

**Simulation *ab initio* des propriétés optiques des matériaux  
photoluminescents et apports méthodologiques dans le  
cadre d'une approche locale de cluster environné.**

**Florent Real**

25 avril 2006



# Table des matières

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Quelques propriétés expérimentales et motivations</b>   | <b>6</b>  |
| <b>Introduction</b>  | <b>9</b>  |
| <b>Bibliographie</b>   | <b>11</b> |
| <b>I Méthodes <i>ab initio</i>, relativité, théorie de la séparabilité et cluster environné .</b>                    | <b>13</b> |
| <b>Introduction</b>  | <b>15</b> |
| <b>I.1 Méthodes <i>ab initio</i> appliquées au cluster environné :</b>   | <b>17</b> |
| I.1.1 L'hamiltonien moléculaire non relativiste dans l'approximation de Born-Oppenheimer<br>: . . . . .              | 18        |
| I.1.2 La méthode Hartree-Fock . . . . .  | 19        |
| I.1.3 L'interaction de configurations (IC) : . . . . .   | 21        |
| I.1.4 La repolarisation: un problème crucial. . . . .  | 24        |
| I.1.5 Définition de la corrélation atomique et de la corrélation moléculaire : . . . . .                             | 25        |
| I.1.6 La méthode multi-configurationnelle SCF (MCSCF) et CASSCF. . . . .   | 26        |
| I.1.7 La théorie de perturbation et les méthodes multiréférences. . . . .  | 29        |
| I.1.7.1 La théorie de perturbation : principes généraux . . . . .  | 29        |
| I.1.7.2 Une méthode variationnelle : l'algorithme CASDI (DDC2,DDCI) . . . . .  | 31        |
| I.1.7.3 CIPSI. ("Configuration Interaction and Perturbation through Selected Iteration") . . . . .                   | 34        |
| I.1.7.4 La méthode CASPT2 (CASSCF Reference function and Second-Order perturbation theory): . . . . .                | 36        |
| I.1.7.5 Théorie de perturbation NEV-PT2 (n electron valence states for multireference perturbation theory) . . . . . | 37        |
| <b>I.2 Effets relativistes et couplage spin-orbite</b>   | <b>39</b> |
| I.2.1 De l'hamiltonien 4-composantes à l'hamiltonien relativiste scalaire: . . . . .                                 | 39        |
| I.2.2 Découplage des termes dépendants du spin et des termes indépendants. . . . .                                   | 42        |
| I.2.3 Les pseudo-potentiels de cœur relativistes : les effets relativistes sur les électrons de cœur ? . . . . .     | 43        |

|             |   |           |
|-------------|---|-----------|
| <b>I.3</b>  | <b>Méthodes '1 étape' et '2 étapes': une alternative "EPCISO".</b>                                    | <b>47</b> |
| I.3.1       | Méthode '1 étape' ou SO-CI sur une base non-contractée: . . . . .                                     | 47        |
| I.3.2       | Méthode '2 étapes' ou SO-CI sur une base contractée: . . . . .  | 48        |
| I.3.3       | Une méthode alternative : EPCISO . . . . .  | 50        |
| <b>I.4</b>  | <b>De l'hamiltonien exact du cristal dopé à l'hamiltonien effectif du cluster environné :</b>         | <b>55</b> |
| I.4.1       | Partition de l'hamiltonien dans le modèle du cluster environné : . . . . .                            | 55        |
| I.4.2       | De l'hamiltonien approché aux AIEMP ( <i>Ab Initio Environment Model Potentials</i> ):                | 59        |
| I.4.2.1     | L'hamiltonien approché . . . . .  | 59        |
| I.4.2.2     | L'environnement d'AIEMP ( <i>ab initio environment model potential</i> ) . . . . .                    | 60        |
|             | <b>Bibliographie</b>  | <b>63</b> |
| <b>II</b>   | <b>De l'ion isolé au cluster environné.</b>   | <b>71</b> |
|             | <b>Introduction</b>   | <b>73</b> |
| <b>II.1</b> | <b>L'ion isolé : Spectroscopie et test des méthodes de chimie quantique.</b>                          | <b>75</b> |
| II.1.1      | L'ion bismuth $\text{Bi}^{3+}$ . . . . .  | 75        |
| II.1.2      | L'ion cerium $\text{Ce}^{3+}$ : . . . . .   | 81        |
| <b>II.2</b> | <b>Les matrices hôtes : Description du cristal.</b>   | <b>83</b> |
| II.2.1      | Le cristal $\text{Y}_2\text{O}_3$ : . . . . .   | 83        |
| II.2.1.1    | Présentation des structures $Ia_3$ et $P\bar{3}m1$ : . . . . .  | 84        |
| II.2.1.2    | Comparaison des calculs <i>ab initio</i> à l'expérience: . . . . .                                    | 85        |
| II.2.2      | Le cristal $\text{LiYF}_4$ : . . . . .  | 85        |
| <b>II.3</b> | <b>Ion soumis à l'influence d'un champ cristallin: une autre approche.</b>                            | <b>87</b> |
| II.3.1      | Théorie du champ cristallin. . . . .  | 87        |
| II.3.2      | L'ion bismuth $\text{Bi}^{3+}$ en site $S_6$ . . . . .  | 89        |
| II.3.3      | Calcul de la spectroscopie de l'ion dopant dans un environnement de charges ponctuelles. . . . .      | 96        |
| II.3.4      | Une alternative ? : la théorie du champ de ligand. . . . .  | 97        |
| <b>II.4</b> | <b>Théorie du cluster environné.</b>  | <b>99</b> |
| II.4.1      | Description du cluster environné. . . . .   | 100       |
| II.4.2      | Les AIMP ( <i>Ab initio Model Potential</i> ) : . . . . .   | 100       |
| II.4.3      | Quel cluster utiliser: de l'ion à la quasi-molécule? . . . . .  | 102       |
| II.4.4      | Test de la méthode sur les optimisations de géométrie du cristal pur dans l'approche locale . . . . . | 103       |
| II.4.4.1    | $\text{Y}^{3+}$ : $\text{LiYF}_4$ . . . . .   | 104       |
| II.4.4.2    | $\text{Y}^{3+}$ : $\text{Y}_2\text{O}_3$ . . . . .  | 105       |
| II.4.5      | Les optimisations de géométrie sur les cristaux dopés . . . . .                                       | 105       |

|  |            |
|--|------------|
| II.4.5.1 $\text{Ce}^{3+} : \text{LiYF}_4$ . . . . .  | 105        |
| II.4.5.2 $\text{Bi}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ . . . . .   | 107        |
| <b>Bibliographie</b>   | <b>109</b> |
| <b>III Comparaison des méthodes de corrélation électronique appliquées au cluster environné.</b>                                   | <b>113</b> |
| <b>Introduction</b>  | <b>115</b> |
| <b>III.1 Le problème du traitement de la corrélation électronique :</b>  | <b>117</b> |
| <b>III.2 Traitement de la corrélation électronique dans <math>\text{Ce}^{3+} : \text{LiYF}_4</math>.</b>                           | <b>145</b> |
| <b>Bibliographie</b>   | <b>147</b> |
| <b>IV Résolution du spectre d'excitation du cristal <math>\text{Y}_2\text{O}_3</math> dopé <math>\text{Bi}^{3+}</math>.</b>        | <b>149</b> |
| <b>Introduction</b>  | <b>151</b> |
| <b>IV.1 Structures des différents sites de substitution.</b>   | <b>153</b> |
| IV.1.1 Distorsion de la structure géométrique du centre $S_6$ . . . . .  | 153        |
| IV.1.2 Distorsion de la structure géométrique du centre $C_2$ . . . . .  | 154        |
| <b>IV.2 Une interprétation possible du spectre d'émission</b>  | <b>157</b> |
| IV.2.1 Structure électronique du centre $S_6$ à la géométrie d'équilibre du premier état excité: analyse et hypothèse. . . . .     | 157        |
| IV.2.2 Structure électronique du centre $C_2$ aux géométries d'équilibre des premiers états excités: analyse et hypothèse. . . . . | 158        |
| IV.2.3 Existence des états métastables . . . . .   | 161        |
| <b>IV.3 Discussion autour des résultats obtenus par une méthode semi-empirique LCAO-MO</b>   | <b>165</b> |
| IV.3.1 Résultats obtenus grâce à la méthode semi-empirique LCAO-MO. . . . .  | 165        |
| IV.3.2 Résultats obtenus par la méthode de cluster environné par les AIMP. . . . .   | 167        |
| IV.3.3 Conclusion . . . . .  | 168        |
| <b>IV.4 Conclusion</b>   | <b>169</b> |
| <b>Bibliographie</b>   | <b>170</b> |

|                                     |            |
|-------------------------------------|------------|
| <b>V Conclusion et Perspectives</b> | <b>171</b> |
| <b>Annexe1</b>                      | <b>179</b> |
| <b>Bibliographie</b>                | <b>182</b> |
| <b>Annexe2</b>                      | <b>185</b> |

# **Quelques propriétés expérimentales et motivations**

# Introduction

Pour décrire les phénomènes physiques et chimiques au niveau de la spectroscopie, de la réactivité chimique, mais aussi dans l'organisation des édifices atomiques, la chimie quantique a déjà prouvé son efficacité. Les cristaux lasers ou photoluminescents font depuis longtemps l'objet d'un intérêt permanent de la part de la communauté scientifique. Cependant, les origines de ces propriétés optiques sont souvent méconnues et les méthodes semi-empiriques cherchant à les expliquer se sont multipliées. La chimie quantique se présente alors comme un puissant moyen d'investigation. En effet, la plus part des propriétés optiques sont le fait de l'inclusion au sein d'une matrice d'un ion, dont la nature diffère de celle des ions constitutifs de l'édifice cristallin. Dès lors, il est raisonnable de penser que les mécanismes explicitant ces phénomènes sont le résultat d'effets physico-chimiques locaux propres à l'impureté et à ses plus proches voisins. C'est dans ce contexte qu'a été initiée l'étude des cristaux dopés photoluminescents par une approche locale dite de cluster environné.

En d'autres termes, nous pouvons considérer que cette approche est assimilable à l'étude d'un système moléculaire (cluster) environné de potentiels spécifiques et de charges nécessaires à la restitution de l'effet de l'environnement sur le cluster. Cette technique fondée sur la théorie de la séparabilité initiée par McWeeny [1] utilise de nombreuses notions, tel que les pseudopotentiels, la corrélation électronique, dont nous verrons que le traitement reste difficile dans ce genre de système, et les effets relativistes. Dans la première partie de cet exposé, nous détaillerons les différentes méthodes utilisées ainsi que les approximations nécessaires pour envisager un traitement raisonnable de ces pseudomolécules.

