on s'intéresse à de petites énergies translationnelles initiales car le centre k_0 du paquet d'ondes, dans la représentation k est également très petit donc proche de zéro (équation (III. 54)).

Le paramètre de contrôle que nous avons utilisé, en ce qui concerne le premier compromis, est la norme qui doit valoir 1 à tout instant t, et qui est définie par:

$$N(t) = \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle$$

Lorsque cette quantité, calculée numériquement, n'est pas égale à 1 (à une précision donnée, typiquement 10^{-8}), on peut suspecter une élision non négligeable du paquet d'ondes. Cela signifie qu'une partie du paquet d'ondes se trouve en dehors de la grille. Il faut donc ajuster de nouveau les paramètres R_c , R_0 et s .

Nous avons également calculé l'énergie moyenne du paquet d'ondes $\langle E \rangle$ définie par :

$$\langle E \rangle (t) = \langle \psi (t) | H | \psi (t) \rangle$$

Les quantités $N(t)$ et $\langle E \rangle (t)$ doivent être constantes au cours de la propagation. Dans ce cas, on considère que l'approximation de l'opérateur évolution par un développement en série de polynômes de Chebychev est bien convergé. Le nombre de polynômes de Chebychev est calculé de manière à ce que le module du dernier coefficient a_n du développement (voir annexe C) soit nul à la précision machine (c'est à dire de l'ordre de 10^{-16}).

Dans le tableau (III. III), sont rassemblés "les paramètres" utilisés pour la propagation ainsi que les valeurs de $N(t)$ et $\langle E \rangle (t)$ en début et en fin de propagation.

La figure (III. E) représente le paquet d'ondes initial en coordonnées de Jacobi des réactifs pour un angle $\theta = 2.89^\circ$ (cet angle est le plus petit représenté par la quadrature). La figure (III. F) représente le paquet d'ondes localisé dans la région d'interaction du potentiel après 38 fs, pour cette même valeur de θ . On peut noter, la différence "d'étalement" du paquet d'ondes entre ces deux instants. La figure (III. G) représente le paquet d'ondes dans la région d'interaction, au même instant que la figure précédente, mais en coordonnées de Jacobi des produits (après changement de variables).

Les figures (III. H), (III. I) représentent les probabilités d'état à état $P_{00, v'j'}$ obtenues pour la valeur d'analyse mentionnée dans le tableau (III. II). Dans le tableau (III. IV), nous présentons certaines valeurs des probabilités d'état à état obtenues par notre calcul dépendant du temps, ainsi que celles obtenues par un calcul indépendant du temps ³² et dépendant du temps ³³. Le tableau (III. V) nous montrons des résultats concernant les probabilités d'état à état sommées sur les niveaux rotationnels pour le niveau vibrationnel $v = 0$. Les résultats sont également comparés à ceux des références ³² et ³³.

Le très bon accord observé pour le système $H + H_2$, nous permet d'aborder le problème beaucoup plus complexe du système $C + NO$, avec sérénité.

Paramètres de grille

Grille en R

$$R_{\min} = 0.0 \text{ \AA}$$

$$R_{\max} = 15.873 \text{ \AA}$$

$$n_R = 192$$

$$\Delta R = 0.0831 \text{ \AA}$$

Grille en r

$$r_{\min} = 0.15 \text{ \AA}$$

$$r_{\max} = 4.0559 \text{ \AA}$$

$$n_r = 48$$

$$\Delta r = 0.0831 \text{ \AA}$$

Grille en θ

$$n_k = 47$$

Paquet d'ondes initial

Centre du paquet: $R_0 = 7.978 \text{ \AA}$

Région de contraction: $R_c = 1.50 \text{ \AA}$

Demi-largeur de la gaussienne: $s = 0.24 \text{ \AA}$

Energie translationnelle du paquet: $E_0 = 1 \text{ eV}$

Niveau vibrationnel: $v_0 = 0$

Niveau rotationnel: $j_0 = 0$

Tableau (III. I): Paramètres de calculs pour l'arrangement des réactifs (A + BC)

Paramètres de grille

| <i>Grille en R</i> | <i>Grille en r</i> | <i>Grille en θ</i> |
|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| $R_{\min} = 0.0 \text{ \AA}$ | $r_{\min} = 0.15 \text{ \AA}$ | $n_k = 47$ |
| $R_{\max} = 7.89 \text{ \AA}$ | $r_{\max} = 8.04 \text{ \AA}$ | |
| $n_R = 96$ | $n_r = 96$ | |
| $\Delta R = 0.0831 \text{ \AA}$ | $\Delta r = 0.0831 \text{ \AA}$ | |

Paramètres du potentiel optique (PO)

| <i>Suivant R</i> | <i>Suivant r</i> |
|---|---|
| Absorption en : $R_{\text{opt}} = 5.484 \text{ \AA}$ | Absorption en : $r_{\text{opt}} = 4.88 \text{ \AA}$ |
| Coefficient du PO: $A_1 = 8.43 \text{ eV}$ | Coefficient du PO: $A_2 = 8.34 \text{ eV}$ |
| Longueur optique suivant R: $L_{\text{opt}1} = 2.36 \text{ \AA}$ | Longueur optique suivant r: $L_{\text{opt}2} = 3.07 \text{ \AA}$ |

Analyse

| | | |
|---|--|--|
| $E_n R_{\infty}^{(1)} = 4.98 \text{ \AA}$ | Nombre de niveaux rotationnels analysés: 20 | Nombre de niveaux vibrationnels analysés: 2 |
|---|--|--|

Tableau (III. II): Paramètres de calculs pour l'arrangement des produits (AB + C ou AC + B)

Coordonnées des réactifs

Norme à $t = 0$: $N(t = 0) = 1.00000023196$

Energie moyenne à $t = 0$: $\langle E \rangle(t = 0) = 1.27022627057 \text{ eV}$

Ecart à la norme à $t = t_c$: $N(t_c) - N(t = 0) = 0.17074 \cdot 10^{-10}$

Ecart à l'énergie moyenne à $t = t_c$: $\langle E \rangle(t_c) - \langle E \rangle(t = 0) = 4.12 \cdot 10^{-11} \text{ eV}$

Changement de coordonnées

Ecart à la norme après changement

de coordonnées: $N_{\text{produit}}(t_c) - N_{\text{réactif}}(t_c) = -1.7705 \cdot 10^{-9}$

Coordonnées des produits

Ecart à la norme en fin de propagation: $N - N_{\text{produit}}(t_c) = 0.9989$

Ecart à l'énergie moyenne

en fin de propagation: $\langle E \rangle - \langle E \rangle_{\text{produit}}(t_c) = 1.268 \text{ eV}$

Les paramètres

Coordonnées des réactifs

Nombre de pas de temps: $n_t = 38$

Valeur du pas de temps: $\Delta t = 1 \text{ fs}$

Dernier coefficient du développement

de Chebychev: $a_n = 0.25 \cdot 10^{-17}$

Nombre de polynômes

de Chebychev: 60

Temps de contraction: $t_c = 38.48 \text{ fs}$

Coordonnées des produits

$n_t = 256$

$\Delta t = 1 \text{ fs}$

$a_n = 0.25 \cdot 10^{-17}$

Tableau (III. III): Les paramètres de propagation

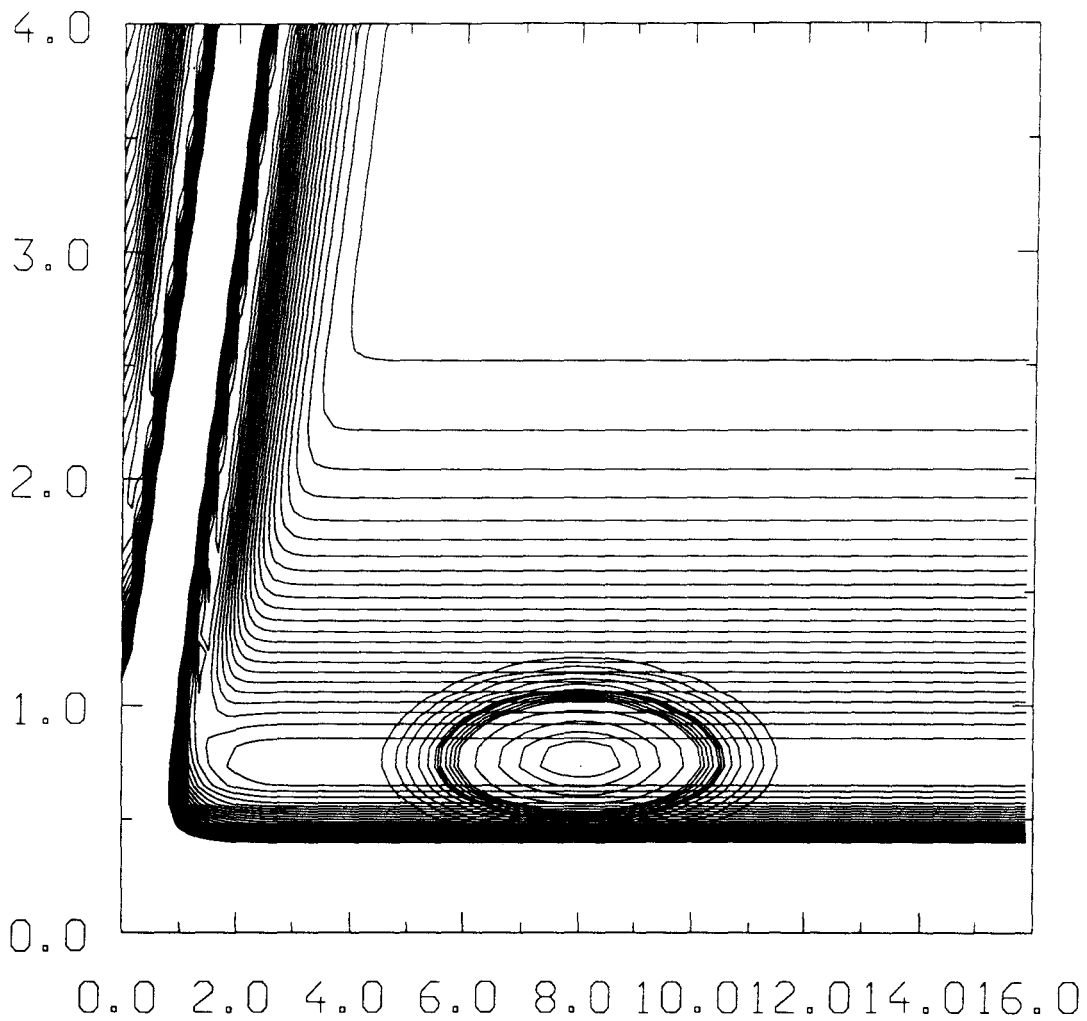


Figure (III. E): Le paquet d'ondes à l'instant initial en coordonnée des réactifs. En abscisse, est représentée la coordonnée R , en ordonnée, la coordonnée r , pour un angle de Jacobi $\theta = 2.89$ degrés. Les courbes de potentiel prennent les valeurs de 0.2 eV à 5.4 eV par pas de 0.2 eV .

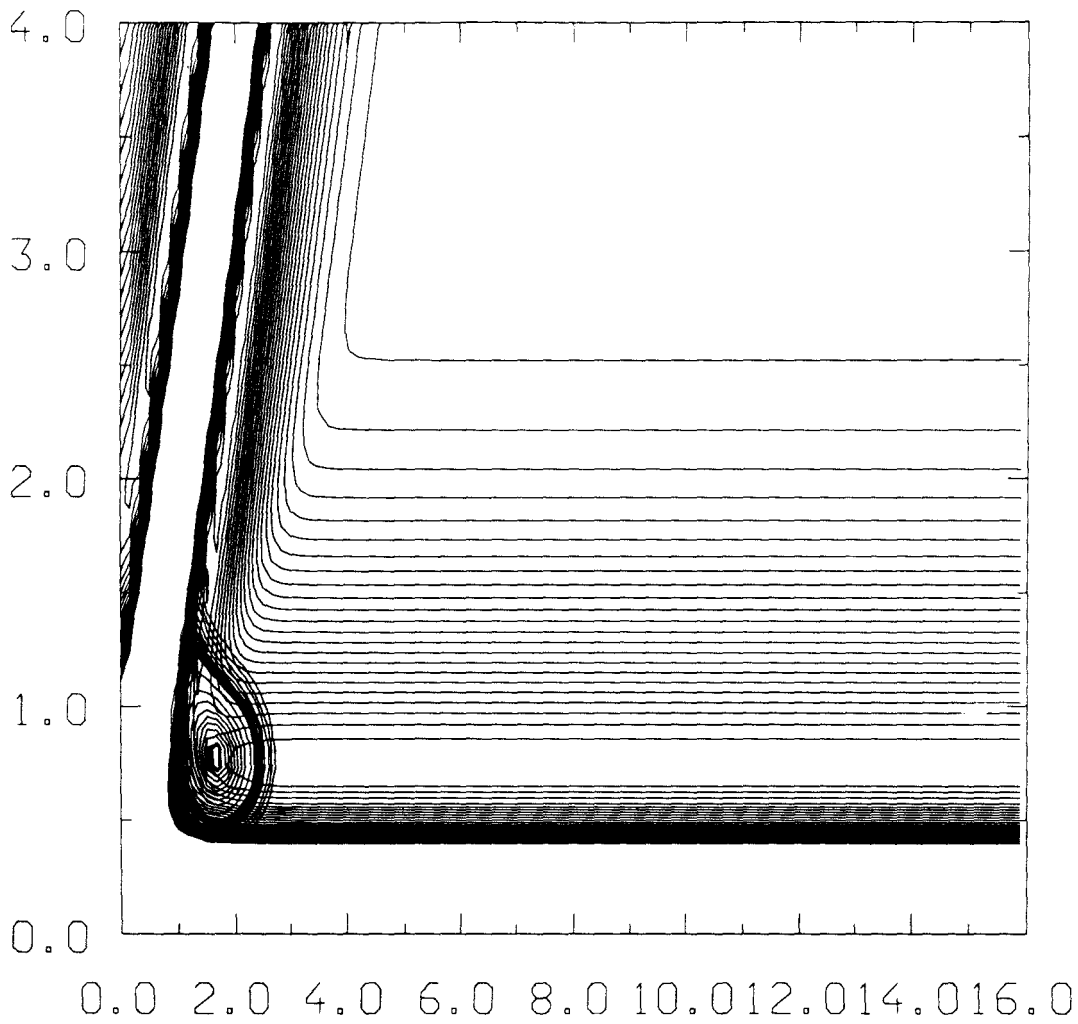


Figure (III. F): Le paquet d'ondes au temps de contraction (t_c) en coordonnées des réactifs. En abscisse, est représentée la coordonnée R , en ordonnée, la coordonnée r , pour un angle de Jacobi $\theta = 2.89$ degrés. Les courbes de potentiel prennent les valeurs de 0.2 eV à 5.4 eV par pas de 0.2 eV .

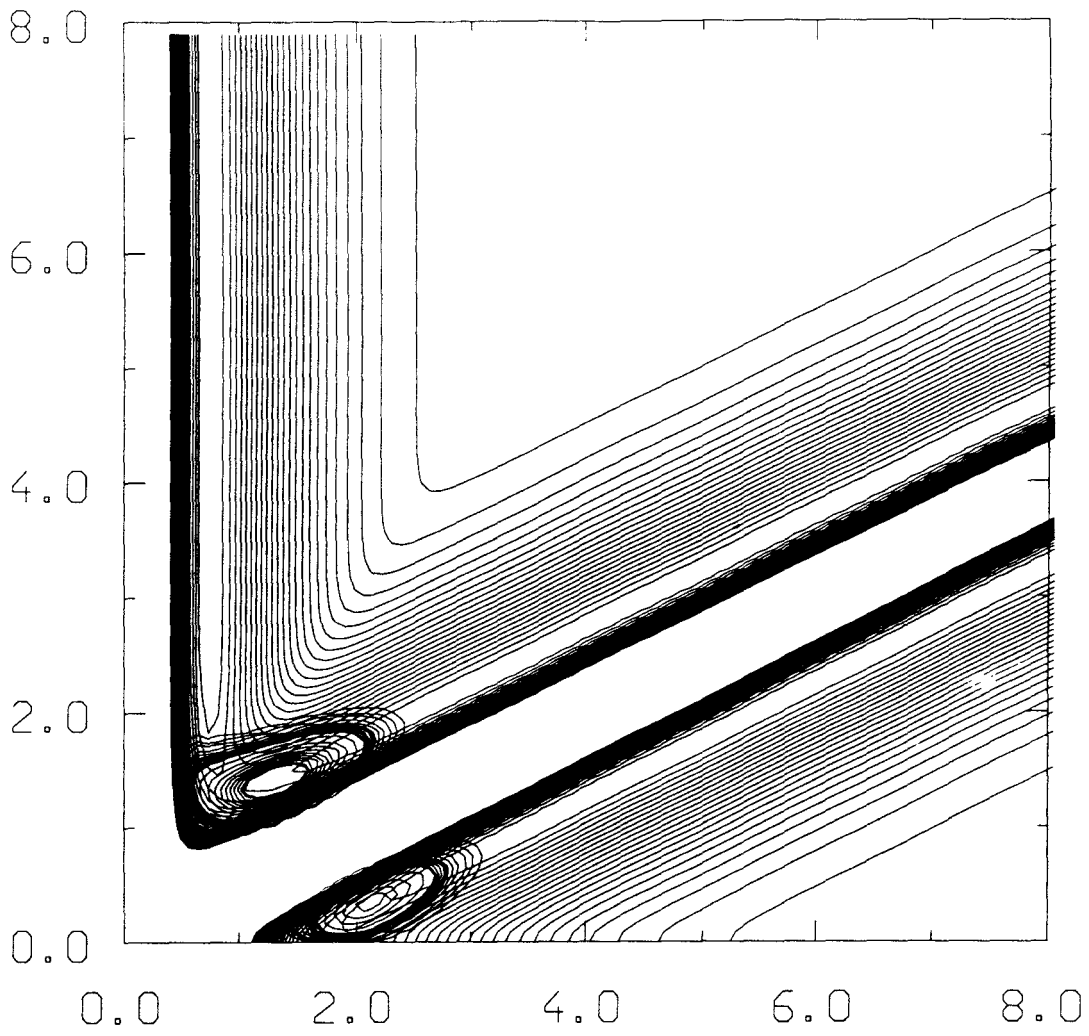


Figure (III. G): Le paquet d'ondes en coordonnées des produits au temps de contraction (38 fs). En abscisse est représentée la coordonnée r , en ordonnée la coordonnée R .

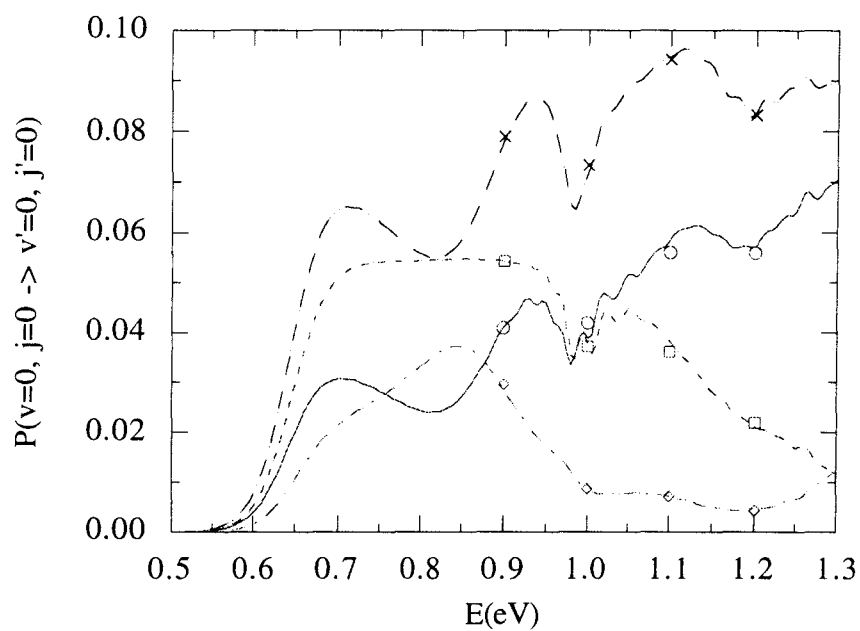


Figure (III. H): Les probabilités d'état état $P_{00, 0j}$, pour j' variant de 0 à 3. Sur la figure, les symboles (les cercles pour $j = 0$, les croix pour $j = 1$, les carrés pour $j = 2$ et les losanges pour $j = 3$) représentent les valeurs issues d'un autre calcul dépendant du temps ³³.

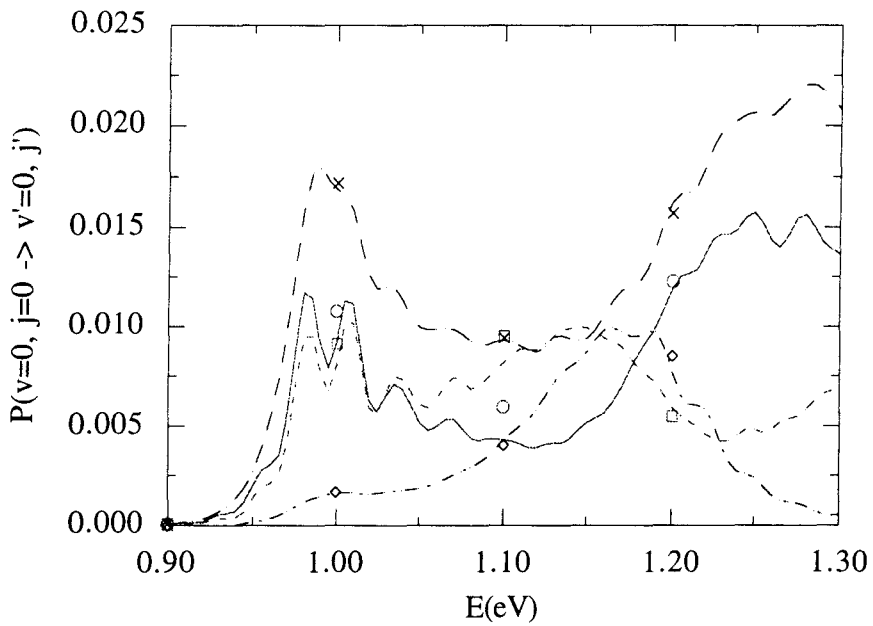


Figure (III. I): Les probabilités d'état état $P_{00, 1j}$, pour j' variant de 0 à 3. Sur la figure, les symboles (les cercles pour $j = 0$, les croix pour $j = 1$, les carrés pour $j = 2$ et les losanges pour $j = 3$) représentent les valeurs issues d'un autre calcul dépendant du temps ³³.

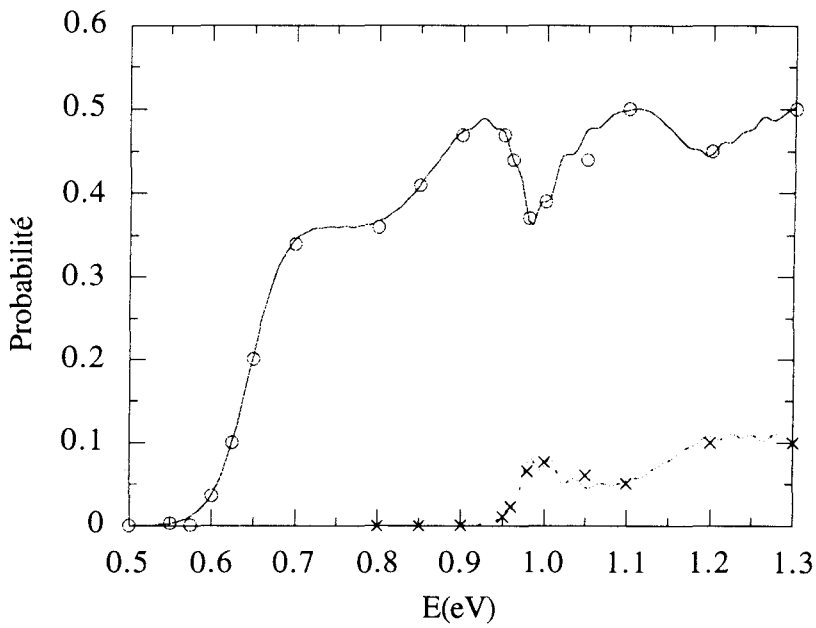


Figure (III. J): Probabilités de réactions ($P(v_0, j_0 \rightarrow v(E))$) pour le système $H + H_2$, sommées sur les niveaux rotationnels j , en fonction de l'énergie totale E en eV. Les croix résultent de calculs indépendants du temps présentés dans la référence ³², les lignes pleine et en pointillés sont issues des calculs effectués au cours de cette thèse, pour les niveaux, respectivement $v = 0$ (traits pleins) et $v = 1$ (pointillés).

| | E = 0.8 eV | E = 0.9 eV | E = 1.0 eV | E = 1.1 eV | E = 1.2 eV |
|----------|-----------------------|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| (v', j') | | | | | |
| (0, 0) | 2.38 10 ⁻² | 4.10 10 ⁻² | 4.20 10 ⁻² | 5.6 10 ⁻² | 5.59 10 ⁻² |
| | 2.43 10 ⁻² | 4.11 10 ⁻² 4.02 10 ⁻² | 3.89 10 ⁻² | 5.83 10 ⁻² | 5.72 10 ⁻² |
| (0, 1) | 5.43 10 ⁻² | 7.89 10 ⁻² | 7.33 10 ⁻² | 9.41 10 ⁻² | 8.31 10 ⁻² |
| | 5.58 10 ⁻² | 7.82 10 ⁻² 7.67 10 ⁻² | 7.19 10 ⁻² | 9.46 10 ⁻² | 8.35 10 ⁻² |
| (1, 0) | 1.40 10 ⁻⁸ | 3.57 10 ⁻⁵ | 1.08 10 ⁻² | 5.97 10 ⁻³ | 1.23 10 ⁻² |
| | 1.78 10 ⁻⁷ | 4.80 10 ⁻⁵ 5.27 10 ⁻⁵ | 9.27 10 ⁻³ | 4.30 10 ⁻³ | 1.19 10 ⁻² |
| (1, 1) | | 6.73 10 ⁻⁵ | 1.72 10 ⁻² | 9.44 10 ⁻³ | 1.57 10 ⁻² |
| | | 8.53 10 ⁻⁵ | 1.68 10 ⁻² | 9.32 10 ⁻³ | 1.62 10 ⁻² |
| | | 8.38 10 ⁻⁵ | | | |

Tableau (III. IV): Probabilités d'état à état $P_{00, v'j'}$ en fonction de l'énergie totale E. Pour chaque valeur du couple (v', j'), la première valeur est issue d'un calcul dépendant du temps ³³, la valeur suivante est le résultat de nos calculs pour la position d'analyse citée dans le tableau (III. II). Enfin , pour E = 0.9 eV, la troisième valeur provient d'un calcul indépendant du temps ³² .

| Energie (eV) | Nos calculs | Calcul indépendant du temps ³² | Calcul dépendant du temps ³³ |
|--------------|-------------|--|--|
| 0.550 | 0.00298 | 0.003 | 0.003 |
| 0.575 | 0.01139 | 0.011 | 0.012 |
| 0.600 | 0.03734 | 0.036 | 0.038 |
| 0.625 | 0.10089 | 0.10 | 0.098 |
| 0.650 | 0.20488 | 0.20 | 0.206 |
| 0.700 | 0.34574 | 0.34 | 0.342 |
| 0.800 | 0.36721 | 0.36 | 0.359 |
| 0.850 | 0.41061 | 0.41 | 0.405 |
| 0.900 | 0.47417 | 0.47 | 0.479 |
| 0.950 | 0.47280 | 0.47 | 0.469 |
| 0.960 | 0.44016 | 0.44 | 0.449 |
| 0.980 | 0.36670 | 0.37 | 0.377 |
| 1.000 | 0.39020 | 0.39 | 0.394 |
| 1.050 | 0.47061 | 0.44 | 0.466 |
| 1.10 | 0.49865 | 0.50 | 0.491 |

Tableau (III. V): Probabilités sommées sur les niveaux rotationnels pour le niveau vibrationnel $v = 0$. Nos calculs sont comparés à des calculs antérieurs (dépendant et indépendant du temps).

III-F La réaction $C + NO \rightarrow CN + O$

III-F-1 La surface de potentiel

Il existe depuis environ une dizaine d'années un modèle de surface analytique ³⁴ pour la réaction indirecte $C + NO \rightarrow CN + O$. Cette surface, notée "PQLEPS", a été mise au point par P. Halvick et J. C. Rayez à l'université de Bordeaux.

Récemment, de nouveaux calculs de chimie quantique ³⁵ pour cette réaction, débouchant sur une autre surface de potentiel, ont été effectués.

Nous avons néanmoins concentré nos efforts sur la surface PQLEPS dont les différents paramètres topologiques sont quasiment indépendants. Il est en effet possible, de modifier la topologie du puits intermédiaire sans changer les caractéristiques des molécules diatomiques (énergies de dissociation, distances d'équilibre, constantes de force vibrationnelles).

Cette surface permet ainsi d'étudier, non seulement la dynamique réactionnelle pour la collision $C + NO$ et de comparer les résultats à ceux obtenus par des approches quantique et classique 1D ³⁶ et classique 3D ³⁷, mais d'une façon plus générale, la surface PQLEPS rend possible l'étude d'une réaction indirecte $A + BC \rightarrow AB + C$ en fonction de la topologie de la surface, et notamment de l'anisotropie ρ du puits intermédiaire, définie dans l'introduction générale.

La surface de potentiel PQLEPS, notée U est construite au moyen de deux fonctions analytiques L et P . L est une fonction LEPS ³⁸ décrivant les vallées d'entrée des réactifs et de sortie des produits. P est une fonction polynomiale des distances internucléaires, pouvant contenir des termes quadratiques, cubiques et quartiques, et représente le puits de potentiel intermédiaire.

La fonction analytique U décrivant la surface d'énergie potentielle souhaitée est la racine la plus basse de l'équation:

$$\begin{vmatrix} L - U & T \\ T & P - U \end{vmatrix} = 0$$

où T est un terme de couplage dont l'intensité est liée à la différence énergétique $|L - P|$ et dont la forme choisie par les auteurs ³⁴ est la suivante:

$$T = A \exp \left[-B (L - P)^2 \right]$$

où A et B sont des paramètres ajustables.

Nous rappelons maintenant certains résultats issus de la chimie quantique pour le système C + NO. Pour plus de précisions, le lecteur est invité à consulter la référence 34. L'atome de carbone dans l'état fondamental 3P est susceptible de réagir avec l'oxyde NO ($X\ ^2\Pi$) pour donner CN ($A\ ^2\Pi$) (état excité) et CN ($X\ ^2\Sigma^+$) (état fondamental) plus O (3P).

L'état fondamental de la molécule intermédiaire CNO, de symétrie $^2\Pi$ en géométrie linéaire, correspond à un puits de potentiel profond de 4.2 eV par rapport à l'énergie potentielle des réactifs infiniment séparés et de 2.85 eV par rapport aux produits.

Les distances internucléaires d'équilibre du complexe CNO sont $r_{CN}^e = 1.22\ \text{\AA}$ et $r_{NO}^e = 1.23\ \text{\AA}$.

L'ensemble de cette surface fondamentale, de symétrie $^2\Pi$, corrèle les réactifs C + NO dans l'état fondamental aux produits CN + O dans l'état fondamental.

Notons enfin que la surface de potentiel en géométrie non linéaire a pour symétrie $^2A'$.