Notre attention se portera sur la matrice  $\text{LiYF}_4$  dopée par l'ion cérium, mais surtout sur l'ion bismuth qui fait l'objet de nombreuses études notamment dans les fibres optiques, leur conférant des propriétés d'amplification peu communes. Cet ion dopant sera inclus dans deux environnements très différents. Le premier cristal  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$  dont le site de substitution le plus probable appartient au groupe de symétrie  $O_h$ , possède un spectre d'absorption parfaitement connu et représente donc une excellente référence. Le second est le cristal d'yttria  $\text{Y}_2\text{O}_3$  qui a fait l'objet d'études importantes dans les années 70. Ce cristal dopé qui n'est pas un bon candidat pour être un laser, possède deux sites de substitution possibles et de basse symétrie. De coordinance six dans les deux sites, l'un appartenant au groupe de symétrie  $S_6$  et l'autre au groupe de symétrie  $C_2$ , le bismuth trivalent va conférer au spectre d'émission des caractéristiques particulières. Comme le montre le spectre d'excitation réalisé en 1971 par G. Boulon [2] (cf Fig 1), l'émission faisant suite à l'absorption de photons dont les énergies sont situées dans l'ultra-violet, produit deux longueurs d'onde distinctes situées dans le visible d'énergies respectives égales à 3 eV (raie violette)

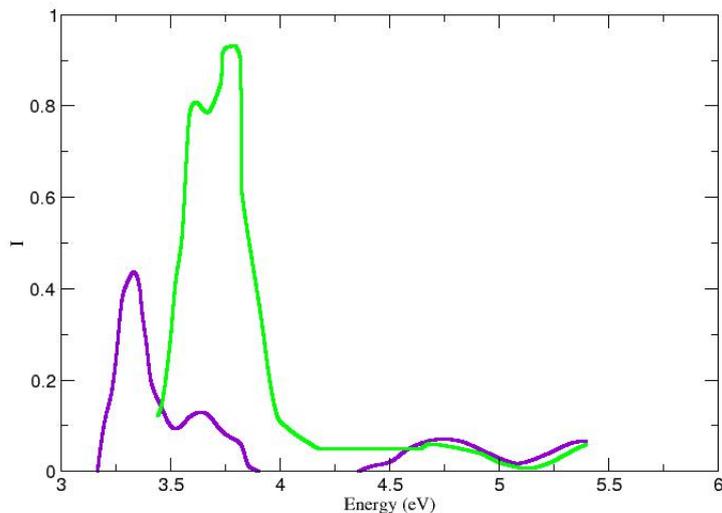


FIG. 1 – Spectre d'excitation du cristal  $Y_2O_3$  dopé par l'ion bismuth.

et 2.4 eV (raie verte). L'interprétation initiale de G. Boulon, confirmée en 1976 par des calculs de chimie quantique semi-empiriques réalisés par Jacquier et *al* [3, 4] qui soulignait le fait que le système était trop complexe pour être traité explicitement *ab initio*, attribuait l'émission verte au centre  $C_2$  et l'émission violette au centre  $S_6$ . Dans cette approche utilisant une méthode semi-empirique LCAO-MO [4], l'énergie du centre luminescent décrit par un cluster auquel est ajouté les effets des potentiels de Madelung est obtenue en incluant le couplage spin-orbite et les effets d'une interaction de configurations limitée (28 déterminants).

Le but de notre travail sera de donner une interprétation définitive de ce spectre et de comparer nos résultats à ceux obtenus par la méthode semi-empirique. Nous verrons dans quelle mesure les méthodes de chimie quantique sont capables de décrire la réalité de ce système complexe. Un parallèle sera également réalisé entre les deux dopants de structures électroniques différentes que sont le cérium et le bismuth.

## Plan de thèse

Avant d'en arriver aux interprétations et aux calculs, il est nécessaire de rappeler les approximations et les méthodes qui sont utilisées pour traiter ces systèmes complexes. Après avoir posé un certain nombre de définitions et d'hypothèses, nous réaliserons un survol rapide des méthodes utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger. Nous nous attarderons notamment sur le couplage spin-orbite. Cet effet, qui peut paraître faible dans le cas des ions légers, ne peut être négligé compte tenu des systèmes que nous sommes amenés à étudier. Finalement seront présentées les hypothèses nécessaires à la simplification, qui ont conduit à l'équation de Schrödinger adaptée au problème du cluster environné et aux *ab initio embedded model potentials* (AIEMP) permettant

de remplacer efficacement les ions de l'environnement par des potentiels.

Dans la seconde partie, les méthodes précédemment présentées seront utilisées pour évaluer leur potentiel à rendre compte du spectre d'un ion isolé dans un premier temps. Après avoir détaillé les structures cristallines hôtes et la façon dont elles ont été déterminées, nous verrons dans quelle mesure la théorie classique du champ cristallin peut se comparer aux techniques *ab initio*. L'approche locale, pour être pertinente, nécessite de définir les AIEMP et la façon dont ils sont calculés pour un cristal donné, mais aussi le cluster.

Une fois que l'ensemble de ces outils sera présenté, il sera possible de discuter les résultats nécessaires à l'interprétation des spectres expérimentaux. Des calculs préliminaires nous ont amenés à élargir l'ensemble des techniques initialement utilisées pour traiter la corrélation électronique. Nous verrons notamment comment les spectres simulés sont sensibles à ces méthodes dites variationnelles ou perturbatives. Il est important de spécifier d'hors-et-déjà que ce problème n'est pas spécifique à l'ion  $\text{Bi}^{3+}$  mais à la description de l'énergie de corrélation d'états à couches ouvertes. Finalement, nous proposerons une interprétation du spectre d'excitation complexe de la matrice  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopé par l'ion  $\text{Bi}^{3+}$ .

## Bibliographie

- [1] R. WEENY, *Some Recent Advances in Density Matrix Theory*, Rev. Mod. Phys. **32**, 335 (1960).
- [2] G. BOULON, J. Physique **32**, 333 (1971).
- [3] B. JACQUIER, *Electronic structures of the luminescent centers in rare earth oxysalts doped by bismuth*, J. Chem. Phys **64**, 4939 (1976).
- [4] B. JACQUIER AND J. RICHARDSON, *Molecular orbital theory for heavy-metal luminescent centers : Application to the  $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Bi}$  phosphor*, J. Chem. Phys **63**, 2442 (1975).



## **Première partie**

# **Méthodes *ab initio*, relativité, théorie de la séparabilité et cluster environné .**

# Introduction

Comment traiter le problème évoqué précédemment dans l'introduction ?

Comment arriver à simplifier le problème du défaut dans un cristal infini ?

La résolution de l'équation de Schrödinger liée aux atomes ou aux systèmes moléculaires, environnés ou non, reste impossible dans la plupart des cas, et il s'est développé un certain nombre d'outils et d'approximations. Certaines propriétés physico-chimiques du solide sont liées à un nombre restreint d'électrons situés sur les centres de défauts ; dans ce cas, il n'est pas déraisonnable d'envisager une approche dite "locale" du problème. Cette approche consiste à isoler une partie du cristal au centre de laquelle se trouve le défaut.

L'approche locale a été profondément inspirée par les travaux de McWeeny [1] et Huzinaga et al [2, 3]. Elle permet de séparer un système poly-électronique en plusieurs sous-systèmes . Ainsi à l'instar des travaux effectués sur les atomes, orientés vers la séparation entre les électrons de coeur et les électrons de valence, une séparation sera faite entre un cluster (agrégat), incluant le défaut et ses proches voisins et le reste du cristal appelé "environnement". Ce dernier jouerait le même rôle que le cœur pour l'atome, et le cluster, le même rôle que la valence. Cette technique permet de traiter le cas de gros systèmes en les ramenant à celui d'une quasi-molécule "environnée". C'est ce que nous nommerons la technique du "cluster environné". Le cluster constitué d'un atome unique ou de quelques atomes est donc environné de particules censées représenter le plus fidèlement possible les effets de l'environnement sur le cluster.

Une fois la séparation effectuée, il nous faut encore résoudre l'équation de Schrödinger pour un nombre important de particules. Ceci n'étant pas raisonnable, il nous faudra tronquer la solution du problème à N corps, dont l'expression sera détaillée dans cette partie. Puis, une fois l'hamiltonien réécrit sous une forme effective "plus simple", il nous faudra utiliser différentes méthodes de la Chimie Quantique, qui seront exposées dans cette première partie.



# Chapitre I.1

## Méthodes *ab initio* appliquées au cluster environné :

### Sommaire

---

|   |           |
|---|-----------|
| <b>I.1.1 L'hamiltonien moléculaire non relativiste dans l'approximation de Born-Oppenheimer :</b> . . . . .           | <b>18</b> |
| <b>I.1.2 La méthode Hartree-Fock</b> . . . . .  | <b>19</b> |
| <b>I.1.3 L'interaction de configurations (IC) :</b> . . . . .   | <b>21</b> |
| <b>I.1.4 La repolarisation: un problème crucial.</b> . . . . .  | <b>24</b> |
| <b>I.1.5 Définition de la corrélation atomique et de la corrélation moléculaire :</b> . . .                           | <b>25</b> |
| <b>I.1.6 La méthode multi-configurationnelle SCF (MCSCF) et CASSCF.</b> . . . . .                                     | <b>26</b> |
| <b>I.1.7 La théorie de perturbation et les méthodes multiréférences.</b> . . . . .                                    | <b>29</b> |
| I.1.7.1 La théorie de perturbation : principes généraux . . . . .   | 29        |
| I.1.7.2 Une méthode variationnelle : l'algorithme CASDI (DDC2,DDCI) . . .   | 31        |
| I.1.7.3 CIPSI. (" <i>Configuration Interaction and Perturbation through Selected Iteration</i> ") . . . . .           | 34        |
| I.1.7.4 La méthode CASPT2 (CASSCF Reference function and Second-Order perturbation theory): . . . . .                 | 36        |
| I.1.7.5 Théorie de perturbation NEV-PT2 (n electron valence states for multi-reference perturbation theory) . . . . . | 37        |

---

Une fois la simplification formelle de l'hamiltonien réalisée, il nous reste encore à déterminer les solutions de l'équation de Schrödinger. Evidemment, aucune solution analytique n'est envisageable. Il faut donc développer des méthodes numériques afin d'extraire les informations les plus pertinentes, comme les énergies de transition ou les moments de transitions dipolaires. La théorie de Hartree-Fock (HF) à champ moyen donne une description qualitative raisonnable du système dans de nombreux cas. Cependant elle est mise en défaut dans des systèmes dans lesquels les interactions électroniques instantanées sont fortes (corrélations électroniques).

En chimie quantique, l'énergie de corrélation représente la différence entre l'énergie totale exacte et l'énergie HF. Cette différence est bien souvent très faible par rapport à l'énergie électronique totale exacte ; néanmoins, elle est souvent fondamentale pour interpréter la spectroscopie, qui met en jeu des différences d'énergie encore plus faibles. Pour notre problème, il est illusoire de

### I.1.1. L'hamiltonien moléculaire non relativiste dans l'approximation de Born-Oppenheimer :

vouloir obtenir des moments de transitions et même des surfaces d'énergie potentielle raisonnables si la fonction d'onde n'est pas calculée d'une façon suffisamment précise. Il faut donc améliorer la fonction d'onde au delà de l'approximation HF.