III-F-2 Le calcul

Les figures (III. K) à (III. M) représentent la surface de potentiel en coordonnées de Jacobi des produits pour différents angles de Jacobi. Ces figures montrent clairement l'existence d'un puits de potentiel le long du chemin réactionnel.

Une des difficultés essentielles d'un problème comme celui de CNO est liée à la profondeur du puits intermédiaire (4.2 eV). En effet, lorsque le paquet d'ondes se trouve dans la région du puits, il peut acquérir une énergie cinétique très importante du fait de la profondeur du puits. Pour représenter cette énergie cinétique correctement sur la grille il faut tenir compte de la profondeur du puits, ce qui implique que la distribution énergétique du paquet d'ondes (c'est à dire la transformée de Fourier de la relation (III. 53)) est d'autant plus étendue et donc que le nombre de points de grille est d'autant plus élevé. Notons que, jusqu'à présent la profondeur maximale du puits intermédiaire intervenant dans une réaction indirecte était de l'ordre de 2 à 3 eV. Il s'agissait de la réaction $H + O_2$ ³⁹.

De plus, la surface PQLEPS, à l'inverse de la surface LSTH pour la réaction $H + H_2$, ne possède pas de cols, ce qui rend difficile, voire quasi impossible, la localisation du paquet d'ondes et nous oblige donc à utiliser une grille des produits très grande pour effectuer le changement de variables dans de bonnes conditions.

La figure (III. N) représente le paquet d'ondes à l'instant initial pour un angle $\theta = 1.69$ degrés. Ce paquet d'ondes qui représentent suivant R la distribution translationnelle de l'atome C par rapport à la molécule NO, et suivant r la vibration de la molécule diatomique NO est entièrement localisé dans la vallée des réactifs. Les figures (III. O) et (III. P) représentent respectivement le paquet d'ondes aux temps $t = 20$ fs et $t = 40$ fs. On voit, comme dans le cas du système $H + H_2$, que le paquet d'ondes commence à se contracter au cours de la propagation. Les figures (III. Q) et (III. R) représentent le paquet d'ondes à $t = 60$ fs et $t = 80$ fs. On peut noter que ce dernier a déjà amorcé sa "descente" dans le puits de potentiel sans s'être totalement contracté. Enfin, la figure (III. S) permet de comparer le paquet d'ondes quantiques à $t = 92$ fs aux trajectoires classiques dont la représentation a été prélevée dans la thèse de P. Halvick ³⁴.

La coordonnée R représentant dans l'arrangement des réactifs la distance C-NO, est définie de 0.0001 \AA à 7.2771 \AA , la coordonnée r représentant la distance NO, de 0.8 \AA à 2.149 \AA . Nous avons utilisé 384 points de grille espacés de 0.019 \AA suivant R, 72 points de grille espacés de 0.019 \AA suivant r et 141 points de quadrature de Legendre suivant θ . Le paquet d'ondes initial a été "préparé" de telle sorte que son énergie moyenne translationnelle soit 0.4 eV , que son centre soit à 4.2 \AA et qu'il se contracte à 2.11 \AA suivant la distance C-NO (tableau (III. VI)).

La norme du paquet d'ondes a varié de $0.11562 \cdot 10^{-4}$ après le changement de variables, ce qui montre que la perte d'information subséquente à cette opération est très faible (tableau (III. VIII)).

La coordonnée R représentant dans l'arrangement des produits la distance O-CN, est définie de 0.0001 \AA à 4.8451 \AA , la coordonnée r représentant la distance CN, de 0.8 \AA à 4.429 \AA . Nous avons utilisé 256 points de grille espacés de 0.019 \AA suivant R, 192 points de grille espacés de 0.019 \AA suivant r et également 141 points de quadrature de Legendre suivant θ (tableau (III. VII)). Le nombre quantique de rotation maximal (noté j_{\max}) est donc 140, ce qui correspond à une énergie de rotation de la molécule diatomique CN égale à $140 \times 141 \times 0.000227 \text{ eV}$.

La durée de propagation est de 62 fs dans la vallée des réactifs et de 1000 fs dans la vallée des produits (tableau (III. VIII)).

Pour effectuer l'analyse en termes de probabilités d'état à état, nous avons placé un potentiel optique à 4.0661 \AA suivant R et 3.441 \AA suivant r. L'analyse a été opérée pour 2 valeurs de R (2.9831 \AA et 3.9901 \AA) (tableau (III. VII)).

III-F-3 Les résultats

Les calculs pour la réaction $C + NO \rightarrow CN + O$, menés sur le CRAY J916 de l'université de Bordeaux et présentés dans ce mémoire ne sont que les prémices d'une "campagne d'étude" sur cette collision, et plus généralement sur les réactions indirectes. Les premiers résultats obtenus nous apportent donc des informations qui seront affinées ultérieurement.

La figure (III. T) représente la probabilité de réaction, qui est simplement la somme, sur j' et v' (rotation et vibration des produits CN), des probabilités d'état à état. On peut noter que dans la gamme d'énergie analysée (de 0.15 eV à 0.85 eV), la probabilité de réaction atteint un "maximum" autour de 0.5 eV, pour ensuite osciller jusqu'à 0.85 eV. A basse énergie (c'est à dire de 0.3 eV à 0.5 eV), la probabilité croît ostensiblement d'une faible valeur (typiquement 0.15) jusqu'à son maximum ($P \approx 0.45$).

Les figures (III. U) à (III. Z) représentent les probabilités d'état à état pour six valeurs de l'énergie totale (0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 et 0.8 eV), en fonction du nombre quantique de rotation j' de la molécule diatomique des produits (CN), et ce, pour différentes valeurs du nombre quantique v de vibration de cette dernière. On peut remarquer qu'à basse valeur de l'énergie (typiquement $E = 0.3$ eV pour laquelle la probabilité de réaction est faible, de l'ordre de 0.20, figure (III. U)), il est difficile de peupler les niveaux rotationnels pour j' supérieur à 40, et ce, quel que soit le niveau vibrationnel de la molécule. En revanche, dès que l'énergie totale augmente (par exemple pour $E = 0.4$ eV pour laquelle la probabilité de réaction est déjà de l'ordre de 0.37), il est possible de peupler des niveaux de rotation à "grand j' " (autour de $j' = 65$ pour $v = 0$ et $E = 0.4$ eV). De plus, le peuplement des premiers niveaux rotationnels ($J = 30$) pour les niveaux vibrationnels excités (par exemple $v = 6$ pour $E = 0.4$ eV) devient significatif. Ces observations sont confirmées pour les valeurs de l'énergie totale supérieures à 0.4 eV.

Les énergies rovibrationnelles de la molécule CN sont d'autant plus grandes que les nombres rotationnels et vibrationnels sont élevés. On comprend alors que pour peupler ces "hauts niveaux" rovibrationnels, l'énergie totale de la collision doit être suffisamment élevée, ce qui explique les observations précédentes.

Une analyse plus détaillée sera publiée ultérieurement.

Paramètres de grille

Grille en R

Grille en r

Grille en θ

$$R_{\min} = 0.0001 \text{ \AA}$$

$$r_{\min} = 0.9 \text{ \AA}$$

$$n_k = 81$$

$$R_{\max} = 6.3801 \text{ \AA}$$

$$r_{\max} = 2.16 \text{ \AA}$$

$$n_R = 320$$

$$n_r = 64$$

$$\Delta R = 0.02 \text{ \AA}$$

$$\Delta r = 0.02 \text{ \AA}$$

Paquet d'ondes initial

Centre du paquet: $R_0 = 4.18 \text{ \AA}$

Niveau vibrationnel: $v_0 = 0$

Région de contraction: $R_c = 2.11 \text{ \AA}$

Niveau rotationnel: $j_0 = 0$

Demi-largeur de la gaussienne: $s = 0.1449 \text{ \AA}$

Energie translationnelle du paquet: $E_0 = 0.4 \text{ eV}$

Tableau (III. VI): Paramètres de calculs pour l'arrangement des réactifs (C + NO)

Paramètres de grille

| <i>Grille en R</i> | <i>Grille en r</i> | <i>Grille en θ</i> |
|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| $R_{\min} = 0.0001 \text{ \AA}$ | $r_{\min} = 0.9 \text{ \AA}$ | $n_k = 81$ |
| $R_{\max} = 5.1001 \text{ \AA}$ | $r_{\max} = 4.72 \text{ \AA}$ | |
| $n_R = 256$ | $n_r = 192$ | |
| $\Delta R = 0.02 \text{ \AA}$ | $\Delta r = 0.02 \text{ \AA}$ | |

Paramètres du potentiel optique (PO)

| <i>Suivant R</i> | <i>Suivant r</i> |
|---|---|
| Absorption en : $R_{\text{opt}} = 4.2801 \text{ \AA}$ | Absorption en : $r_{\text{opt}} = 3.8 \text{ \AA}$ |
| Coefficient du PO: $A_1 = 5.329829 \text{ eV}$ | Coefficient du PO: $A_2 = 5.271260 \text{ eV}$ |
| Longueur optique suivant R: $L_{\text{opt}1} = 0.775643 \text{ \AA}$ | Longueur optique suivant r: $L_{\text{opt}2} = 1.080218 \text{ \AA}$ |

Analyse

| | | |
|---|--|--|
| $E_n R_{\infty}^{(1)} = 2.98 \text{ \AA}$ | Nombre de niveaux rotationnels analysés: 19 | Nombre de niveaux vibrationnels analysés: 9 |
| $E_n R_{\infty}^{(2)} = 3.98 \text{ \AA}$ | | |

Tableau (III. VII): Paramètres de calculs pour l'arrangement des produits (CN + O)

Coordonnées des réactifs

Norme à $t = 0$: $N(t = 0) = 0.99999999497$

Energie moyenne à $t = 0$: $\langle E \rangle(t = 0) = 0.52698253099 \text{ eV}$

Ecart à la norme à $t = t_c$: $N(t_c) - N(t = 0) = -0.13465 \cdot 10^{-11}$

Ecart à l'énergie moyenne à $t = t_c$: $\langle E \rangle(t_c) - \langle E \rangle(t = 0) = 0.18127 \cdot 10^{-13} \text{ eV}$

Changement de coordonnées

Ecart à la norme après changement

de coordonnées: $N_{\text{produit}}(t_c) - N_{\text{réactif}}(t_c) = 0.17754 \cdot 10^{-4}$

Coordonnées des produits

Ecart à la norme en fin de propagation: $N - N_{\text{produit}}(t_c) = 0.99997$

Ecart à l'énergie moyenne

en fin de propagation: $\langle E \rangle - \langle E \rangle_{\text{produit}}(t_c) = 0.52697 \text{ eV}$

Les paramètres

Coordonnées des réactifs

Nombre de pas de temps: $n_t = 62$

Valeur du pas de temps: $\Delta t = 1 \text{ fs}$

Dernier coefficient du développement

de Chebychev: $a_n = 0.48456 \cdot 10^{-18}$

Nombre de polynômes

de Chebychev: 54

Temps de contraction: $t_c = 69.244012 \text{ fs}$

Coordonnées des produits

$n_t = 500$

$\Delta t = 2 \text{ fs}$

$a_n = 0.27948 \cdot 10^{-17}$

Tableau (III. VIII): Les paramètres de propagation

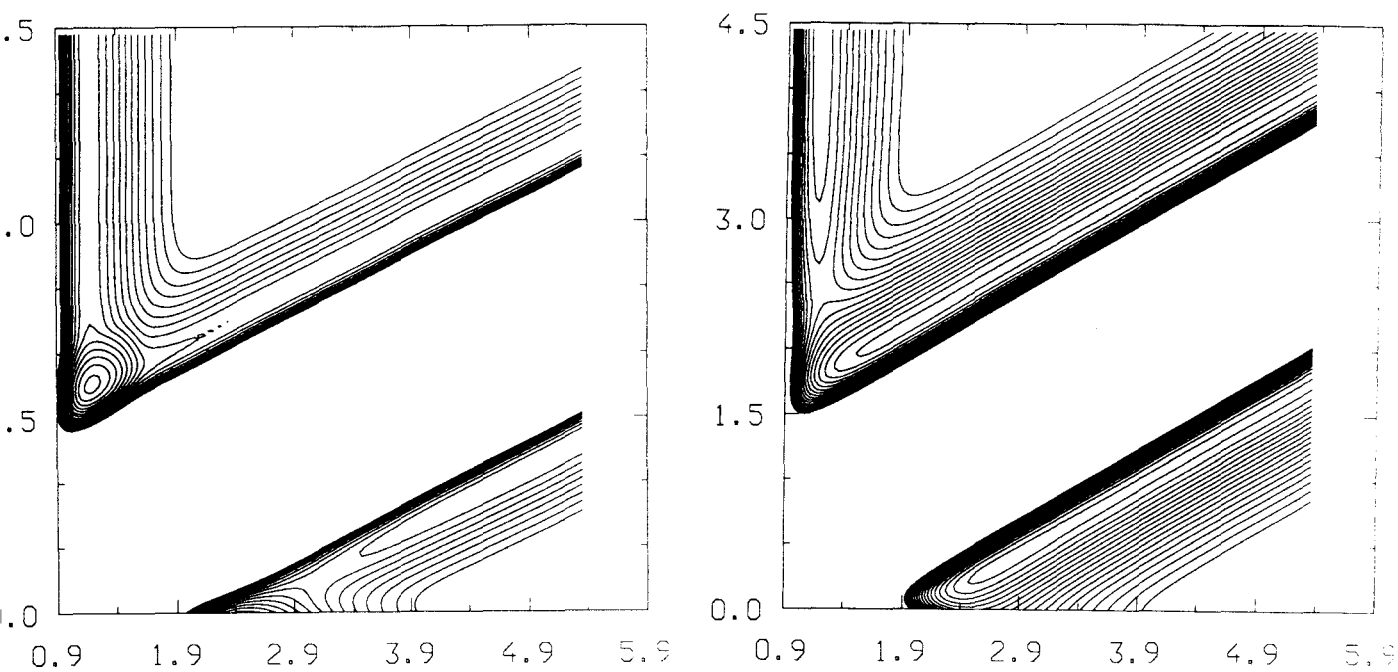


Figure (III. K): La surface de potentiel pour la réaction $C + NO$ en coordonnées de Jacobi des produits. En ordonnée est représentée la coordonnée R (distance $O-CN$ qui correspond à l'arrangement $CN + O$ à l'infini), en abscisse la coordonnée r (distance $N-O$ qui correspond à l'arrangement $C + NO$ à l'infini, pour les petits angles de Jacobi et à l'arrangement $N + CO$ à l'infini pour les grands angles de Jacobi). A gauche, la surface de potentiel pour un angle $\theta = 1.69$ degré, à droite la surface de potentiel pour $\theta = 178.31$ degrés. Les courbes de potentiel prennent les valeurs de -4.2 eV à 3.8 eV par pas de 0.4 eV.