Après un bref rappel sur ce que sont le calcul Hartree-Fock, la corrélation et l'interaction de configurations, nous exposerons les méthodes utilisées lors de nos travaux de recherche. Notre attention se portera donc sur les méthodes multiconfigurationnelles *self consistent field* (MCSCF) et ainsi que sur les méthodes perturbatives comme CIPSI ("*Configuration Interaction and Perturbation Theory*") [4] et sa version diagrammatique[5] et CASPT2 ("*Compleat Active Space Self-Consistent Field Wave Function and Second Order Pertubation Theory*") [6, 7] et la méthode variationnelle DDCI ("*Difference Dedicated Configuration Interaction*") [8].

### I.1.1 L'hamiltonien moléculaire non relativiste dans l'approximation de Born-Oppenheimer :

Nous utiliserons partout les "unités atomiques" de façon à simplifier l'ensemble des équations qui vont suivre. Dans ce système :

- l'unité de longueur est le Bohr ( $a_0 = 5.29177 \cdot 10^{-11} m$ ),
- l'unité de masse est la masse de l'électron ( $m_e = 9.10953 \cdot 10^{-31} kg$ ),
- l'unité de charge est telle que  $e^2/4\pi\epsilon_0 = 1$  où  $e$  est la charge électronique ( $e = 1.6021 \cdot 10^{-19} C$ ),
- l'unité d'énergie  $E_h$  est le Hartree ( $ua = 4.35981 \cdot 10^{-18} J$ ) qui correspond à 2 fois le potentiel d'ionisation de l'atome d'Hydrogène, soit 27.2102 eV.

Soit un système comprenant  $n$  électrons et  $N$  noyaux, l'hamiltonien non relativiste s'écrit alors :

$$H = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee} \quad (I.1.1)$$

Le premier terme de l'équation I.1.1 représente l'énergie cinétique des noyaux :

$$T_N = -\frac{1}{2} \sum_{K=1}^N \frac{\Delta_K}{M_K} \quad (I.1.2)$$

Le second terme est le terme d'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i \quad (I.1.3)$$

$V_{eN}$  est le terme d'énergie potentielle d'attraction entre les  $n$  électrons  $i$  et les  $N$  noyaux  $K$  :

$$V_{eN} = -\sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{r_{iK}} \quad (I.1.4)$$

L'énergie potentielle d'interaction répulsive noyau-noyau est décrite par le terme  $V_{NN}$  :

$$V_{NN} = \sum_{K=1}^N \sum_{L>K}^N \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \quad (I.1.5)$$

et enfin le terme d'interaction répulsive électron-électron par le terme  $V_{ee}$  :

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{I.1.6})$$

Les termes relativistes seront explicités dans la partie suivante introduisant le couplage spin-orbite. Compte tenu de la grande différence de masse entre les noyaux et les électrons :

$$\frac{M_{proton}}{m_{e^-}} \simeq 2000 ,$$

le mouvement des noyaux est lent par rapport à celui des électrons qui s'adapte instantanément à la position des noyaux. Les électrons suivent donc "adiabatiquement" le déplacement des noyaux. C'est sur cette constatation qu'est fondée l'approximation de Born-Oppenheimer [9], qui consiste à séparer le traitement en deux parties. D'abord la résolution de l'hamiltonien "électronique", où les positions des noyaux supposées fixées ( $T_N = 0$ ) ne sont que de simples paramètres, fournit, pour chaque état propre électronique  $l$ , une surface d'énergie potentielle  $E_e(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots)$  utilisée ensuite comme fonction potentielle pour étudier éventuellement le mouvement des noyaux, dont les positions retrouvent leur rôle d'opérateur.

Dès lors, en Mécanique Quantique, la fonction d'onde totale d'un édifice moléculaire peut s'écrire comme le produit de deux fonctions propres :

$$\Psi_{tot}^{(l)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_K, \dots, \vec{R}_N) = \Psi_{el}^{(l)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_K, \dots, \vec{R}_N) \times \Psi_N^{(l)}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_K, \dots, \vec{R}_N) \quad (\text{I.1.7})$$

où  $\Psi_{el}^{(l)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_K, \dots, \vec{R}_N)$  représente la fonction d'onde de l'état électronique  $l$  et  $\Psi_N^{(l)}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_K, \dots, \vec{R}_N)$  la fonction d'onde liée aux mouvements des noyaux sur la surface de potentiel de l'état électronique  $l$ , issue de la résolution préalable de l'hamiltonien électronique.

## I.1.2 La méthode Hartree-Fock

Considérons un système de  $N$  noyaux et de  $n$  électrons.

Le principe de la théorie Hartree-Fock repose sur le découplage des  $n$  électrons, de façon à écrire la fonction d'onde comme un produit de  $n$  fonctions à un électron  $\varphi_i(x, y, z, s)$  ( $s$  représentant le nombre quantique de spin). Pour satisfaire au principe de Pauli, ce produit doit être antisymétrique par rapport à l'échange de 2 électrons. Ceci définit la fonction d'onde  $\phi$  comme un déterminant de Slater normalisée par  $\mathcal{N}$ .

$$\Psi_{el} = \frac{1}{\mathcal{N}} A_p(\varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_n(n)) = |\varphi_1\varphi_2\dots\varphi_n| \quad (\text{I.1.8})$$

La fonction d'onde est déterminée en minimisant l'énergie du système :

$$\left\langle \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n \left| \sum_{i=1}^n \left( -\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{r_{iK}} \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right| \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n \right\rangle = \left\langle \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n \left| \sum_{i=1}^n h_c(i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right| \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n \right\rangle \quad (\text{I.1.9})$$

par rapport aux variations des orbitales  $\varphi_i$ .

Nous sommes conduits à résoudre une équation aux valeurs propres, l'équation de Hartree-Fock :

$$F\varphi = \varepsilon\varphi \quad (\text{I.1.10})$$

où  $F$ , opérateur de Hartree-Fock pour un électron, s'écrit :

$$F(r) = h_c(r) + \sum_{j=1}^n [J_j(r) - K_j(r)] \quad (\text{I.1.11})$$

Dans l'expression I.1.11, le terme  $h_c(r)$  est l'hamiltonien monoélectronique de cœur relatif à l'électron  $i$  :

$$h_c(r) = -\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{r_{iK}} \quad (\text{I.1.12})$$

le terme  $\sum_{j=1}^n [J_j(r) - K_j(r)]$  représente le terme d'interaction coulombienne de l'un des électrons avec le champ moyen créé par les  $(n-1)$  électrons restants.  $J_j$  est l'opérateur coulombien et  $K_j$  est l'opérateur d'échange, définis par leur action sur les spin-orbitales :

$$J_j \varphi_i(\vec{r}_1) = \left[ \int \frac{\varphi_j^*(\vec{r}_2) \varphi_j(\vec{r}_2)}{r_{12}} dr_2 \right] \varphi_i(\vec{r}_1) \quad (\text{I.1.13})$$

$$K_j \varphi_i(\vec{r}_1) = \left[ \int \frac{\varphi_j^*(\vec{r}_2) \varphi_i(\vec{r}_1)}{r_{12}} dr_2 \right] \varphi_j(\vec{r}_1) \quad (\text{I.1.14})$$

Si  $\varphi_i$  est vecteur propre, la valeur propre de l'équation I.1.10 est :

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i | h_c | \varphi_i \rangle + \sum_{j=1}^n [J_{ij} - K_{ij}] \quad (\text{I.1.15})$$

où  $J_{ij} = \langle \varphi_i | J_j | \varphi_i \rangle$  et  $K_{ij} = \langle \varphi_i | K_j | \varphi_i \rangle$ .

La résolution de l'équation de Fock (I.1.10) permet de déterminer un ensemble de  $n$  valeurs propres  $\{\varepsilon_i\}$ . Comme on peut le voir dans les opérateurs I.1.13 et I.1.14, l'opérateur  $F$  dépend des solutions  $\varphi_i$ . Nous avons donc affaire à une méthode autocohérente (SCF : Self Consistent Field) ; la solution de l'équation I.1.10 est donc itérative (page 1138 [10]). Finalement l'énergie électronique  $E_{el}$  du système s'écrit :

$$E_{el} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=i}^n (J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=i}^n \langle ij | ij \rangle \quad (\text{I.1.16})$$

car c'est la valeur moyenne de  $H$  sur le déterminant de Slater choisi :  $\langle \Psi_{el} | H | \Psi_{el} \rangle$  et non  $\sum_i \epsilon_i = \sum_i \langle \phi_i | F | \phi_i \rangle$ .  $F$  n'est qu'un intermédiaire de calcul.

Il est évident que ces approximations conduisent à une valeur approchée de l'énergie électronique réelle du système. L'énergie Hartree-Fock  $E^{(HF)}$  (I.1.16) est supérieure à la valeur réelle  $E$ . Cette surestimation vient du fait que la fonction d'onde électronique n'est que fonction approchée de la fonction réelle.

### La corrélation

Physiquement le mouvement d'un électron n'est évidemment pas indépendant du mouvement des autres électrons en raison de la répulsion de sa charge négative. En aucun cas un déterminant de Slater, utilisé dans la méthode de Hartree-Fock, ne permet de rendre compte correctement de ce mouvement corrélé électronique. En effet, l'approximation HF n'exclut pas que deux électrons de spins opposés puissent se trouver au même endroit. Considérons un système dans lequel deux électrons occupent deux orbitales moléculaires  $\phi_1$  et  $\phi_2$  : nous pouvons écrire le déterminant de Slater associé et calculer la probabilité de trouver l'électron 1 en  $r_1$  et l'électron 2 en  $r_2$ . En supposant que les fermions ont le même spin, la probabilité après "intégration" sur le spin, de trouver ces 2 particules au même endroit est nulle. En revanche, si les spins sont différents, la probabilité de trouver au même endroit les deux particules n'est pas nulle, ce qui est physiquement inacceptable.

La méthode d'interaction de configurations permet d'introduire la corrélation électronique et de remédier à ce défaut.

### I.1.3 L'interaction de configurations (IC) :

Pour corriger le problème évoqué ci-dessus la fonction d'onde totale du système est développée en une combinaison linéaire de déterminants de Slater. Cette fonction d'onde d'IC totale a la forme suivante :

$$|\psi^{FCI}\rangle = c_0 |\Phi_0\rangle + \sum_m c_m |\Phi_m\rangle + \sum_d c_d |\Phi_d\rangle + \sum_t c_t |\Phi_t\rangle + \dots \quad (\text{I.1.17})$$

où  $|\Phi_0\rangle$  représente le déterminant de Slater ayant les  $n$  premières spin-orbitales occupées ( $1, \bar{1}, \dots, a, \bar{a}, \dots$ ) introduites dans le calcul HF pris comme approximation d'ordre zéro.

$$|\Phi_0\rangle = |1\bar{1}\dots a\bar{a}\dots n\bar{n}\rangle \quad (\text{I.1.18})$$

$$H |\Phi_0\rangle = E_0 |\Phi_0\rangle \quad (\text{I.1.19})$$

Les  $|\Phi_{i \neq 0}\rangle$  sont des déterminants respectivement mono-excités, di-excités, tri-excités, etc..., construits sur la même base de spin-orbitales que  $|\Phi_0\rangle$  et qui diffèrent de  $|\Phi_0\rangle$  par un nombre de spin-orbitales donné.