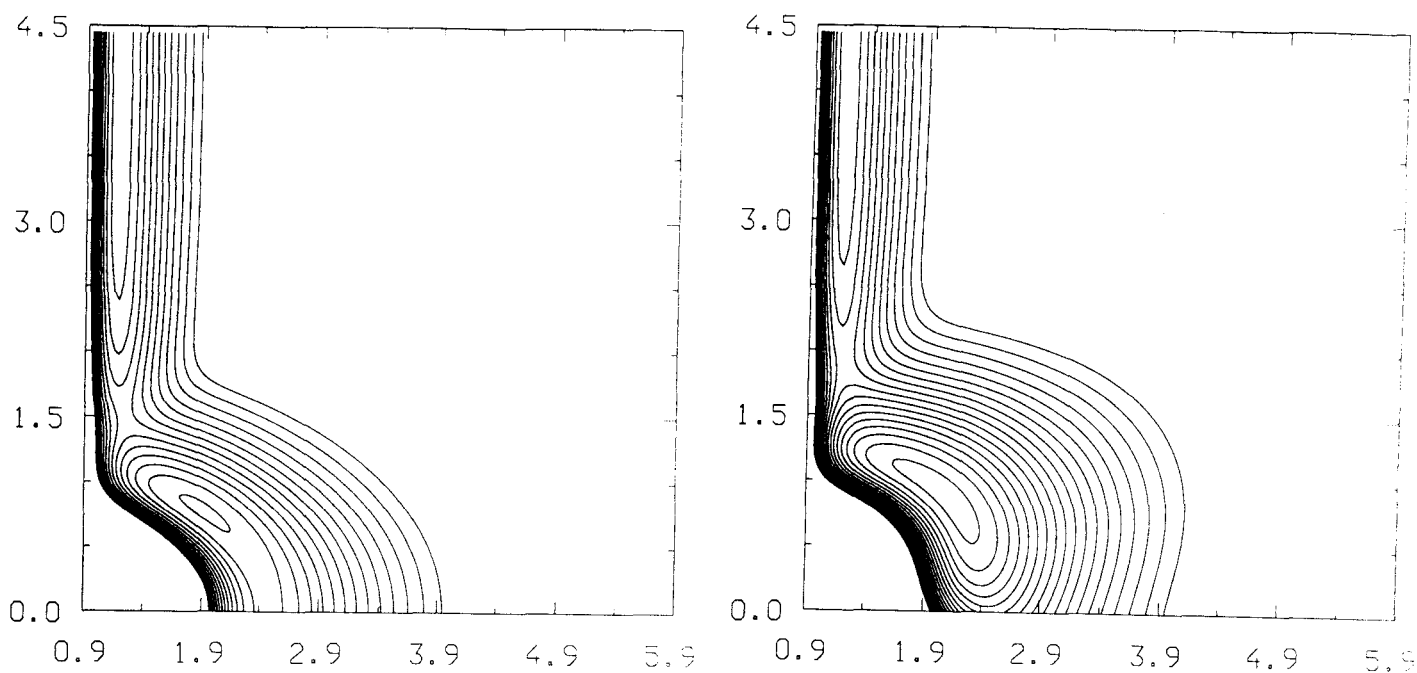


Figure (III. L): A gauche, la surface de potentiel en coordonnées des produits pour la réaction $C + NO$ pour $\theta = 90.0$ degrés; à droite pour $\theta = 112.08$ degrés. Les courbes de potentiel prennent les valeurs de -4.2 eV à 3.8 eV par pas de 0.4 eV.

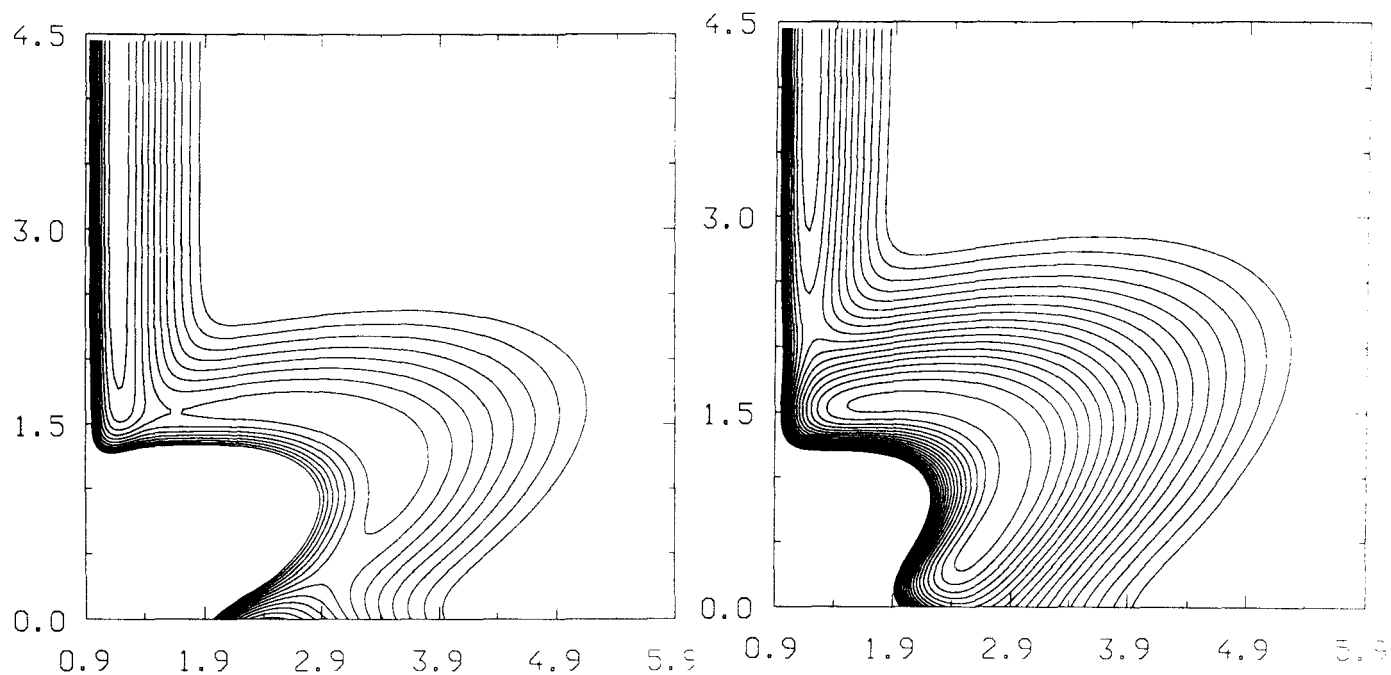


Figure (III. M): A gauche, la surface de potentiel en coordonnées des produits pour la réaction $C + NO$ pour $\theta = 45.83$ degrés; à droite pour $\theta = 134.17$ degrés. Les courbes de potentiel prennent les valeurs de -4.2 eV à 3.8 eV par pas de 0.4 eV.

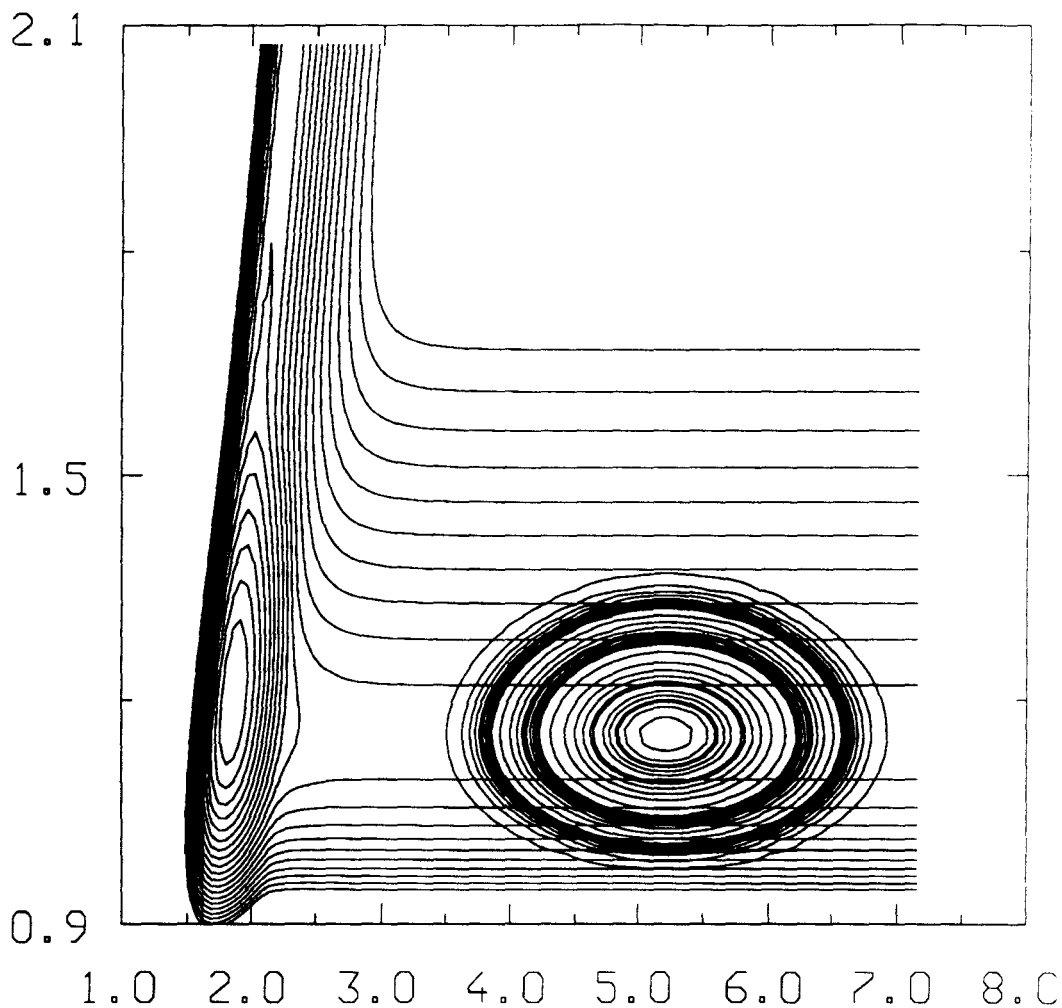


Figure (III. N): Le paquet d'ondes à $t = 0$, en coordonnées des réactifs pour $\theta = 1.69$ degré. En ordonnée est représentée la coordonnée r , en abscisse, la coordonnée R . Les courbes de potentiel prennent les valeurs de -4.2 eV à 3.8 eV par pas de 0.4 eV.

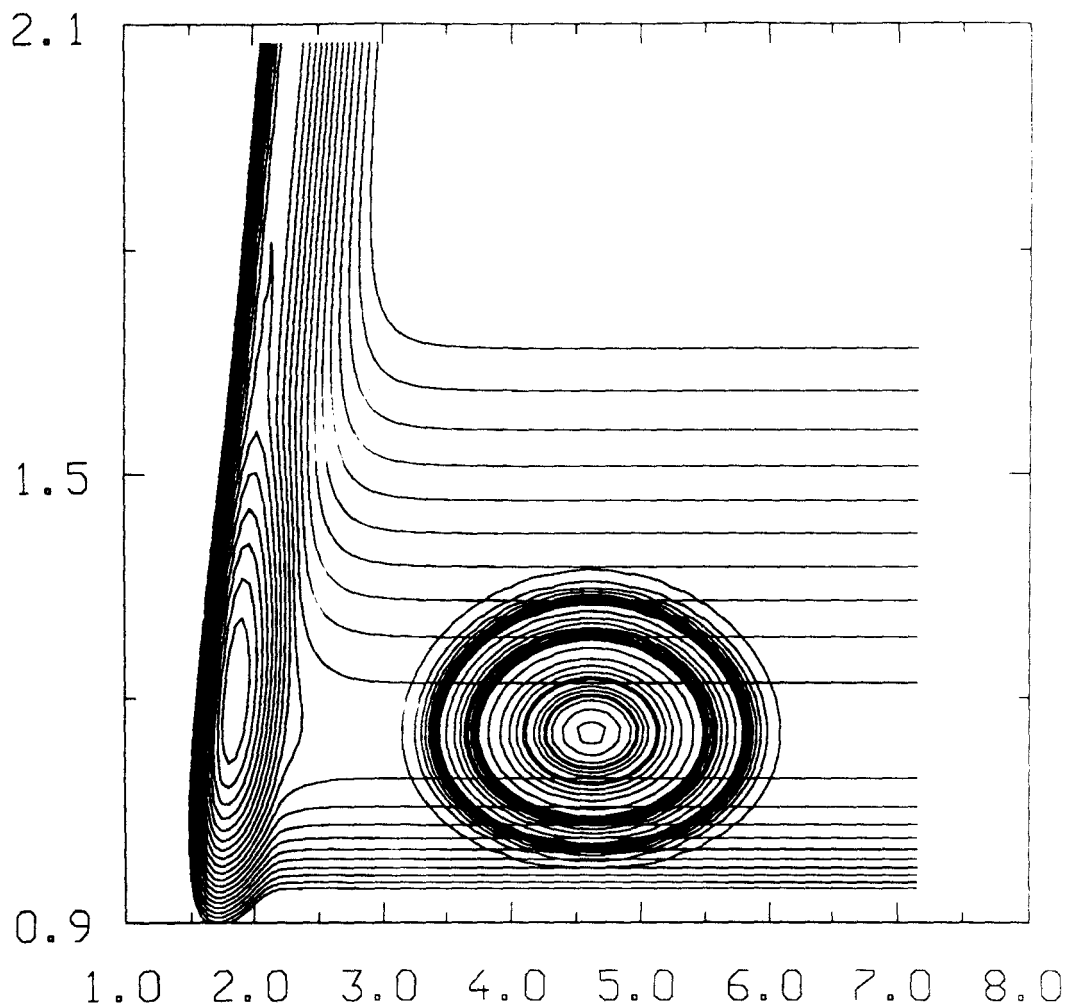


Figure (III. O): Le paquet d'ondes à $t = 20$ fs en coordonnées des réactifs pour $\theta = 1.69$ degré. En ordonnée est représentée la coordonnée r , en abscisse, la coordonnée R . Les courbes de potentiel prennent les valeurs de -4.2 eV à 3.8 eV par pas de 0.4 eV.

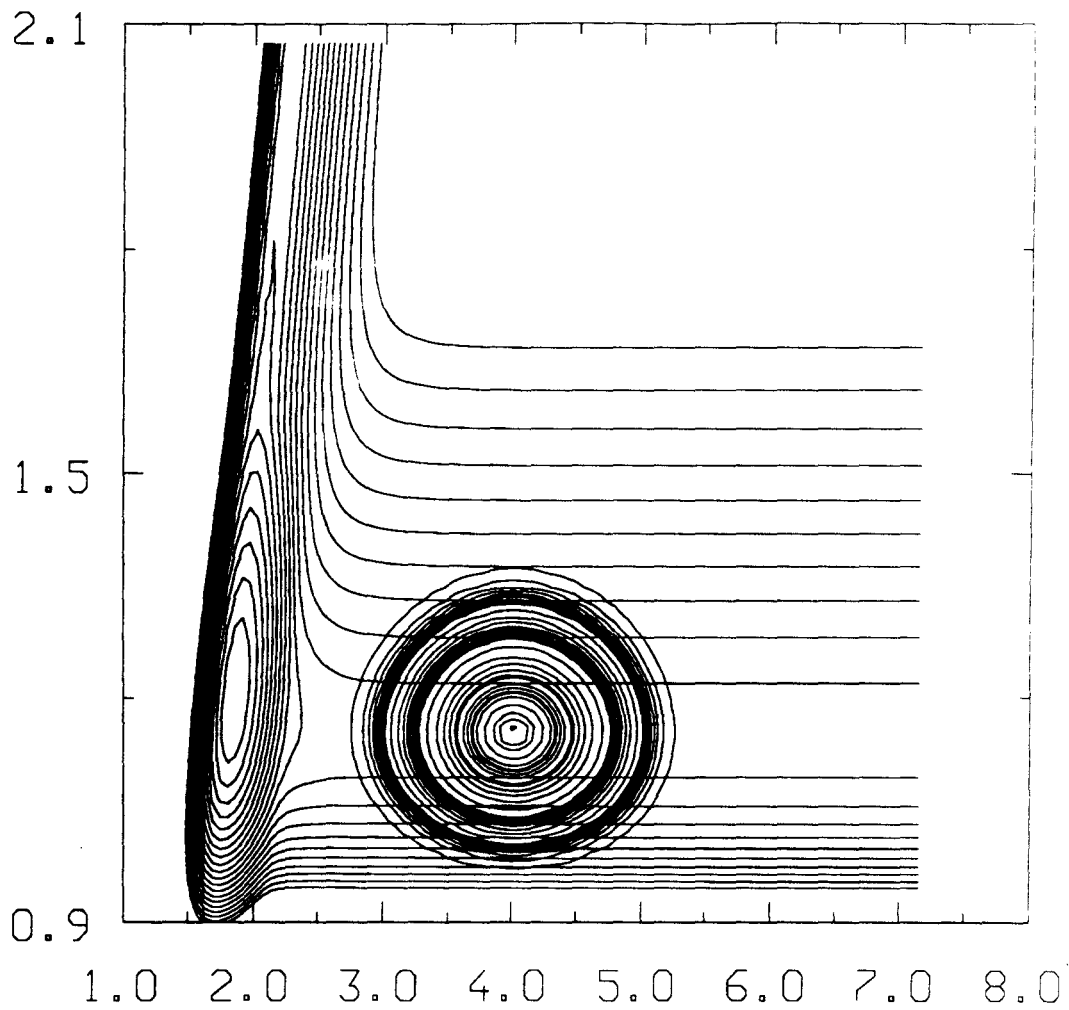


Figure (III. P): Le paquet d'ondes à $t = 40$ fs, en coordonnées des réactifs pour $\theta = 1.69$ degré. En ordonnée est représentée la coordonnée r , en abscisse, la coordonnée R . Les courbes de potentiel prennent les valeurs de -4.2 eV à 3.8 eV par pas de 0.4 eV.