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

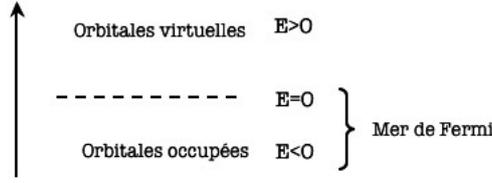


FIG. I.1.1 – Energies associées à la nature des orbitales

- $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle = |1\bar{1}\dots r\bar{a}\dots s\bar{b}\dots n\bar{n}\rangle = |\Phi_d\rangle$  (di-excitation)
- $|\Phi_{abc}^{rst}\rangle = |1\bar{1}\dots r\bar{a}\dots s\bar{b}\dots t\bar{c}\dots n\bar{n}\rangle = |\Phi_t\rangle$  (tri-excitation)
- ...

où a,b,c... sont les orbitales occupées dans le calcul  $HF$  et r,s,t ... les orbitales virtuelles.

Dans la suite du texte, l'ensemble des termes mono-excités sera noté  $|\Phi_M\rangle$ , les termes di-excités  $|\Phi_D\rangle$ , ..., les termes n-excités  $|\Phi_N\rangle$ .

$$|\Phi_K\rangle = \sum_k c_k |\Phi_k\rangle$$

Nous pouvons définir ici la fonction dite "Full CI", qui correspond à la fonction dans laquelle apparaissent toutes les excitations possibles des électrons vers les orbitales virtuelles.

$$|\Psi^{FCI}\rangle = |\Phi_0\rangle + |\Phi_M\rangle + |\Phi_D\rangle + |\Phi_T\rangle + \dots + |\Phi_N\rangle + \dots \quad (\text{I.1.20})$$

Néanmoins, ne pouvant traiter l'ensemble des excitations, nous limiterons notre développement de  $\Psi$  aux excitations de degré maximum ou égal à  $N$ .

$$|\psi\rangle = |\Phi_0\rangle + |\Phi_M\rangle + |\Phi_D\rangle + |\Phi_T\rangle + \dots + |\Phi_N\rangle \quad (\text{I.1.21})$$

S'il était possible de résoudre ces équations "full CI", les solutions obtenues seraient les énergies exactes de l'état fondamental et de tous les états excités dans la base de spin-orbitales choisie. Hélas, sauf pour quelques cas simples, la taille de la matrice associée devient colossale. Néanmoins, un grand nombre d'éléments de cette matrice sont nuls ou ont des contributions extrêmement faibles. Par exemple, les excitations de multiplicité de spin différentes de celle de l'état considéré ne sont pas couplées par l'hamiltonien  $H$ . De même, seules sont considérées les excitations conservant la symétrie ponctuelle. Ensuite, le théorème de Brillouin [11] énonce le fait qu'il n'existe pas de couplage entre le déterminant de référence  $|\Phi_0\rangle$  et tous les déterminants  $|\Phi_M\rangle$  monoexcités [12] par l'opérateur  $H$ .

La matrice d'IC dans cette base a la forme suivante :

$$\begin{bmatrix} \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle & 0 & \langle \Phi_0 | H | \Phi_D \rangle & 0 & 0 \\ 0 & \langle \Phi_M | H | \Phi_M \rangle & \langle \Phi_M | H | \Phi_D \rangle & \langle \Phi_M | H | \Phi_T \rangle & 0 \\ \langle \Phi_0 | H | \Phi_D \rangle & & \langle \Phi_D | H | \Phi_D \rangle & \langle \Phi_D | H | \Phi_T \rangle & \langle \Phi_D | H | \Phi_Q \rangle \\ 0 & & & \langle \Phi_T | H | \Phi_T \rangle & \langle \Phi_T | H | \Phi_Q \rangle \\ 0 & & & & \end{bmatrix} \quad (\text{I.1.22})$$

Appliquer le principe variationnel revient à diagonaliser la matrice I.1.22, afin d'extraire les coefficients  $\{c_k\}$  du développement de la fonction d'onde  $\Psi$ .

Il est évident d'après la forme de la matrice de l'hamiltonien I.1.22, que les di-excitations vont jouer un rôle prédominant dans la corrélation puisqu'elles ont un couplage direct avec  $|\Phi_0\rangle$ . Il serait envisageable de ne pas introduire les mono-excitations dans l'espace S de référence, si notre intérêt se portait uniquement sur l'état fondamental. Néanmoins, ces dernières jouent un rôle crucial dans la détermination des spectres de transitions électroniques et dans l'obtention des propriétés monoélectroniques telles que le moment dipolaire.

Compte-tenu des propriétés de la matrice IC et de l'expression I.1.17 de  $\Psi$ ,

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = c_0^2 + \sum_{a,r} (c_a^r)^2 + \sum_{b<a} \sum_{r<s} (c_{ab}^{rs})^2 + \dots \quad (\text{I.1.23})$$

$$\langle \Psi | \Phi_0 \rangle = c_0 \quad (\text{I.1.24})$$

A ce stade, il est assez aisé de montrer que l'énergie de corrélation est déterminée essentiellement par les coefficients des déterminants diexcités. En effet,

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

$$\langle \Phi_0 | H |\Psi\rangle = E \langle \Phi_0 | \Psi \rangle$$

$$\langle \Phi_0 | H - E_0 | \Psi \rangle = (E - E_0) \langle \Phi_0 | \Psi \rangle = c_0 * E_{corr} \quad (\text{I.1.25})$$

où  $E_0$  est valeur propre définie dans l'expression I.1.19.

Si dans le premier membre de l'équation I.1.25, le développement I.1.21 est substitué à  $\Psi$ , alors en utilisant le théorème de Brillouin [11] et les propriétés de la matrice d'IC (I.1.22), nous obtenons le résultat suivant :

$$\langle \Phi_0 | H - E_0 | \Psi \rangle = \sum_d c_d \langle \Phi_0 | H | \Phi_d \rangle = c_0 * E_{corr} \quad (\text{I.1.26})$$

Il apparaît que l'énergie de corrélation est déterminée par les di-excitations. Néanmoins, il faut remarquer que ceci n'est vrai que pour le cas où  $|\Phi_0\rangle$  serait la fonction dite d'ordre 0 d'un calcul SCF. De plus, il ne faut pas conclure hâtivement qu'il suffit d'introduire uniquement les éléments diexcités pour décrire au mieux la situation. En effet, toujours d'après la matrice d'IC (I.1.22), l'ensemble des coefficients  $\{c_{ab}^{rs}\}$  est affecté par les autres excitations telles que les mono-excitations ou les tri-excitations. Il est d'ailleurs assez simple de montrer cette propriété en multipliant l'équation I.1.25 par  $|\Phi_d\rangle$  et en utilisant les mêmes propriétés que précédemment.

Finalement, il apparaît nécessaire de ne rien négliger dans la fonction d'IC pour décrire au mieux notre système physique et ses propriétés électroniques [13]. Il est de ce fait entendu que cette méthode est tout à fait inutilisable dans la plupart des calculs. Pour rendre réalisables des calculs incluant la corrélation, il a fallu développer différentes méthodes numériques pour travailler dans des espaces plus petits mais qui conservent au mieux l'information.

Une des méthodes les plus efficaces pour traiter les problèmes de corrélation électronique est sans doute la Théorie de Perturbation (cf section I.1.7), fréquemment appelée “Many Body Perturbation Theory” (MBPT). Avant de rentrer dans le détail de cette méthode, il faut définir plus finement ce qu’est la corrélation et parler des effets de polarisation déjà mentionnés, qui sont des effets de premier ordre.

### I.1.4 La repolarisation : un problème crucial.

L’excitation d’un électron appartenant à la couche de valence, ou à des orbitales plus internes, crée une paire trou-électron. Localement, une distorsion du potentiel électrostatique apparaît, perturbant les densités électroniques et de ce fait les orbitales. Nécessairement, les orbitales vont se repolariser vis-à-vis de cette nouvelle situation physique transformant de fait les orbitales moléculaires de l’état fondamental pour en faire des orbitales décrivant mieux l’état excité. D’un point de vue pratique, pour tenir compte de cette repolarisation, l’espace de configuration va être complété par l’ensemble des mono-excitations par rapport à l’état de référence.

Prenons un état quelconque, pouvant être un état excité, avec une fonction d’onde à l’ordre 0  $|\Psi_0\rangle$  exprimée sous la forme d’un déterminant de Slater et une fonction perturbée  $|\Psi_1\rangle$  :

$$|\Psi_0\rangle = |\varphi_0\bar{\varphi}_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_0(1)\bar{\varphi}_0(2) - \varphi_0(2)\bar{\varphi}_0(1)] \quad (\text{I.1.27})$$

$$|\Psi_1\rangle = |\varphi_1\bar{\varphi}_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(1)\bar{\varphi}_1(2) - \varphi_1(2)\bar{\varphi}_1(1)] \quad (\text{I.1.28})$$

$|\Psi_0\rangle$  ne constitue pas nécessairement la meilleure fonction d’onde possible d’un point de vue variationnel. Pour minimiser l’énergie, nous allons donc faire varier  $|\Psi_0\rangle$  en modifiant la forme de la spin-orbitale  $\varphi_0$  en la combinant avec une autre nommée  $\varphi'$  pour donner la spin-orbitale  $\varphi_1$ , tel que :

$$\varphi_1 = \varphi_0 + \varepsilon\varphi' \quad (\text{I.1.29})$$

$\varepsilon$  est le paramètre à optimiser pour minimiser l’énergie.

Cette action sur la spin-orbitale porte le nom de *relaxation* ou *repolarisation*.

En exprimant  $|\Psi_1\rangle$  en fonction de  $\varphi_0$  et en regroupant les termes en fonction de  $\varepsilon$  et  $\varepsilon^2$ , nous obtenons l’expression suivante :

$$|\Psi_1\rangle = |\varphi_0\bar{\varphi}_0\rangle + \varepsilon(|\varphi'\bar{\varphi}_0\rangle + |\varphi_0\bar{\varphi}'\rangle) + \varepsilon^2|\varphi'\bar{\varphi}'\rangle = |\Psi_0\rangle + \varepsilon(\varphi_0 \rightarrow \varphi') + \varepsilon^2(\varphi_0\bar{\varphi}_0 \rightarrow \varphi'\bar{\varphi}') \quad (\text{I.1.30})$$

L’énergie associée vaut :

$$E = \langle\Psi_1|H|\Psi_1\rangle = \langle\Psi_0|H|\Psi_0\rangle + 2\varepsilon\left\langle\varphi_0 \rightarrow \varphi'\right|H|\Psi_0\rangle + O(\varepsilon^2) \quad (\text{I.1.31})$$

Comme on minimise par rapport à  $\varepsilon$ , nous obtenons la condition suivante (Théorème de Brillouin) :

$$\frac{dE}{d\varepsilon} = \left\langle\varphi_0 \rightarrow \varphi'\right|H|\Psi_0\rangle = 0 \quad (\text{I.1.32})$$

Résoudre l'équation I.1.32 revient à diagonaliser la matrice avec pour espace les mono-excitations par rapport à  $|\Psi_0\rangle$ .

### I.1.5 Définition de la corrélation atomique et de la corrélation moléculaire :

Comme il a été énoncé dans le paragraphe précédent, l'énergie de corrélation est la différence entre l'énergie totale et l'énergie HF. Il existe de nombreuses nuances dans la notion de corrélation, puisqu'on y distingue les contributions intra-atomiques et inter-atomiques à longue distance et les contributions moléculaires. Cette différence correspond à deux contributions majeures que sont la corrélation atomique et la corrélation moléculaire [12].

#### La corrélation atomique :

La corrélation intra-atomique correspond à la répulsion de deux électrons situés dans des régions proches de l'espace. Dans le cas des électrons appariés, il est d'usage de parler de corrélation dynamique (radiale, angulaire). Il est évident que 2 électrons occupant la même partie d'espace vont avoir un mouvement dans lequel la part de corrélation sera très importante. La corrélation *radiale* et la corrélation *angulaire* sont analysées séparément. Alors que la corrélation radiale est engendrée par des transitions vers des orbitales de symétrie identique à celle de départ, la corrélation angulaire correspond aux excitations vers des orbitales de  $l$  différent de celui de l'état de référence. Physiquement, elle correspond à l'amélioration de la séparation spatiale des électrons.

Par exemple, pour l'atome d'Helium, il est possible d'ajouter à la fonction d'onde en base minimale  $|1s\bar{1}s\rangle$  des déterminants di-excités  $|s's'\rangle$ . La nouvelle fonction correspond au déterminant  $|1s + \lambda s', \bar{1}s - \lambda s'\rangle$ , dans lequel apparaît nettement une différenciation *radiale* des parties d'espace des 2 électrons appariés. La "meilleure" fonction  $s'$  obtenue lors du calcul est celle qui implique une excitation vers  $2s'$  qui est différente des électrons considérés.

Si à la fonction initiale avaient été rajoutés des déterminants construits avec des orbitales de symétrie  $p$ , nous aurions obtenu le développement suivant  $|s + \lambda p, \overline{s - \lambda p}\rangle$ . Nous nous trouvons ici en présence d'une hybridation simultanée des orbitales par les fonctions de type  $p$ , couplée en sens contraire pour les 2 électrons. Ceci correspond à la différenciation *angulaire*.

Etant donné que dans la suite de notre exposé nous nous intéresserons essentiellement à des excitations de type  $6s^2 - > 6s6p$ , il ne paraît pas nécessaire de s'étendre davantage sur les autres types de corrélations qui ne joueront un rôle qu'à des ordres supérieurs.

#### La corrélation moléculaire :

Lorsqu'on étudie la variation de l'énergie de la molécule  $H_2$  en fonction de la distance interatomique  $R$  au niveau Hartree-Fock, à longue distance on obtient une dissociation de la molécule en  $H^+H^-$  et non en  $H+H$ , comme il le faudrait. Cet état du système est inacceptable physiquement. Bien que le calcul HF donne une répartition raisonnable des électrons à la géométrie

d'équilibre, il surestime la probabilité de trouver des atomes trop chargés ou pas du tout chargés ( $H^+H^-$  dans notre exemple). Ce problème est lié à l'utilisation d'un seul déterminant.

Dans le cas de la molécule de  $H_2$  appelons  $a$  et  $b$  les orbitales  $1s$  liées à chacun des atomes d'hydrogène. L'orbitale liante  $\sigma$  s'écrit alors :

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + b) \quad (\text{I.1.33})$$

Le déterminant HF s'écrit lui :

$$\Phi_0 = |\sigma\bar{\sigma}| = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\bar{a}| + |b\bar{b}| + |a\bar{b}| + |b\bar{a}|)$$

Dans ce cas, le poids des situations neutres, c'est-à-dire un électron sur chaque atome est strictement égal au poids des situations ioniques. Pour corriger cette erreur, il faut introduire les déterminants correspondant à la di-excitation de l'orbitale  $\sigma$  vers l'orbitale  $\sigma^*$ , où l'orbitale anti-liante  $\sigma^*$  est de la forme :

$$\sigma^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(a - b) \quad (\text{I.1.34})$$

La fonction d'onde s'écrit alors :

$$\Psi = \Phi_0 + \lambda\Phi_{(\sigma \rightarrow \sigma^*)^2} = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} [(1+\lambda)\{|a\bar{b}| + |b\bar{a}|\} + (1-\lambda)\{|a\bar{a}| + |b\bar{b}|\}] \quad (\text{I.1.35})$$

Le problème de la corrélation non-dynamique est évidemment valable pour d'autres systèmes moléculaires. De plus, l'annulation des situations ioniques dans la fonction d'onde nécessite aussi de corréler dynamiquement ces configurations "ioniques".

On voit donc que pour tenir compte de cette corrélation non-dynamique, on peut utiliser les orbitales virtuelles. Celles-ci doivent donc être les plus adéquates possibles. Remarquons, en effet, que l'orbitale  $\sigma^*$  est la combinaison hors phase des orbitales atomiques  $a$  et  $b$  qui consistent, par la combinaison en phase, l'orbitale  $\sigma$ . Les méthodes dites multiréférences, qui vont être exposées par la suite, permettent d'améliorer les orbitales virtuelles.

Ces problèmes de corrélation sont parfaitement traités dans l'article de Spiegelmann *et al.* [12].

## I.1.6 La méthode multi-configurationnelle SCF (MCSCF) et CASSCF.

Les méthodes d'IC qui vont être présentées, sont très efficaces à condition d'avoir une fonction d'ordre zéro la plus précise possible. Si le calcul SCF assure une qualité acceptable de la fonction d'ordre zéro associée à l'état fondamental, il n'en va pas de même pour les états excités. En effet, les orbitales moléculaires virtuelles de l'état fondamental, occupées dans l'état excité, n'ont bénéficié d'aucune amélioration lors du processus itératif. La méthode MCSCF va nous permettre d'extraire d'un premier calcul des orbitales mieux adaptées à la description des états excités.

### La stratégie du calcul MCSCF

Nous avons vu aussi que les méthodes d'IC avaient pour but de déterminer le jeu de coefficients  $\{c_K\}$  du développement de la fonction d'onde, dans la base des déterminants, qui minimise l'énergie du système pour un ensemble d'orbitales fixé  $\{\varphi_{K_i}\}$ . La stratégie [14] du calcul MCSCF consiste à optimiser simultanément les coefficients  $\{c_K\}$  et les coefficients L.C.A.O. ("*Linear Combination of Atomic Orbitals*") des orbitales moléculaires entrant dans la construction des déterminants. En d'autres termes, optimiser les orbitales moléculaires (OM) revient à chercher la meilleure combinaison linéaire possible pour décrire l'orbitale  $\varphi_K$  sur la base des orbitales atomiques.

Soit la fonction initiale  $|\Psi_0\rangle$  définie de la façon suivante,

$$|\Psi_0\rangle = \sum_K c_K |\Phi_K(\varphi_{K_1}, \varphi_{K_2}, \dots, \varphi_{K_n})\rangle \quad (\text{I.1.36})$$

Celle-ci devient  $|\Psi_f\rangle$  après application sur la fonction initiale d'une transformation unitaire, où les matrices  $\kappa$  et  $S$  représentent respectivement les opérateurs de rotation dans l'espace des orbitales et dans l'espace des déterminants  $\{c_K\}$  :

$$|\Psi_f\rangle = \exp(\kappa)\exp(S)|\Psi_0\rangle \quad (\text{I.1.37})$$

$$\exp(\kappa) = \exp\left[\sum_{r>s} \kappa_{rs}(a_r^+ a_s - a_s^+ a_r)\right] \quad (\text{I.1.38})$$

$$\exp(S) = \exp\left[\sum_{j \neq \Psi_0} S_j(|j\rangle \langle \Psi_0| - |\Psi_0\rangle \langle j|)\right] \quad (\text{I.1.39})$$

Dans l'expression I.1.38, l'excitation ou la dé-excitation électronique vers une spin-orbitale  $r$  se fait grâce aux opérateurs création  $a_r^+$  et annihilation  $a_r$ , définis dans le formalisme de la second quantification. Quant à l'ensemble  $\{|j\rangle\}$  utilisé dans l'opérateur  $\exp(S)$  eq.I.1.39, il symbolise l'espace orthogonal à  $|\Psi_0\rangle$ . L'énergie MCSCF s'écrit alors :

$$E(\kappa, S) = \langle \Psi_0 | \exp(-S)\exp(-\kappa)H\exp(\kappa)\exp(S) | \Psi_0 \rangle \quad (\text{I.1.40})$$

Compte-tenu des expressions des opérateurs définis ci-dessus I.1.38, I.1.39, un couplage intrinsèque existe entre les matrices  $\kappa$  et  $S$ , c'est-à-dire entre les coefficients  $\{c_k\}$  et les coefficients L.C.A.O. Comment est-il possible de gérer ce couplage ? Deux possibilités s'offrent à nous :

1. la prise en compte de ce couplage implique l'utilisation d'un espace de configurations restreint, choisi selon des critères physiques [15, 16].
2. Le couplage est négligé. L'expansion d'IC peut alors s'étendre jusqu'à 10000 configurations. C'est le choix retenu dans le cadre de la méthode CASSCF explicitée dans le paragraphe suivant.

Le choix de la méthode couplée ou celle non-couplée modifie la vitesse de convergence. En résumé le calcul MCSCF modifie à la fois les  $c_k$  et les  $\{\varphi_k\}$ . Un développement de cette méthode est réalisé

en annexe 1.

### Principe d'un calcul MCSCF

1. Choisir les configurations à inclure dans la fonction d'onde MCSCF.
2. Partir de préférence d'une fonction d'onde initiale adéquate (ex : OM d'un calcul préliminaire SCF) en résolvant l'équation séculaire correspondante.

Ces 2 premières étapes sont les étapes clés du calcul, le reste du calcul est géré par le programme qui va nous conduire à la minimisation de l'énergie MCSCF et à l'obtention de la fonction d'onde développée sur les OM optimisées. Divers problèmes peuvent émerger lors de ce type de calcul, mais le plus important est lié au choix de l'espace des configurations qui va intervenir pour corréler ou repolariser les OM. Etant donné que le nombre de configurations intervenant dans ce type de calcul doit rester limité, il est inenvisageable, sinon au prix d'un temps de calcul prohibitif, d'utiliser cette méthode lorsque le choix est incertain ou nécessite l'inclusion d'un grand nombre de configurations. Comment s'affranchir de cette difficulté ? Le Complete Active Space SCF (CASSCF) est une solution à ce problème.