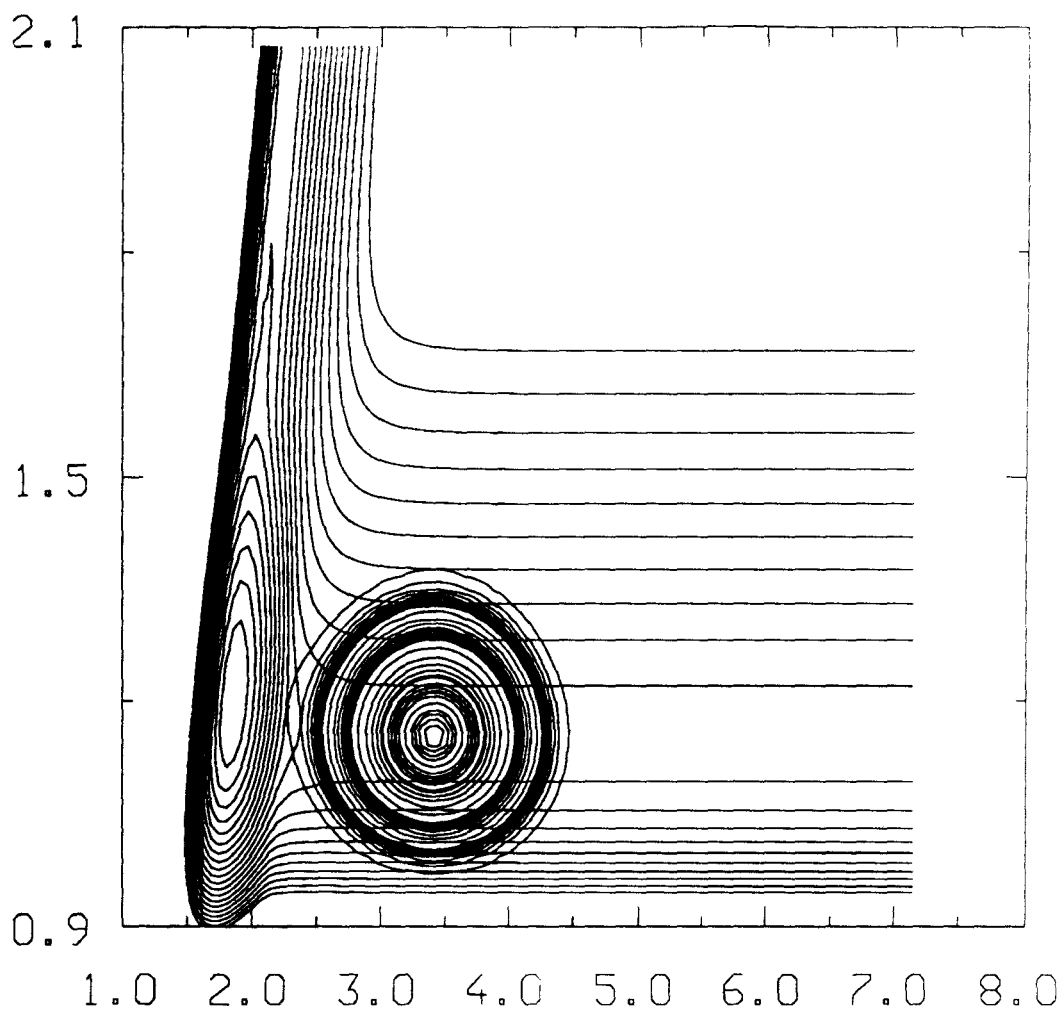


Figure (III. Q): Le paquet d'ondes à $t = 60$ fs, en coordonnées des réactifs pour $\theta = 1.69$ degré. En ordonnée est représentée la coordonnée r , en abscisse, la coordonnée R . Le paquet d'ondes s'est contracté et amorce sa descente dans le puits de potentiel. Les courbes de potentiel prennent les valeurs de -4.2 eV à 3.8 eV par pas de 0.4 eV.

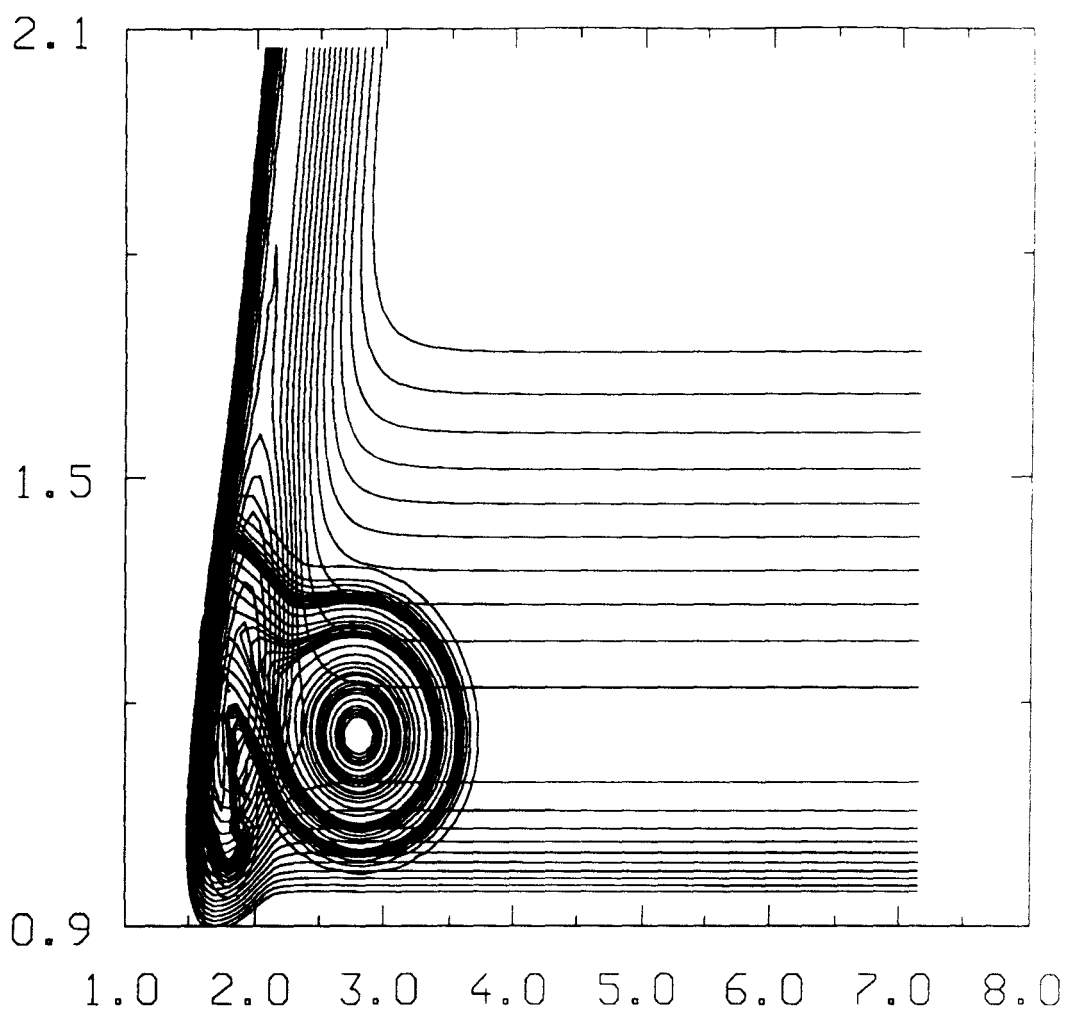


Figure (III. R): Le paquet d'ondes à $t = 80$ fs, en coordonnées des réactifs pour $\theta = 1.69$ degré. Une partie du paquet d'ondes se trouve localisée dans le puits, alors que l'autre partie se trouve encore dans la vallée des réactifs. En ordonnée est représentée la coordonnée r , en abscisse, la coordonnée R . Les courbes de potentiel prennent les valeurs de -4.2 eV à 3.8 eV par pas de 0.4 eV.

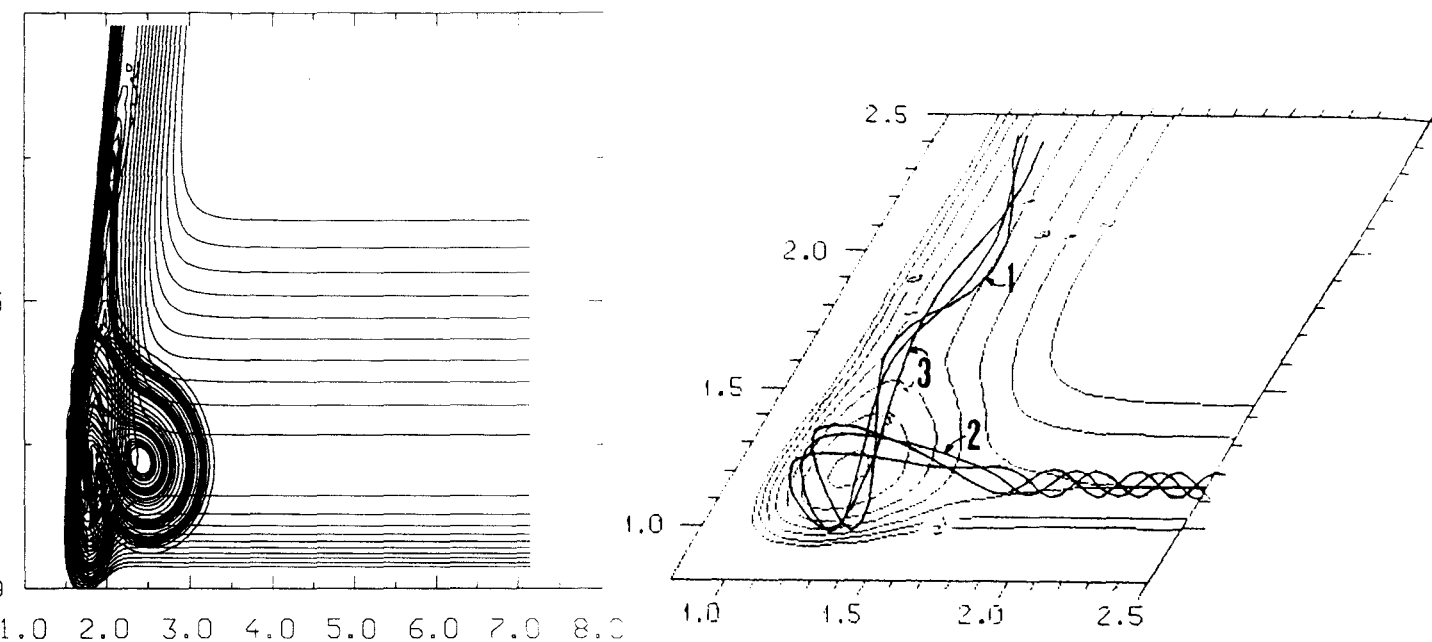


Figure (III. S): A gauche, le paquet d'ondes quantiques à $t = 92$ fs. A droite les trajectoires classiques pour la réaction $C + NO$. On peut remarquer que le paquet d'ondes "suit" les trajectoires prévues par la mécanique classique.

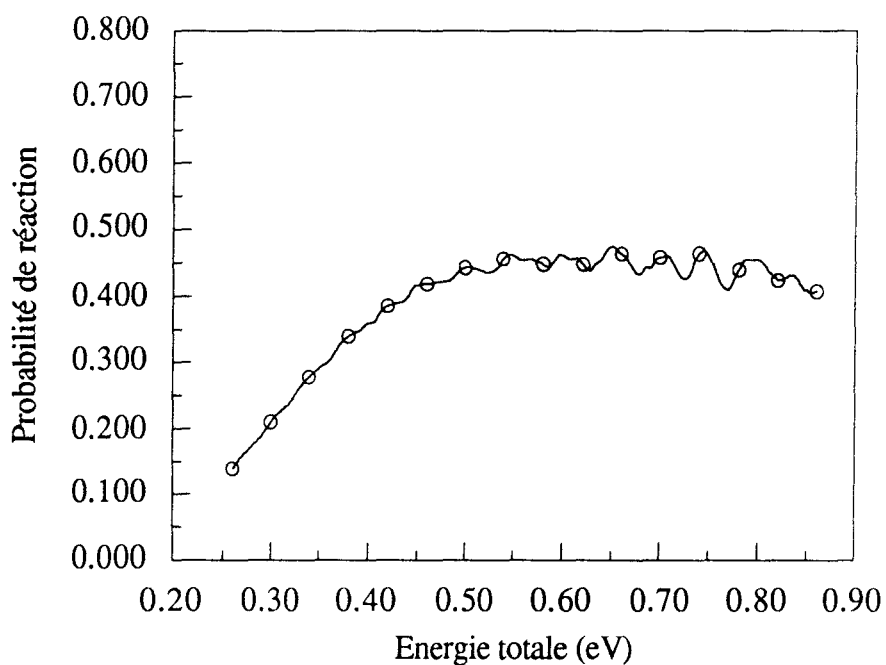
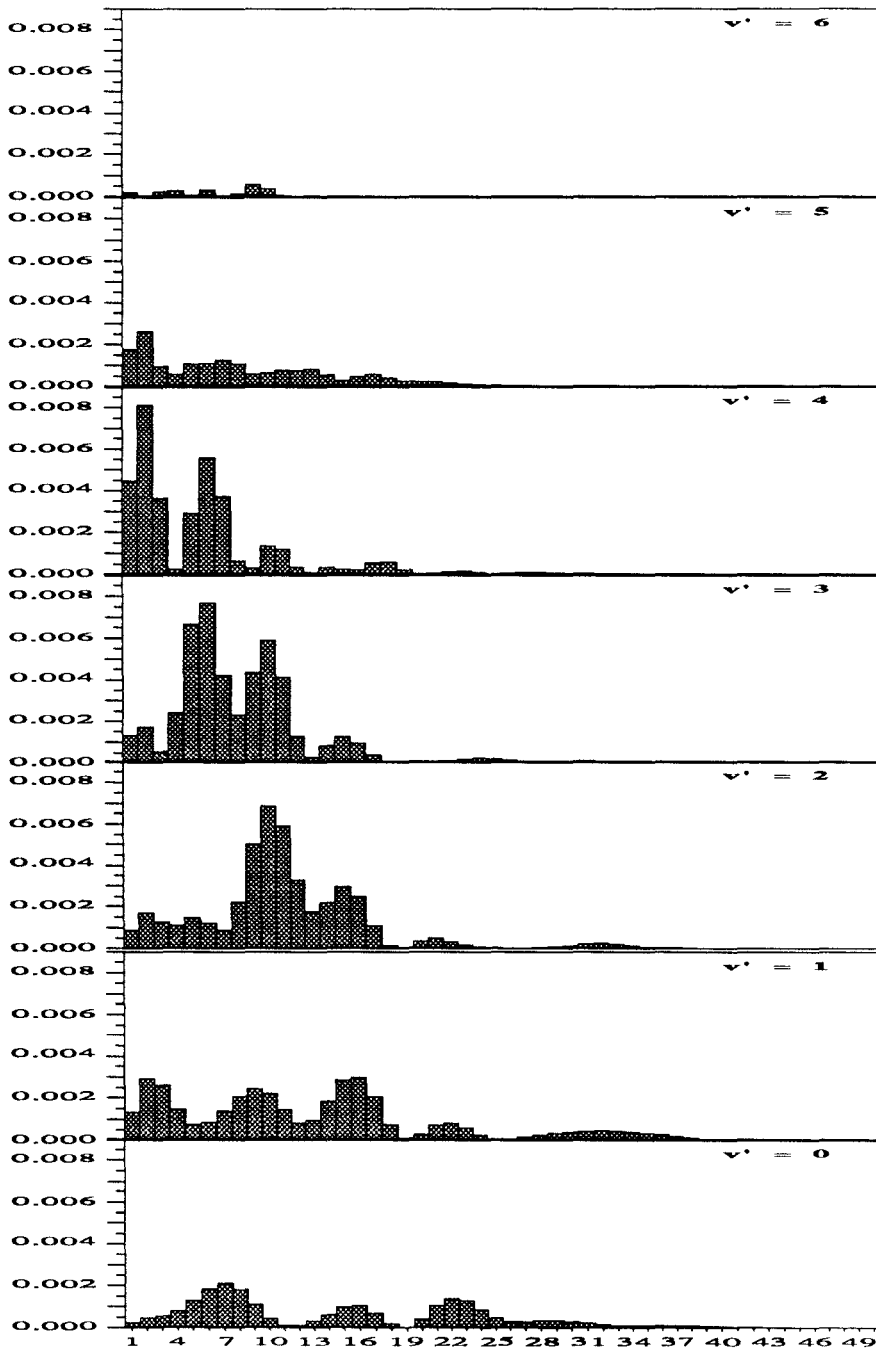


Figure (III. T): *Probabilité de réaction pour la collision $C + NO \rightarrow CN + O$ en fonction de l'énergie totale. La courbe en trait plein correspond à un temps de propagation de 1000 fs alors que les cercles correspondent à un temps de propagation de 800 fs.*



Nombre quantique de rotation j'

Figure (III. U): Probabilité d'état à état en fonction de j' , pour une énergie totale $E = 0.3$ eV, pour 7 niveaux vibrationnels de CN.

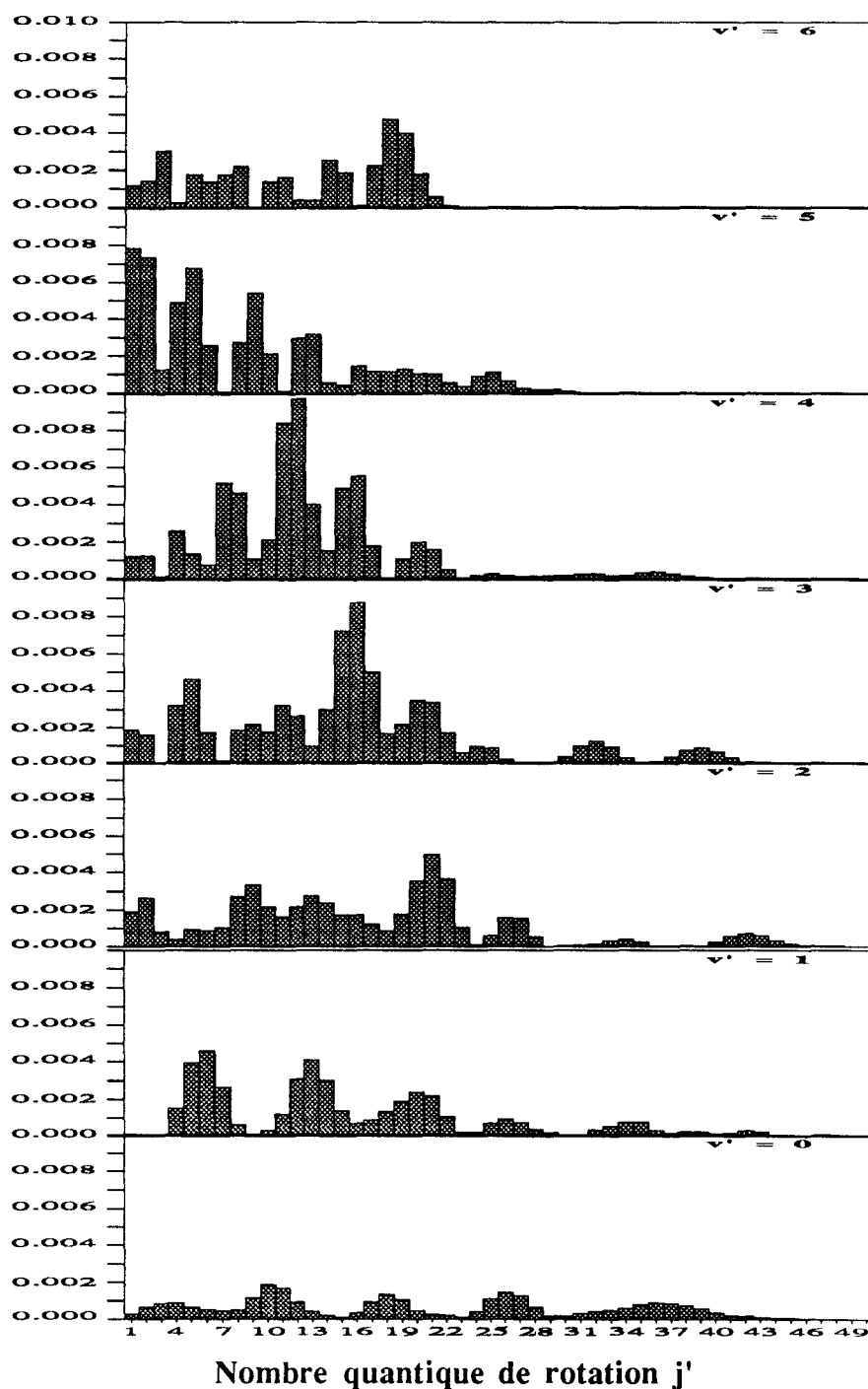


Figure (III. V): Probabilité d'état à état en fonction de j' , pour une énergie totale $E = 0.4 \text{ eV}$, pour 7 niveaux vibrationnels de CN.

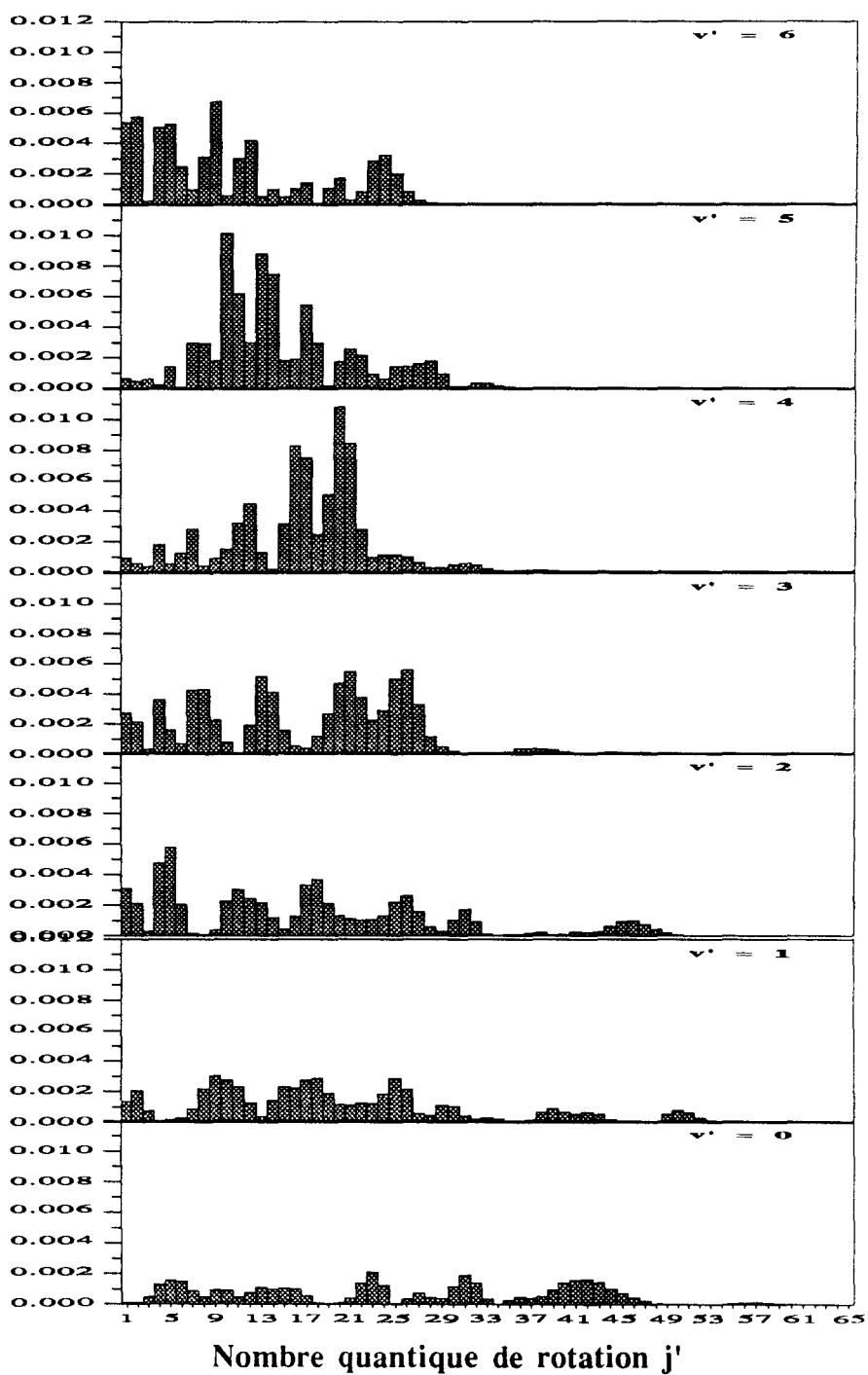


Figure (III. W): Probabilité d'état à état en fonction de j' , pour une énergie totale $E = 0.5$ eV, pour 7 niveaux vibrationnels de CN.