### La méthode CASSCF

Aujourd'hui le consensus est de considérer que la meilleure fonction MCSCF est celle qui inclut toutes les configurations possibles construites sur un ensemble limité d'orbitales dites "actives". Cette méthode appelée CASSCF a été introduite simultanément par Roos et Siegbahn [17, 18] et Ruedenberg [19–21] à la fin des années 70. Ces deux équipes ont constaté qu'il était très difficile de trouver l'ensemble des configurations qui sont susceptibles d'intervenir dans la description d'un mécanisme réactionnel. Bien souvent si on s'intéresse à des états dissociatifs, il se peut que l'on obtienne avec une forte probabilité des résultats physiquement irréalistes. De plus, il est possible qu'il y ait, au cours d'un processus chimique, une migration des électrons d'une orbitale initialement doublement occupée vers une orbitale virtuelle, qui devient alors occupée. Une solution est d'intégrer toutes les configurations construites sur un groupe d'OM en nombre limité dans l'espace de départ. Le calcul favorisera celles de plus gros poids pour un état donné. La nécessité de définir parfaitement cet espace actif apparaît clairement dès la première étape du calcul.

Ainsi, un test réalisé par Denis Duflot [22] montre parfaitement l'évolution du poids des configurations principales lors de la dissociation de  $C_2H$  en  $C_2 + H$ .

La dimension de l'espace configurationnel est fixée par le nombre de possibilités de mettre  $n$  électrons dans  $m$  orbitales. Cette dimension croît très vite avec le nombre d'orbitales actives.

La fonction d'onde CASSCF possède de nombreux avantages :

1. elle est "size-consistent" .  
Une fonction est dite "size-consistent" si l'énergie de corrélation croît linéairement avec le nombre de particules et si, lorsque les  $M$  fragments du système sont à l'infini, la fonction d'onde se réduit bien à un produit de fonctions locales de chacun des fragments.
2. elle est invariante par transformation unitaire dans l'espace actif.

## I.1.7 La théorie de perturbation et les méthodes multiréférences.

Nous avons évoqué précédemment les difficultés rencontrées pour étudier les états excités et la nécessité d'effectuer des calculs corrélés. La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cas d'une fonction d'IC peut se faire de plusieurs façons :

- mono-référence variationnelle : Coupled-cluster CCSD(T)
- multi-référence variationnelle : méthodes MRCI et ses variantes (DDCI, DDC2..)
- perturbative : PT2 (*second order perturbative theory*), PT3, PT4 ....
- ou mixte, c'est-à-dire en combinant les deux (CIPSI, DIAGRAM, CASPT2)

Après un bref rappel sur la théorie de perturbation et après avoir présenté la méthode variationnelle de l'algorithme CASDI, nous nous attacherons à présenter les méthodes mixtes utilisées dans les algorithmes CIPSI et DIAGRAM ainsi que l'algorithme CASPT2.

### I.1.7.1 La théorie de perturbation : principes généraux

Comme il a été mentionné précédemment, le calcul HF reste un bon niveau d'approximation, car il contient de l'ordre de 95% des informations attendues pour de petits systèmes. La corrélation ne représentant qu'une faible fraction de l'énergie du système en général, l'idée de traiter ces termes correctifs comme des perturbations [23] semble justifiée.

#### Théorie de perturbation de Rayleigh-Schrödinger

Résoudre l'équation de Schrödinger, revient à chercher les valeurs propres et les vecteurs propres d'un hamiltonien  $H$ . Dans le cadre des perturbations, on écrit cet hamiltonien comme la somme d'un hamiltonien d'ordre zéro  $H_0$ , dont les solutions sont connues, et d'un opérateur  $V$  de perturbation.

$$H = H_0 + V \quad (\text{I.1.41})$$

$$H_0 |\Phi_i\rangle = E_i |\Phi_i\rangle \quad (\text{I.1.42})$$

Les  $\{|\Phi_i\rangle\}_{i=0,\dots,n}$  sont des déterminants, vecteurs propres de l'équation I.1.42 et d'énergies  $\{E_i\}$ . Comme  $V$  est considéré comme très petit par rapport à  $H_0$ , les solutions de  $H$  (I.1.41) seront très proches de celles de  $H_0$ . Dès lors, la fonction d'onde, vecteur propre de  $H$ , et l'énergie peuvent s'exprimer comme une série d'un paramètre perturbatif  $\lambda$ .

$$|\Psi\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_i \lambda_i |\Psi^{(i)}\rangle \quad (\text{I.1.43})$$

$$E = E_0 + \sum_i \lambda_i E^{(i)} \quad (\text{I.1.44})$$

$\lambda \in [0, 1]$  va déterminer l'intensité de la perturbation. L'équation I.1.41 peut être redéfinie de la façon suivante :

$$H = H_0 + \lambda V \quad (\text{I.1.45})$$

$$(H_0 + V) \left[ |\Phi_0\rangle + \sum_i \lambda_i |\Psi^{(i)}\rangle \right] = (E_0 + \sum_i \lambda_i E^{(i)}) \left[ |\Phi_0\rangle + \sum_i \lambda_i |\Psi^{(i)}\rangle \right] \quad (\text{I.1.46})$$

Le calcul perturbatif au premier ordre (on ne garde que les termes proportionnels à  $\lambda$ ) nous donne l'équation aux valeurs propres ci-dessous.

$$H_0 |\Psi^{(1)}\rangle + V |\Phi_0\rangle = E_0 |\Psi^{(1)}\rangle + E^{(1)} |\Phi_0\rangle \quad (\text{I.1.47})$$

Après multiplication de l'équation I.1.47, par les  $|\Phi_i\rangle_{i \in (1,ndet)}$  orthogonaux à  $\Phi_0$ , il est possible d'extraire les coefficients  $c_i$  du développement de  $|\Psi^{(1)}\rangle$ .

$$c_i^{(1)} = \frac{\langle \Phi_i | V | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_i} \quad (\text{I.1.48})$$

De ce fait, pour l'état fondamental supposé à couches fermées et non dégénéré, la fonction d'onde totale au premier ordre est :

$$|\Psi_1\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_i \frac{\langle \Phi_i | V | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_i} |\Phi_i\rangle \quad (\text{I.1.49})$$

L'énergie du second ordre a la forme :

$$E^{(2)} = \langle \Phi_0 | V | \Psi_1 \rangle = \sum_i \frac{|\langle \Phi_i | V | \Phi_0 \rangle|^2}{E_0 - E_i} \quad (\text{I.1.50})$$

L'efficacité de cette méthode repose sur le choix de l'hamiltonien non perturbé  $H_0$ . Les partitions les plus connues de  $H_0$  sont celles proposées par Møller-Plesset [23] et par Epstein-Nesbet [24, 25]. Evidemment le choix de cette partition modifie le dénominateur des coefficients  $c_i$  de l'expression (I.1.48) et de l'énergie de perturbation  $E^{(2)}$  (I.1.50). Nous n'aborderons ici que brièvement ces deux possibilités. D'autres hamiltoniens ont été proposés plus récemment comme celui de Dyllal exposé à la fin de ce chapitre.

### Théorie de perturbation de Møller-Plesset

Møller et Plesset ont proposé d'utiliser l'hamiltonien de Hartre-Fock [26, 27] pour  $H_0$  :

$$H_0 = \sum_i F(i) = \sum_i [h^c(i) + V^{HF}(i)] \quad (\text{I.1.51})$$

Ainsi le terme perturbatif de l'équation I.1.45 devient :

$$V_{corr} = H - H_0 = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i V^{HF}(i) \quad (\text{I.1.52})$$

Les énergies  $E_i$  d'ordre zéro correspondent à la somme des énergies  $\varepsilon_k$  associées aux orbitales occupées dans le déterminant  $\Phi_i$ .

$$E_i(MP) = \sum_{\mu} \varepsilon_{\mu} \quad \mu \in \{1, \dots, n_i\} = |\Phi_i\rangle \quad (\text{I.1.53})$$

L'énergie associée à la fonction d'onde  $\Phi_0$  d'ordre zéro supposée mono-déterminantale est identique à l'expression I.1.53. Lorsque la correction d'ordre 1 en énergie est ajoutée à l'énergie d'ordre zéro, l'énergie totale du système est égale à l'énergie *HF*. En effet,

$$E^{(1)} = \langle \Phi_0 | V_{corr} | \Phi_0 \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{kl} \langle kl | |kl \rangle \quad (\text{I.1.54})$$

$$E_0 + E^{(1)} = \sum_k \varepsilon_k - \frac{1}{2} \sum_{kl} \langle kl | |kl \rangle = E_{HF} \quad (\text{I.1.55})$$

Ceci exprime le fait que la correction au premier ordre est déjà incluse dans l'énergie *HF*. De plus, il est aisé de montrer que dans le cas d'un système à couches complètes et d'après le théorème de Brillouin, la correction au second ordre n'est le fait que des di-excitations.

### Théorie de perturbation de Epstein-Nesbet

Dans le cas de la partition proposée par Epstein et Nesbet [24, 25], l'énergie d'ordre zéro associée à un déterminant  $\Phi_i$  est la valeur moyenne de l'hamiltonien total  $H$ .

$$E_i(EN) = \langle \Phi_i | H | \Phi_i \rangle \quad (\text{I.1.56})$$

$$E_i(EN) = \langle \Phi_i | H_0 + V_{corr} | \Phi_i \rangle = E_i(MP) + \langle \Phi_i | V_{corr} | \Phi_i \rangle \quad (\text{I.1.57})$$

La différence entre les deux méthodes réside simplement dans l'ajout des termes diagonaux de l'opérateur perturbatif. Néanmoins, il existe d'autres différences sur les conséquences inhérentes au choix de la partition qui ne seront pas abordées ici [28, 29].

La théorie de perturbation est très attrayante. Néanmoins, elle présente un certain nombre d'inconvénients qui la rendent inefficace dans les cas où on cherche à calculer les ordres supérieurs. L'incertitude demeure sur la valeur de l'énergie qui peut être surestimée ou sous-estimée selon l'ordre choisi. Dans un contexte d'exigence croissant, les méthodes IC s'avèrent beaucoup plus robustes et fiables. Dans la suite de notre exposé, nous présenterons successivement les algorithmes CASDI, puis CIPSI [4] et CIPSI diagrammatique, basé sur les travaux de Feynman [30] et CASPT2 [6, 7].

#### I.1.7.2 Une méthode variationnelle : l'algorithme CASDI (DDC2,DDCI)

Le programme CASDI écrit par Daniel Maynau *et al* est un programme d'interaction de configurations qui diagonalise efficacement un ensemble de déterminants. L'espace d'IC considéré correspond à un espace de référence (CAS ou multi-référence) complété par les configurations mono

et di-excitées *Multi-Reference CI+ Single and Double excitations* (MRCI+SD). On peut choisir aussi choisir un espace d'IC excluant certaines des configurations di-excitées qui ne contribuent qu'à l'énergie totale des états et dont la contribution perturbative est à l'ordre deux. La justification théorique de cette méthode nommée DDCI (*Difference-Dedicated Configuration Interaction*) est présentée ci-dessous.

Considérons un espace CAS et l'ensemble des simples et doubles excitations sur cet espace  $\{\text{CAS} \times (\text{S}+\text{D})\}$ . Les di-excitations correspondant à l'excitation de deux électrons des orbitales moléculaires inactives doublement occupées vers les orbitales inactives virtuelles, bien qu'étant les plus nombreuses (Taille de l'espace  $\text{S} \times (\text{nombre d'orbitales inactives occupées})^2 \times (\text{nombre d'orbitales virtuelles})^2$ ) et contenant la plus grande partie de l'énergie de corrélation électronique, contribuent à l'énergie totale de chaque état électronique mais ne participent pas aux variations des écarts énergétiques entre deux niveaux électroniques [8] (cf figure I.1.2).