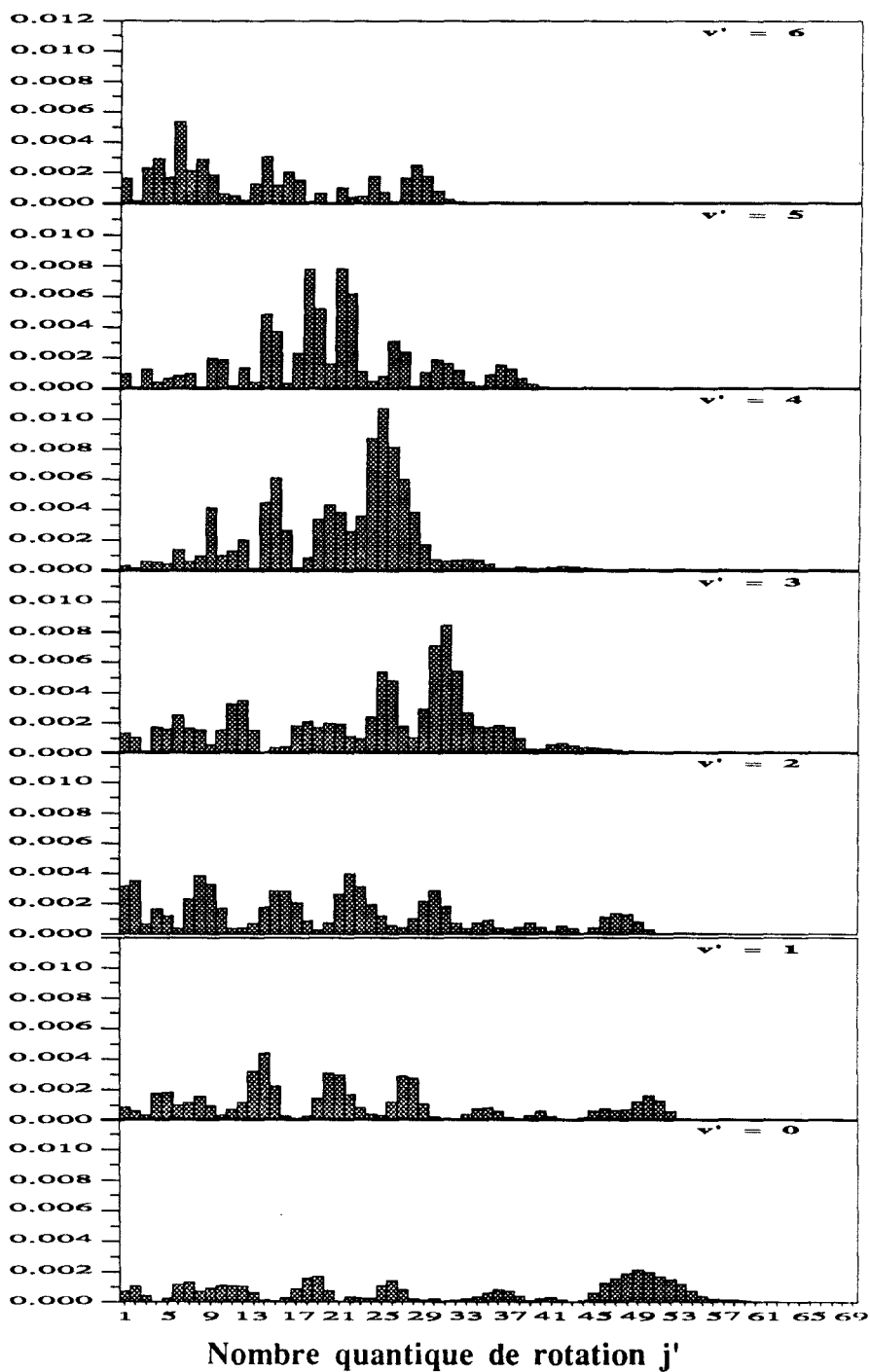
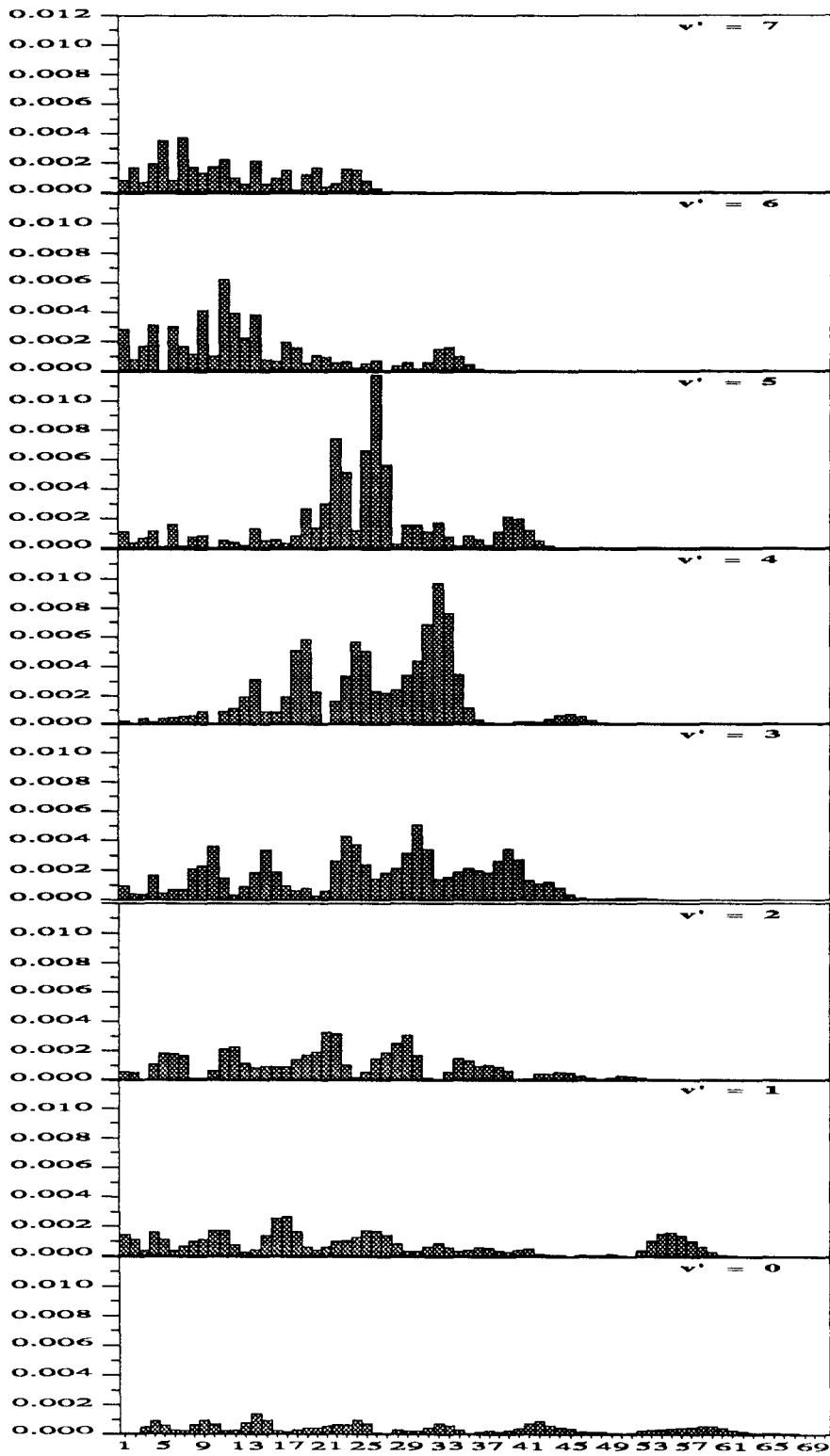
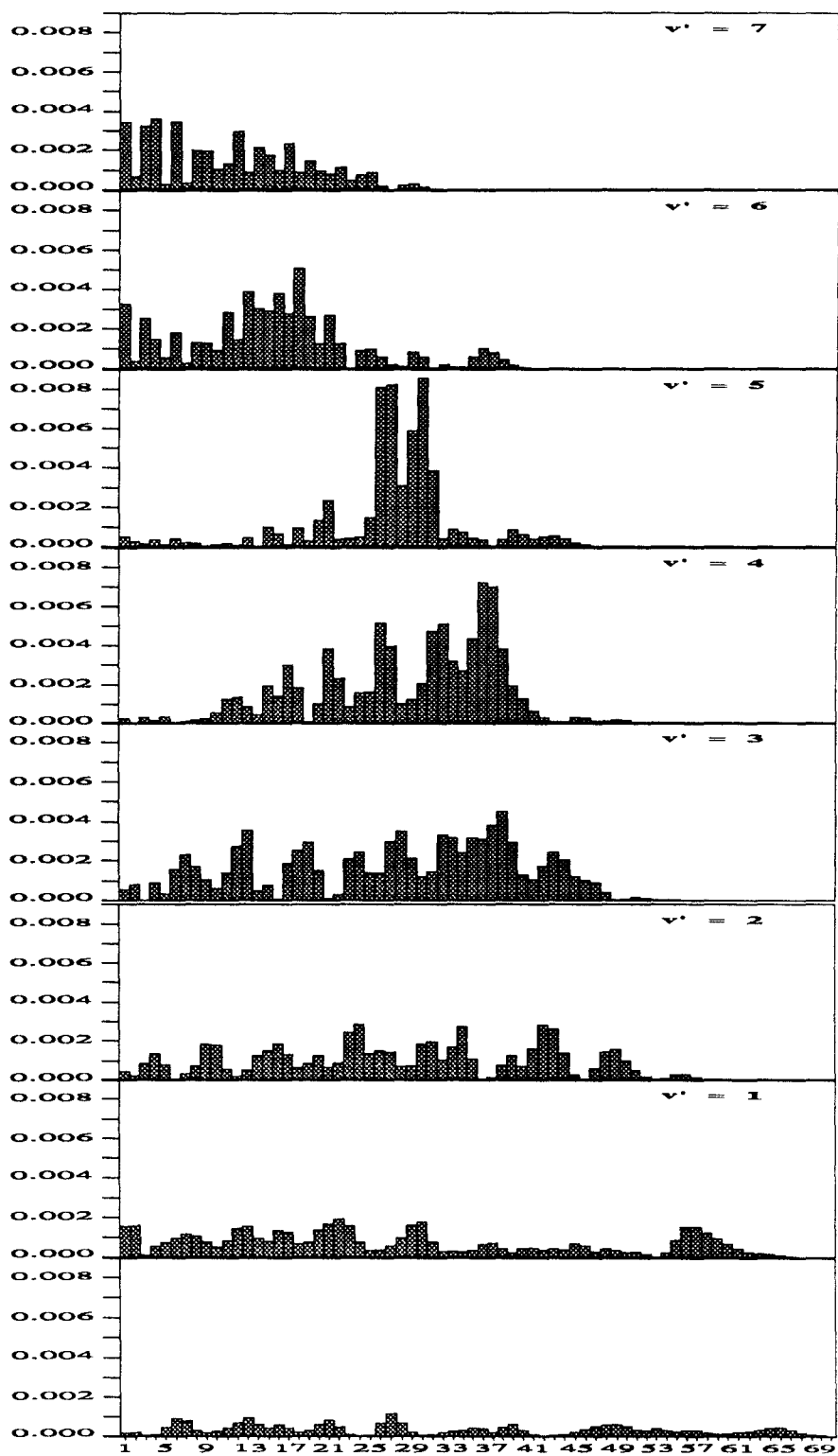


Figure (III. X): Probabilité d'état à état en fonction de j' , pour une énergie totale $E = 0.6$ eV, pour 7 niveaux vibrationnels de CN.



Nombre quantique de rotation j'

Figure (III. Y): Probabilité d'état à état en fonction de j' , pour une énergie totale $E = 0.7$ eV, pour 8 niveaux vibrationnels de CN.



Nombre quantique de rotation j'

Figure (III. Z): Probabilité d'état à état en fonction de j' , pour une énergie totale $E = 0.8$ eV, pour 8 niveaux vibrationnels de CN.

REFERENCES

Références du chapitre III

- 1 J. C. Polanyi, Proc. R. Soc.Can. Ser., C54 (1960) 25.
J. C. Polanyi, Trans. Faraday., 33 (1962) 279.
- 2 A. Marcelin, Am. Phys., 3, (1915) 158.
- 3 J. C. Polanyi. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26, 952 (1987).
- 4 M. Karpus, R. N. Porter et R. D. Sharma, J. Chem. Phys., 43, 3259 (1965).
G. L. Hemphill et J. M. White, J. Chem. Educ., 49, 12 (1972).
- 5 I. G. Gsizmadia, J. C. Polanyi, A. C. Roach, W. H. Wong, Can. J. Chem., 47, 4907 (1969)
- 6 J. T. Muckerman, J. Chem. Phys., 54, 1155 (1971) et 56, 2997 (1972)
- 7 R. T. Pack et G. A. Parker, J. Chem. Phys., 87, 3888 (1987).
- 8 F. T. Smith, J. Chem. Phys., 31, 1352 (1959).
- 9 F. Gögtas, G. G. Balint-kurti et A. R. Offer, J. Chem. Phys., 104, 7927 (1996).
- 10 A.R. Offer et G. G. Balint-kurti, J. Chem. Phys., 101,10416 (1994).
- 11 R. N. Zare, "*Angular Momentum*", Wiley (New York, 1988).
- 12 J. C. Light, I. P. Hamilton et J. V. Lill., J. Chem. Phys., 82, 1400 (1985).
- 13 J. V. Lill, G. A. Parker et J. C. Light, Chem. Phys. Lett., 89, 483 (1982).
- 14 Z. Bacic et J. C. Light, J. Chem. Phys., 85, 4594 (1986).
- 15 R. Kosloff. J. Phys. Chem.,92, 2087 (1988).
- 16 S. E. Choi et J. C. Light, J. Chem. Phys., 92, 2129 (1990).
- 17 S. E. Choi et J. C. Light, J. Chem. Phys., 97, 7031 (1992).
K. Yamashita, K. Morokuma et C. Leforestier, J. Chem. Phys., 99, 8848 (1993).

- 18 R. M. Whitnell et J. C. Light, *J. Chem. Phys.*, 89, 3674 (1988).
- 19 R. M. Whitnell et J. C. Light, *J. Chem. Phys.*, 90, 1774 (1989).
- 20 D. T. Colbert et W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, 96, 1982 (1992).
- 21 N. Lipkin, N. Moiseyev et C. Leforestier, *J. Chem. Phys.*, 98, 1988 (1993).
- 22 W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky et W. T. Vetterling, "*Numerical Recipes*", 2nd ed., 3rd printing (Cambridge University, Cambridge 1994)
- 23 G. C. Corey, J. W. Tromp and D. Lemoine, "*Numerical Grid Methods and Their Applications to Schrödinger's Equation*", vol. 412, NATO ASI Series, Cerjan (1992).
- 24 V. Szalay, *J. Chem. Phys.*, 99, 1978 (1993).
- 25 C. Cohen-Tanoudji, B. Diu et F. Laloë, "*Quantum Mechanics*", vol. 1 et 2, Hermann (Paris, 1977).
- 26 G. G. Balint-Kurti, R. N. Dixon et C. C. Marsten, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 11, 317 (1992).
- 27 H. Tal-Ezer et R. Kosloff, *J. Chem. Phys.*, 81, 3967 (1984).
- 28 R. H. Bisseling, R. Kosloff et D. Kosloff, *Comput. Phys. Com.*, 39, 313 (1986).
- 29 G. G. Balint-Kurti, R. N. Dixon et C. C. Marsten, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86, 1741 (1990).
- 30 A. Vibok et G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.*, 96, 8712 (1992).
- 31 B. Liu, *J. Chem. Phys.*, 58, 1925 (1973); P. Siegbahn et B. Liu, *J. Chem. Phys.*, 68, 2457 (1978); D. G. Truhlar et J. C. Horowitz, *J. Chem. Phys.*, 68, 2466 (1978); 71, 1514 (E) (1979); B. R. Johnson, *J. Chem. Phys.*, 74, 754 (1981).
- 32 J. Z. H. Zhang *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 88, 2492 (1988)
- 33 R. S. Judson *et al.*, *phys. Rev. A*, 42, 351 (1990)

- 34 P. Halvick. Thèse d'état, Université de Bordeaux 1 (1987)
P. Halvick, J. C. Rayez, M. T. Rayez, B. Duguay, Chem. Phys. 114 (1987), 375
- 35 B. Joachim et al., Chem. Phys. Lett., 234, 382 (1995)
- 36 M. Monnerville *et al.*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1993, 89, 1579
- 37 P. Halvick *et al.*, Chem. Phys, 114 (1987), 375
- 38 H. Eyring, M. polanyi. Z. Phys. Chem. B, 12, 4 (1931)
S. Sato, J. Chem. Phys. 23, 2465 (1989)
- 39 D. H. Zhang et J. Z. H. Zhang, J. Chem. Phys, 101, 3671 (1994)
J. Dai et J. Z. H. Zhang, J. Chem. Phys, 104, 3664 (1995)
- 40 D. Lemoine, J. Chem. Phys, 101, 10526 (1994)
- 41 Heller, J. Chem. Phys., 62, 1544 (1975)

Conclusion

Conclusion

Au cours de cette thèse, nous avons abordé deux problèmes physiques distincts.

Dans un premier temps, nous avons étudié la photodissociation de la molécule HBr par la méthode quantique dépendante du temps. Nous avons ainsi été amenés à calculer, par une approche *ab initio* les surfaces de potentiel électroniques pertinentes pour le problème de dynamique.

Enfin, après avoir développé une méthode quantique dépendante du temps pour étudier la dissociation de la molécule HBr, nous avons pu comparer les résultats obtenus aux résultats expérimentaux et à ceux émanant de calculs quantiques indépendants du temps et semi-classiques développés au laboratoire. Le bon accord, à la fois avec les résultats expérimentaux et théoriques, est tout à fait satisfaisant et laisse entrevoir des perspectives très motivantes. En effet, nous avons déjà eu l'occasion d'utiliser la méthode développée lors de l'étude de la photodissociation de HBr pour un problème lié à la physique des surfaces. En effet, une collaboration avec le Laboratoire de Photophysique Moléculaire d'Orsay a permis de démarrer l'étude de la photodésorption de molécules CO sur une surface de cuivre en régime non-thermique et sub-pico seconde.

Dans une seconde partie, nous nous sommes intéressés au problème des collisions réactives. Ce problème, à trois dimensions d'espace et à trois corps, nous a incités à mettre au point un programme, également basé sur la méthode quantique dépendante du temps. Dans le but de valider le code, nous avons effectué des tests sur la réaction connue $H + H_2$ et avons montré que les résultats obtenus concordent très bien avec ceux déjà disponibles dans la littérature. Ceci nous a permis de démarrer l'étude d'une réaction plus complexe, en l'occurrence, la réaction $C + NO$, pour laquelle nous avons présenté des résultats préliminaires.

Il reste donc à affiner cette étude avant d'entamer un travail plus général sur les collisions réactives indirectes en modifiant la topologie du puits de la surface $C + NO \rightarrow CN + O$. Ce projet est très ambitieux parce que la réaction met en jeu trois atomes différents, relativement lourds (12, 14 et 16 uma) et surtout, un puits intermédiaire de 4.2 eV de profondeur, ainsi qu'une exoénergéticité de 1.35 eV.

En outre, pour permettre la comparaison avec les résultats expérimentaux, il s'avérera utile, à terme, d'étendre le programme au cas où le moment cinétique total du système triatomique est différent de zéro, ce qui modifiera considérablement l'opérateur hamiltonien.

De plus, on peut également envisager l'étude d'autres collisions réactives, notamment

Conclusion

pour le système $C + CH \rightarrow C_2 + H$ ainsi que l'application du programme aux problèmes de la photodissociation et de la prédissociation de molécules à trois atomes.

Enfin, on peut aussi projeter d'utiliser le code pour des systèmes à quatre atomes en gelant certains degrés de liberté, dans le but de modéliser la dissociation des molécules dans des clusters d'Argon. Une première étape peut consister à étudier les systèmes $Ar + HCl$ et $Ar + HBr$. En effet, deux calculs théoriques sur le système $Ar + HCl$ ont déjà été menés, et débouchent sur des résultats différents. Par ailleurs, des résultats expérimentaux sur le système $Ar + HBr$ seront bientôt disponibles.

Pour conclure, on peut espérer que cet "outil" mis au point n'est qu'un embryon qui ne demande qu'à se développer...

ANNEXE A

Au chapitre I, les équations (I. 9) et (I. 10) ont été établies en supposant que l'on pouvait développer la fonction d'onde du système moléculaire sur une seule fonction d'onde électronique.

Examinons, maintenant le cas où l'on développe la fonction d'onde du système sur deux fonctions électroniques. L'équation (I. 6) devient:

$$\psi(r_i, R_A) = \chi_1^N(R_A) \phi_1^e(r_i, R_A) + \chi_2^N(R_A) \phi_2^e(r_i, R_A) \quad (\text{A. 1})$$

La base $\{\phi_j^e\}$ est la base adiabatique puisqu'elle diagonalise le Hamiltonien électronique H_e .

$$H_e \phi_j^e(r_i, R_A) = E_j(R_A) \phi_j^e(r_i, R_A) \quad j=1, 2 \quad (\text{A. 2})$$

D'autre part, le Hamiltonien du système s'écrit:

$$H = T_N + H_e \quad (\text{A. 3})$$

où T_N est l'opérateur énergie cinétique nucléaire qui décrit le mouvement des noyaux.