Si nous effectuons une di-excitation des orbitales inactives ( $p, q, \dots$ ) doublement occupées vers les orbitales inactives virtuelles ( $i, j, \dots$ ), on obtient un déterminant  $|J\rangle_{J \notin S}$  à partir de n'importe quel déterminant  $|A\rangle$  appartenant à l'espace CAS tel que :

$$|J\rangle = a_i^+ a_j^+ a_p a_q |A\rangle \quad (\text{I.1.58})$$

où  $a^+$  et  $a$  sont respectivement les opérateurs création et annihilation.

La contribution perturbative à l'ordre 2 (dans la théorie Møller-Plesset détaillée au paragraphe I.1.7.1 apportée par une di-excitation sur un élément de matrice diagonal de l'état  $|\Psi_m\rangle$ ) s'écrit :

$$E_{J,A}^{(2)} = \frac{\langle A|H|J\rangle \langle J|H|A\rangle}{E_J^0 - E_A^0} \quad (\text{I.1.59})$$

Le déterminant  $|J\rangle$  diffère des autres déterminants du CAS par au moins trois spin-orbitales. Or, comme l'hamiltonien  $H$  est un hamiltonien bi-électronique, l'élément de matrice  $\langle J|H|B\rangle=0$  si  $|B\rangle \neq A$ . Cela signifie que les déterminants  $|J\rangle$  n'ont qu'une contribution diagonale égale à :

$$E_{J,A}^{(2)} = \frac{\langle A|H|J\rangle \langle J|H|A\rangle}{E_J^0 - E_A^0} = \frac{\langle ij||pq\rangle^2}{\Delta E_{ijpq}} \quad (\text{I.1.60})$$

La contribution du déterminant  $|J\rangle$  ne dépend pas du déterminant  $|A\rangle$  du CAS et est donc identique pour tous les déterminants du CAS. Cette contribution correspond à un abaissement global de l'énergie de l'ensemble de états. Nous pouvons donc exclure cette excitation de notre espace de référence.

L'espace restant lorsqu'on soustrait à l'espace  $\{\text{CAS} \times (\text{S}+\text{D})\}$  l'ensemble des di-excitations inactives est appelé espace DDCI (*Difference-Dedicated Configuration Interaction*). En éliminant ces excitations, le nombre de déterminants à considérer diminue considérablement. Nous pouvons être encore plus restrictif et imposer une condition supplémentaire. Par exemple, nous pouvons imposer que la somme du nombre de trous  $n_t$  dans l'espace des di-occupées et du nombre de particules  $n_p$  dans l'espace des virtuelles n'excède pas 2 ( $n_p + n_t \leq 2$ ). Cette restriction nous conduit à la construction de l'espace DDC2. Cependant, il est possible de montrer que dans certains cas, l'utilisation d'un tel espace conduit à un déséquilibre dans le traitement de la corrélation électro-

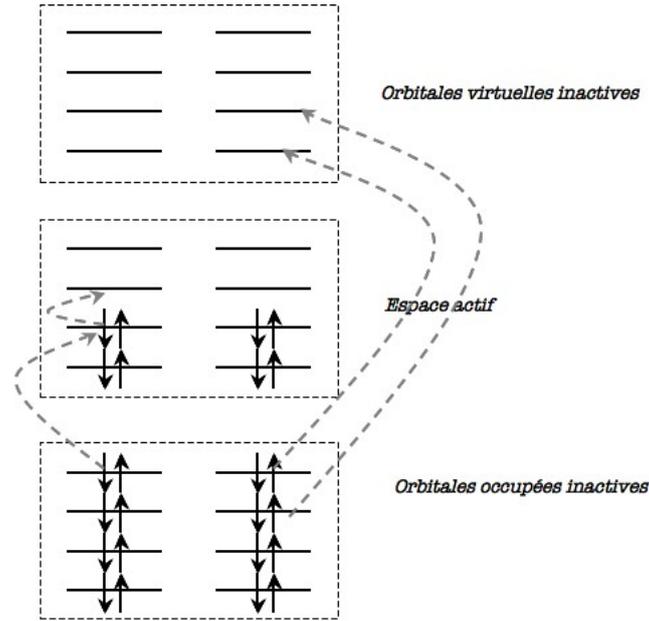


FIG. I.1.2 – Diagramme représentant les différents sous-espaces utilisés dans la construction des excitations par rapport à l'espace CAS.

nique des deux états.

Soit une di-excitation à partir du déterminant  $|A\rangle = |\varphi_1\varphi_p\varphi_q\varphi_{\bar{p}}\varphi_{\bar{q}}|$  des orbitales  $(p,q)$  vers les orbitales  $(\varphi_i,\varphi_n)$ , nous obtenons le déterminant  $|J\rangle$  tel que :

$$|J\rangle = a_i^+ a_{\varphi_n}^+ a_p a_q |A\rangle = |\varphi_1\varphi_i\varphi_n\varphi_{\bar{p}}\varphi_{\bar{q}}| \quad (\text{I.1.61})$$

Si nous effectuons la même di-excitation à partir du déterminant  $|B\rangle$ , nous obtenons le déterminant  $|I\rangle$  défini comme suit :

$$|I\rangle = a_i^+ a_{\varphi_n}^+ a_p a_q |B\rangle = |\varphi_2\varphi_i\varphi_n\varphi_{\bar{p}}\varphi_{\bar{q}}| \quad (\text{I.1.62})$$

Si  $\varphi_n$  est différent de  $\varphi_1$  et de  $\varphi_2$ , alors on peut montrer que la contribution perturbative est équivalente pour chacun des états.

$$E_{J,A}^{(2)} = E_{J,B}^{(2)} = \frac{\langle i\varphi_n || pq \rangle^2}{\varepsilon_{\varphi_n} + \varepsilon_i - \varepsilon_p - \varepsilon_q} \quad (\text{I.1.63})$$

Par contre si  $\varphi_n$  est égale à  $\varphi_2$  ou si  $\varphi_n$  est égale à  $\varphi_1$ , alors les contributions ne sont plus équivalentes.

Si  $\varphi_n = \varphi_1$ , alors

$$E_{J,A}^{(2)} = 0 \quad \text{et} \quad E_{I,B}^{(2)} = \frac{\langle i\varphi_1 || pq \rangle^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_{\varphi_1} - \varepsilon_p - \varepsilon_q} \quad (\text{I.1.64})$$

Ceci montre que la restriction  $(n_p + n_t \leq 2)$  doit être utilisée une fois qu'on s'est assuré du bien fondé de cette approximation dans le cas qui nous intéresse.

Il est important de noter que les méthodes CAS+SD et DDCI ne satisfont pas à la propriété

de size-consistence<sup>1</sup>. Pour satisfaire cette propriété, plusieurs modifications des méthodes d'interaction de configurations ont été proposées. Citons par exemple la "Correction de Davidson" [31] qui sera présentée dans l'article (cf section ??) mais aussi la méthode MR-AQCC (Average Quadratic Coupled-Cluster) présentée dans la ref [32].

### I.1.7.3 CIPSI. ("Configuration Interaction and Perturbation through Selected Iteration")

#### Principe :

Une bonne partie du contenu physique d'un état peut être décrit par un nombre réduit de composantes (déterminants correspondant à des mono, di ou tri-excitations). L'idée majeure de CIPSI [4] est donc de traiter variationnellement les interactions dites fortes entre les composantes, qui servent de base descriptive à un ou plusieurs états, et de tenir compte de façon perturbative des interactions plus faibles entre la fonction d'ordre zéro et l'ensemble des déterminants qui y sont couplés au premier ordre. Dans la suite de l'énoncé et pour des raisons de clarté, la fonction  $|\Psi_m^0\rangle$ , désignant la fonction d'ordre zéro d'un état  $m$ , sera notée  $|\Psi^0\rangle$ . La fonction  $|\Psi^0\rangle$  est développée sur la base des déterminants de l'espace  $S$  multiréférentiel supposés avoir les poids les plus importants.

$$|\Psi^0\rangle = \sum_{A \in S}^{ncf} C_A |A\rangle \quad (\text{I.1.65})$$

$\{|A\rangle\}$  représente l'ensemble des déterminants présélectionnés de dimension  $ncf$ .

Effectuons maintenant la diagonalisation de  $H$  dans ce sous-espace de référence. Pour ce faire, il est utile de définir le projecteur sur  $S$  :

$$P_s = \sum_{A \in S}^{ncf} |A\rangle \langle A| \quad (\text{I.1.66})$$

$$P_s H P_s |\Psi^0\rangle = E |\Psi^0\rangle \quad (\text{I.1.67})$$

Cette diagonalisation nous donne  $ncf$  fonctions d'ordre 0 développées sous la forme I.1.65, qui vont être perturbées au premier ordre. Cette perturbation au premier ordre sur la fonction d'onde et au deuxième ordre sur l'énergie va être réalisée par le biais de déterminants  $|J\rangle$  extérieurs à l'espace de référence  $S$  appelé "espace générateur" de l'espace "perturbatif"  $P$ .

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \sum_{J \notin S} \frac{\langle J|V|\Psi^0\rangle}{E_0 - E_J} |J\rangle \quad (\text{I.1.68})$$

$$E^{(2)} = \sum_{J \notin S} \frac{|\langle J|V|\Psi^0\rangle|^2}{E_0 - E_J} \quad (\text{I.1.69})$$

Que sont les  $|J\rangle$  de  $P$ ? Les déterminants  $|J\rangle$  représentent toutes les mono et di-excitations

<sup>1</sup>Une méthode corrélée est dite "size-consistente" si l'énergie de corrélation croît linéairement avec le nombre de particules et si la fonction d'onde totale, lorsque les fragments constitutifs du système sont à l'infini, est réduite à un produit de fonctions locales propres à chaque fragment.

par rapport aux configurations contenues dans l'espace "générateur"  $S$ . Dès lors, si on s'attache à décrire aussi bien les états excités que l'état fondamental, on verra apparaître des mono et des di-excitations dans l'espace  $S$  et des di, tri, quadri-excitations dans l'espace  $P$ ...

Une fois ces principes de base exposés, reste à effectuer le choix de l'hamiltonien  $H_0$ , c'est-à-dire le choix d'utiliser soit la partition Møller-Plesset [23] soit la partition Epstein-Nesbet [24, 25], toutes deux évoquées dans le paragraphe précédent. L'expérience a montré à maintes reprises qu'il était préférable d'utiliser la partition proposée par Møller et Plesset. Les multiples tests effectués [33] et le fait que la méthode Møller-Plesset soit "size-consistent" nous ont amené à faire ce même choix.