On montre que l'on peut écrire l'équation de Schrödinger $H\psi = E\psi$, dans la base adiabatique $\{\phi_j^e\}$ sous la forme:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1^N \\ \chi_2^N \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \chi_1^N \\ \chi_2^N \end{pmatrix} \quad (\text{A. 4})$$

Avec:

$$H_{jj} = T_N + E_j(R_A) + \langle \phi_j^e | T_N | \phi_j^e \rangle \quad j=1, 2 \quad (\text{A. 5})$$

$$H_{12} = - \langle \phi_1^e | \sum_{\alpha=1, 2} \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha | \phi_2^e \rangle \nabla_\alpha - \langle \phi_1^e | T_N | \phi_2^e \rangle \quad (\text{A. 6})$$

où ∇_α est l'opérateur Nabla relatif aux coordonnées du noyau α , M_α est la masse du noyau α . Le terme $\langle \phi_1^e | \nabla_\alpha | \phi_2^e \rangle$ est une correction non adiabatique que l'on peut exprimer comme suit.

En effet, lorsqu'on différencie l'équation (A. 2) pour $j = 1$, on obtient:

$$(\nabla_{\alpha} H_e) | \phi_1^e \rangle + H_e | \nabla_{\alpha} \phi_1^e \rangle = (\nabla_{\alpha} E_1) | \phi_1^e \rangle + E_1 | \nabla_{\alpha} \phi_1^e \rangle$$

Puis, en intégrant sur les coordonnées électroniques:

$$\langle \phi_2^e | \nabla_{\alpha} H_e | \phi_1^e \rangle + E_2 \langle \phi_2^e | \nabla_{\alpha} | \phi_1^e \rangle = E_1 \langle \phi_2^e | \nabla_{\alpha} | \phi_1^e \rangle$$

Soit:

$$\langle \phi_2^e | \nabla_{\alpha} | \phi_1^e \rangle = \frac{\langle \phi_2^e | \nabla_{\alpha} H_e | \phi_1^e \rangle}{E_1 - E_2} \quad (\text{A. 7})$$

Le terme $\langle \phi_2^e | \nabla_{\alpha} | \phi_1^e \rangle$ peut ainsi être négligé si les niveaux électroniques sont bien séparés, c'est à dire si $|E_1 - E_2|$ est suffisamment grand. Dans ce cas, et en considérant l'approximation adiabatique où l'on néglige les termes $\langle \phi_j^e | T_N | \phi_j^e \rangle$, le Hamiltonien dans la base adiabatique $\{ \phi_j^e \}$ s'écrit:

$$H = \begin{pmatrix} T_N + E_1(R_A) & 0 \\ 0 & T_N + E_2(R_A) \end{pmatrix} \quad (\text{A. 8})$$

Notons que cette expression, du point de vue de la chimie quantique, est celle du Hamiltonien du système moléculaire dans la base adiabatique $\{ \phi_j^e \}$. Le terme de "base adiabatique" est dû au fait que la base $\{ \phi_j^e \}$ diagonalise les interactions électrostatiques.

Lorsqu'on traite le problème de dynamique moléculaire, on tient compte de l'interaction spin orbite qui couple les surfaces d'énergie électronique E_1 et E_2 . L'expression du Hamiltonien du système dans la base $\{ \phi_j^e \}$ devient:

$$H = \begin{pmatrix} T_N & 0 \\ 0 & T_N \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} E_1(R_A) & H_{12}^{so}(R_A) \\ H_{21}^{so}(R_A) & E_2(R_A) \end{pmatrix} \quad (\text{A. 9})$$

La base $\{ \varphi_j^{so} \}$ qui diagonalise le second terme de l'expression (B. 9) peut ainsi être considéré comme "plus adiabatique" que la base $\{ \phi_j^e \}$. Du point de vue de la dynamique moléculaire, on parle donc de base diabatique pour la base $\{ \phi_j^e \}$ et de base adiabatique pour la base $\{ \varphi_j^{so} \}$ ou encore de base adiabatique pour la base $\{ \phi_j^e \}$ et de base "totalement adiabatique" pour la base $\{ \varphi_j^{so} \}$.

ANNEXE B

Les états e et f

En plus des opérations de symétrie liées à la géométrie de la molécule, dont le groupe de symétrie est $C_{\infty v}$ pour une molécule diatomique hétéropolaire et $D_{\infty h}$ pour une molécule diatomique homopolaire, il existe une opération de symétrie beaucoup plus générale: l'opération d'inversion par rapport au centre du référentiel de laboratoire. Lors de cette opération, l'énergie cinétique, l'énergie potentielle électrostatique et les termes d'énergie liés au spin restent inchangés. Ainsi, le Hamiltonien de la molécule est invariant par l'opération d'inversion.

On peut montrer que l'opération d'inversion dans le système du laboratoire est équivalente à l'une des opérations de symétrie du groupe ponctuel de la molécule: l'opération $\sigma_v(xz)$ définie dans le système lié à la molécule $\{Cxyz\}$.

Ainsi, les états propres de la molécule sont soit pairs, soit impairs:

$$\begin{aligned}\sigma_v |\psi\rangle &= |\psi\rangle && \text{état pair} \\ \sigma_v |\psi\rangle &= -|\psi\rangle && \text{état impair}\end{aligned}$$

Les états e et f définissent une parité "à rotation exclue". Les états e ont même parité que le nombre quantique de moment cinétique total J (dans le cas de valeurs entières de J) ou $J - \frac{1}{2}$ (dans le cas de valeurs demi-entières de J). Les états f ont la parité inverse de J ou $J - \frac{1}{2}$.

Ainsi:

$$\begin{aligned}\sigma_v |\psi\rangle &= (-1)^{J \text{ (ou } J - \frac{1}{2})} |\psi\rangle && \text{est un état e} \\ \sigma_v |\psi\rangle &= -(-1)^{J \text{ (ou } J - \frac{1}{2})} |\psi\rangle && \text{est un état f}\end{aligned}$$

On peut résumer ces résultats dans le tableau suivant:

| Parité de J ou $J - \frac{1}{2}$ | parité totale | parité à rotation exclue |
|----------------------------------|---------------|--------------------------|
| pair | + | e |
| | - | f |
| impair | - | e |
| | + | f |

Les cas de Hund

Hund a examiné pour une molécule diatomique, les cas limites qui correspondent à certains couplages plus importants que d'autres.

Nous rappelons les couplages correspondant respectivement au cas (a) et au cas (c) de Hund.

Cas (a)

L'énergie électrostatique est dominante devant l'énergie spin orbite puis l'énergie rotationnelle. Ce cas correspond aux molécules d'architecture légère.

Les "bons nombres quantiques" sont:

Λ , projection du moment cinétique orbital électronique \vec{L} sur l'axe internucléaire Cz,
 Σ , projection du spin électronique \vec{S} sur Cz,
 S , nombre quantique de spin électronique,
 $\Omega = \Lambda + \Sigma$, projection du moment cinétique total \vec{J} sur l'axe Cz
 M , projection du moment cinétique total \vec{J} sur l'axe OZ du laboratoire.

Ainsi, un état électronique sera noté dans le cas (a) de Hund, par le ket $|\Lambda\Sigma\rangle$.

Cas (c)

C'est le cas pour lequel l'énergie spin orbite est dominante sur les termes électrostatique et rotationnel. Les couplages sont de type $\omega-\omega$. Les "bons nombres quantiques" sont Ω , J et M.

Un état électronique sera noté, dans le cas (c) de Hund par le ket $|\Omega\rangle$.

Expression des états e et f en notation du cas (a) de Hund

Lorsqu'on adopte la convention de phase de Condon et Shortley, à savoir:

$$\sigma_v |J, \Omega\rangle = (-1)^{J-\Omega} |J, -\Omega\rangle$$

$$\sigma_v |\Lambda, S, \Sigma\rangle = (-1)^{\Lambda+S-\Sigma} |-\Lambda, S, -\Sigma\rangle,$$

les états e et f s'expriment de la manière suivante.

$$|2S+1\Lambda_{\Omega}^{+}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\Lambda, S, \Sigma, \Omega, J, M\rangle + \varepsilon |-\Lambda, S, -\Sigma, -\Omega, J, M\rangle]$$

S pair

e = 1 état e

e = -1 état f

S impair

e = 1 état f

e = -1 état e

Cas particulier: $\Lambda = \Sigma = 0$

Si S est pair:

$|2S+1\Sigma_0^{+}\rangle = |0^{+}, S, 0\rangle$ est un état e

$|2S+1\Sigma_0^{-}\rangle = |0^{-}, S, 0\rangle$ est un état f

Si S est impair

$|2S+1\Sigma_0^{+}\rangle = |0^{+}, S, 0\rangle$ est un état f

$|2S+1\Sigma_0^{-}\rangle = |0^{-}, S, 0\rangle$ est un état e

ANNEXE C

LES PROPAGATEURS

Approximation de Feit et Fleck

Feit et Fleck (voir chapitre 2) ont introduit une forme approchée de l'opérateur évolution dans laquelle l'opérateur énergie potentielle peut être découpé en deux demi opérateurs. Cette forme (ci dessous exprimée en unités atomiques) est appelée "**Split Operator Technique**" ou SOT.

$$U(\Delta t) \approx e^{-i \frac{V}{2} \Delta t} e^{-i \frac{p^2}{2\mu} \Delta t} e^{-i \frac{V}{2} \Delta t} \quad (\text{C. 1})$$

On montre que (ref) ce schéma est numériquement stable. Il est cependant recommandé d'utiliser un pas de temps Δt tel que:

$$\Delta t \leq \frac{\pi}{3 V_{\max}} \quad (\text{C. 2})$$

où V_{\max} est la valeur maximale du potentiel pour le problème étudié. En effet, l'erreur la plus grande à laquelle la méthode conduit apparait dans les régions de grandes valeurs de potentiel.

L'opérateur de Chebychev

L'approximation de Chebychev consiste à développer l'opérateur évolution en série de polynômes de Chebychev. Cette approximation est très intéressante dans la mesure où il est démontré (voir référence 27 du chapitre 3) qu'elle conduit à une erreur minimale.

Dans le système d'unités atomiques ($\hbar = 1$), l'opérateur évolution pour un pas de temps dt s'écrit:

$$U(dt) = \exp (-i H dt) \quad (\text{C. 3})$$

$$H = \frac{p^2}{2\mu} + V \quad (\text{C. 4})$$

On montre que:

$$U(dt) \approx \sum_{n=0}^N a_n T_n(X) \quad (C. 5)$$

$$a_n = c_n e^{-i(R+G)} i^n J_n(R), \quad c_n = \begin{cases} c_0 = 1 \\ c_{n>0} = 2 \end{cases} \quad (C. 6)$$

J_n est la fonction de Bessel d'ordre n , T_n est le polynôme de Chebychev d'ordre n , de première espèce tel que:

$$\begin{aligned} T_0(x) &= 1 \\ T_1(x) &= x \\ T_{n+1}(x) &= 2x T_n(x) - T_{n-1}(x). \end{aligned}$$

$$X = -\frac{1}{R} [H dt - (R + G) 1] \quad (C. 7)$$

$$R = \frac{dt}{2} (E_{\max} - E_{\min}) \quad (C. 8)$$

$$G = dt E_{\min} \quad (C.9)$$

E_{\max} et E_{\min} sont respectivement les valeurs maximale et minimale de l'énergie sur la grille.

ANNEXE D

La méthode FGH (Fourier Grid Hamiltonian) repose sur une DVR basée sur les fonctions propres de l'opérateur 'énergie cinétique translationnelle', c'est à dire sur des "ondes planes".

Cette méthode consiste à construire le hamiltonien dans la représentation grille DVR. Dans la DVR, la partie "énergie potentielle" étant diagonale, il reste à évaluer l'expression de l'énergie cinétique dans cette représentation.

L'opérateur radial $T_k = -\frac{\hbar^2 k^2}{2v} \frac{d^2}{dr^2}$ est local dans la représentation des moments $|k\rangle$:

$$\langle k' | T_k | k \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2v} \delta(k - k') \quad (D. 1)$$

Rappelons de plus, les relations d'orthonormalisation et de fermeture:

$$\langle k' | k \rangle = \delta(k - k') \quad (D. 2)$$

$$I_k = \int |k\rangle \langle k| dk \quad (D. 3)$$

Par ailleurs, le hamiltonien (III. 59) peut se réécrire:

$$\hat{h} = T_k + T_j + v(r) \quad (D. 4)$$

avec:

$$T_j = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2vr^2} \quad (D. 5)$$

Le hamiltonien dans la représentation grille est donné par:

$$\langle r' | \hat{h} | r \rangle = \langle r' | T_k | r \rangle + \langle r' | T_j | r \rangle + \langle r' | v(r) | r \rangle \quad (D. 6)$$

$$\langle r' | \hat{h} | r \rangle = \langle r' | I_k | T_k | I_k | r \rangle + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2vr^2} \delta(r - r') + v(r) \delta(r - r') \quad (D. 7)$$

Puisque $\langle r | k \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\Pi}} \exp(i k r)$ et compte tenu des relations (D. 1), (D. 2) et (D. 3), la relation ci-dessus se réécrit:

$$\langle r' | \hat{h} | r \rangle = \frac{1}{2\Pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hbar^2 k^2}{2v} \exp[ik(r-r')] dk + \left[\frac{\hbar^2 j(j+1)}{2vr^2} + v(r) \right] \delta(r-r') \quad (D. 8)$$

La discrétisation de la variable de position r est effectuée selon un schéma de Fourier, ce qui signifie que les points de grille sont régulièrement espacés. De manière analogue aux équations (III. 49) et (III. 50), on écrit:

$$r_n = r_{\min} + (n-1)\Delta r, \quad n = 1, \dots, N$$

De même, les variables d'impulsion k se discrétisent de la manière suivante:

$$k_q = q\Delta k, \quad q = -\frac{N}{2}, \dots, \frac{N}{2} - 1$$

$$\Delta k = \frac{2\Pi}{N\Delta r}$$

On définit la longueur de la grille, L , par: $L = N\Delta r - r_{\min}$.

Réécrivons, maintenant les relations ci-dessus sous forme discrète.

Les relations d'orthonormalisation (D. 2) et (D. 3):

$$\Delta k \langle k_i | k_j \rangle = \delta_{ij}$$

$$I_k = \sum_{j=1}^N |k_j\rangle \Delta k \langle k_j|$$

Pour un nombre pair de points de grille ($N = 2p$), la relation (D. 8) se réécrit, en représentation grille:

$$\hat{h}_{nm}^{FGH} = \langle r_n | \hat{h} | r_m \rangle = \frac{1}{\Delta r} \left\{ \sum_{l=-p+1}^p \left(\frac{\exp[i 2\Pi l(n-m)/N]}{N} \frac{\hbar^2}{2v} (l\Delta k)^2 \right) + \left(\frac{\hbar^2 j(j+1)}{2vr_n} + v(r_n) \right) \delta_{nm} \right\}$$

Dans la relation ci-dessus, la sommation peut être effectuée de manière analytique (voir référence 26 du chapitre 3):

$$\hat{h}_{nm}^{FGH} = \frac{1}{\Delta r} \left\{ \frac{\hbar^2}{4vL^2} \left[\frac{N^2 + 2}{6} \right] + \left[\frac{\hbar^2 j(j+1)}{2vr_n} + v(r_n) \right] \delta_{nm} \right\} \quad \text{si } n = m$$

$$\hat{h}_{nm}^{FGH} = \frac{1}{\Delta r} \left\{ \frac{(-1)^{n-m}}{\nu} \left[\frac{h}{2L \sin(\Pi(n-m)/N)} \right] \right\} \quad \text{si } n \neq m$$

Ainsi, pour chaque valeur du nombre quantique de rotation j , les fonctions propres de la matrice \hat{h}_{nm}^{FGH} ci-dessus, sont les fonctions vibrationnelles escomptées.