### Propriétés de CIPSI

Dans la méthode perturbative CIPSI, le choix de l'espace de référence est fondamental. En effet, un état mal décrit à l'ordre zéro peut échapper au processus d'amélioration explicité ci-dessous. On construit d'abord un premier espace  $S$  de taille réduite (quelques déterminants seulement) sur des critères physiques et une analyse préliminaire du système. La taille de l'espace  $S$  sera augmentée itérativement jusqu'à atteindre le critère de convergence prédéterminé (faible norme de la contribution perturbative, stabilisation des énergies de transition). Un premier calcul perturbatif est effectué, qui va donner la valeur des coefficients des déterminants  $|J\rangle$  sur lesquels est développée  $|\Psi^{(1)}\rangle$  (I.1.68). L'ensemble des déterminants ayant des coefficients supérieurs à un seuil fixé est alors ajouté à l'espace de référence pour définir un nouvel espace  $S$  et ainsi de suite. A chaque itération, en abaissant le seuil, on améliore de façon systématique la fonction d'onde globale du système.

D'aucun sait que cette méthode est, même pour des espaces réduits et un nombre d'orbitales moléculaires minime, malheureusement très coûteuse en temps de calcul. En effet, le nombre de déterminants généré par perturbation est proportionnel à  $ncf.n_{occ}^2.n_{virt}^2$ . Une alternative proposée à Cimiraglia et Persico [5] basée sur les théories de Feynman [30] est d'utiliser une représentation diagrammatique de la perturbation. Ceci rend très efficace le calcul de la contribution perturbative à l'ordre 2. Dans la pratique, nous utilisons ces deux méthodes de façon complémentaire. Nous nous contenterons de faire une présentation succincte de l'IC diagrammatique en utilisant la représentation de Goldstone.

### CIPSI diagrammatique :

La correction perturbative à l'énergie au second ordre s'écrit pour un état  $m$  comme la somme d'un terme diagonal et d'un terme hors-diagonal :

$$E^{(2)} = E_{diag}^{(2)} + E_{hors-diag}^{(2)} \quad (I.1.70)$$

avec

$$E_{diag}^{(2)} = \sum_{A \in S} (c_A^2) \sum_{J \notin S} \frac{\langle A|V|J\rangle \langle J|V|A\rangle}{E_0 - E_J} \quad (I.1.71)$$

et

$$E_{hors-diag}^{(2)} = \sum_{A < B \in S} (c_A c_B) \sum_{J \notin S} \frac{\langle A | V | J \rangle \langle J | V | B \rangle}{E_0 - E_J} \times 2 \quad (\text{I.1.72})$$

Dans la théorie élaborée par Møller-Plesset,

$$E_J = \sum_{a \in |K\rangle} \epsilon_a \quad \text{et} \quad E_0 = \sum_{A \in S} E_A (c_A)^2 \quad (\text{I.1.73})$$

Contrairement au CIPSI standard, qui engendre toutes les configurations et vérifie si elles contribuent ou pas à l'état électronique considéré, la représentation diagrammatique ne va créer que les déterminants  $|J\rangle$  qui couplent  $|A\rangle$  avec un déterminant  $|B\rangle$  grâce au terme  $\langle B | V | J \rangle \langle J | V | A \rangle$  de l'expression I.1.72. Cette méthode plus efficace que l'algorithme CIPSI standard permet de perturber des espaces plus importants.

#### I.1.7.4 La méthode CASPT2 (CASSCF Reference function and Second-Order perturbation theory) :

La résolution de l'équation de Schrödinger suivante par la méthode mixte CASPT2 [6, 7]

$$H |\Psi_a\rangle = E_a |\Psi_a\rangle, \quad a = 1, \dots, ncf \quad (\text{I.1.74})$$

où  $n cf$  désigne la dimension de l'espace actif défini par le nombre d'orbitales actives de l'espace CAS, est très largement utilisé par la communauté scientifique.

La fonction d'ordre zéro  $|\Psi_0\rangle$  pour un état  $|\Psi_a\rangle$  donné, est générée par un calcul CASSCF. A l'instar de la méthode CIPSI, la fonction d'onde corrigée au premier ordre est développée sur la base des déterminants  $|A\rangle$  appartenant au CAS plus ceux qui n'appartiennent pas au CAS issus de l'application par les opérateurs création et annihilation des déterminants  $|A\rangle$  du CAS.

$$|\Psi_a^{(1)}\rangle = \sum_{A \in CAS} C_A |A\rangle + \sum_{\alpha \notin CAS} C_\alpha |\alpha\rangle \quad (\text{I.1.75})$$

Les coefficients  $C_\alpha$  sont les solutions de l'équation suivante :

$$\sum_{\alpha \notin CAS} \langle \beta | H_0 - E_0 | \alpha \rangle C_\alpha = - \langle \beta | H | \Psi_0 \rangle, \quad \beta \notin CAS \quad (\text{I.1.76})$$

où les  $E_0 = \langle \Psi_0 | H_0 | \Psi_0 \rangle$ .

Il est important de souligner que le choix de l'hamiltonien d'ordre zéro est aussi crucial que celui du choix des orbitales actives [29]. Une première solution est d'utiliser l'hamiltonien de Møller-Plesset présenté précédemment. Puis au cours des dernières années, Roos et *al* ont proposé diverses définitions de la matrice de Fock servant à améliorer les résultats de la perturbation [34] appelées G1, G2 et G3. Beaucoup plus récemment, à l'hamiltonien d'ordre zéro défini dans l'article [6], a été ajouté un facteur IPEA qui va permettre de corriger les énergies des orbitales actives pour les couches ouvertes [35]. En effet, dans le tableau I.1.1, nous pouvons voir que l'énergie associée à une couche ouverte donnée  $p$  est égale à  $-\frac{1}{2}((IP)_p + (EA)_p)$ . Or, dans le calcul de la perturbation, lorsque l'on vient occuper cette orbitale l'énergie associée à cette nou-

velle configuration devrait être  $-(EA)_p$  (affinité électronique) et lorsque l'on excite cette orbitale, l'énergie associée devrait être  $-(IP)_p$  (Potentiel d'ionisation). Il apparaît clairement que l'énergie non-corrigée est donc trop petite par rapport à ce qu'elle devrait être dans ces différents cas. La méthode CASPT2 conduit donc à une surestimation systématique de l'énergie de corrélation des systèmes à couches ouvertes donc des états excités.

|            | Couches fermée | inoccupée | couche ouverte                  |
|------------|----------------|-----------|---------------------------------|
| $\Delta E$ | $-(IP)_p$      | $-(EA)_p$ | $-\frac{1}{2}((IP)_p + (EA)_p)$ |

TAB. I.1.1 – Différence d'énergie associée à différentes configurations

Pour corriger cette surestimation, parce que l'estimation de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique ne sont pas de grandeurs accessibles facilement, un facteur correctif (IPEA factor) a été ajouté. Ce facteur est essentiellement empirique. Divers tests ont été réalisés avec ces différentes améliorations. Ces derniers seront présentés dans le chapitre III.1. Ghido *et al* ont montré que la valeur 0.25 ua permet d'améliorer les énergies de transition d'un ensemble de molécules choisies par les auteurs[35].

### I.1.7.5 Théorie de perturbation NEV-PT2 (n electron valence states for multireference perturbation theory)

Le but de cette méthode proposé par Angeli *et al* [29] est de tenir compte, dans la fonction d'ordre zéro du CASSCF, des interactions à 2 électrons entre les électrons des orbitales actives afin d'obtenir un meilleur équilibre entre la fonction d'ordre d'ordre zéro et l'espace externe perturbatif. Celui qui a été retenu pour cette méthode est l'hamiltonien de Dyall [36],  $H^D$  qui contrairement à l'Hamiltonien de Fock diagonal présenté dans le théorie Møller-Plesset est bi-électronique. Les indices  $i, j, \dots, a, b, \dots, r, s$  indiquent respectivement les spin-orbitales appartenant à l'espace inactif de cœur, à l'espace actif et à l'espace virtuel inactif et  $a^+$  et  $a$  sont les opérateurs création et annihilation.

$$H^D = H_i^D + H_v^D \quad (\text{I.1.77})$$

$$H_i^D = \sum_i \epsilon_i a_i^+ a_i + \sum_r \epsilon_r a_r^+ a_r + C \quad (\text{I.1.78})$$

$$H_v^D = \sum_{a,b} h_{ab}^{eff} a_a^+ a_b + \frac{1}{2} \sum_{a,b,c,d} \langle ab || cd \rangle a_a^+ a_b^+ a_c a_d \quad (\text{I.1.79})$$

$$\text{avec } C = \sum_i \langle i | h | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij || ij \rangle - \sum_i \epsilon_i \text{ et } h_{ab}^{eff} = \langle a | h + \sum_i (J_i - K_i) | b \rangle.$$

L'avantage indéniable de cette méthode est qu'elle ne génère pas d'états intrus [37] contrairement aux méthodes qui utilisent des hamiltoniens monoélectroniques comme CIPSI et CASPT2. Une autre différence notable entre CASPT2 et NEVPT2 réside dans la perturbation de la fonction d'onde. Dans CASPT2, les fonctions perturbatives sont décontractées (déterminants mono et di-excités par rapport à l'espace CAS), alors que la méthode NEVPT2 se décline sous trois

variantes, différant par le degré de contraction de l'espace perturbateur. Plus précisément, la méthode NEVPT2 est hybride en ce sens qu'elle a la possibilité d'être soit complètement contractée soit partiellement ou complètement décontractée à l'instar de CASPT2.

Par exemple, si on réalise une di-excitation des orbitales  $(p, q)$  di-occupées vers les orbitales  $(i, j)$  virtuelles, la fonction issue de la perturbation s'écrit :

$$|\Psi_{pq}^{ij}\rangle = a_i^\dagger a_j^\dagger a_p a_q |\Psi_0\rangle = \sum_{A \in \text{CAS}} C_A a_i^\dagger a_j^\dagger a_p a_q |A\rangle \quad (\text{I.1.80})$$

On voit apparaître dans l'expression I.1.80 le coefficient  $C_A$  inexistant dans le calcul perturbatif CASPT2, qui définit la méthode NEVPT2 comme étant une méthode contractée.

Cependant, il faut ajouter que cette méthode reste malgré tout très coûteuse à cause de l'emploi de l'Hamiltonien bi-électronique de Dyll.

## Chapitre I.2

# Effets relativistes et couplage spin-orbite : De l'équation de Dirac à la méthode EPCISO.

### Sommaire

---

|  |    |
|--|----|
| I.2.1 De l'hamiltonien 4-composantes à l'hamiltonien relativiste scalaire: . . . .                               | 39 |
| I.2.2 Découplage des termes dépendants du spin et des termes indépendants. . .                                   | 42 |
| I.2.3 Les pseudo-potentiels de cœur relativistes : les effets relativistes sur les électrons de cœur ? . . . . . | 43 |

---

L'utilisation de méthodes relativistes dans la physico-chimie des ions lourds a été très largement discutée dans de nombreux articles et thèses [38–43]. Les méthodes ont depuis longtemps trouvé leur place et leurs applications dans la communauté des physico-chimistes quanticiens.

Dans cette partie, nous présenterons brièvement le formalisme utilisé dans les approches relativistes en partant de l'équation de Dirac 4 composantes, ainsi que les approximations nécessaires à la réduction du problème de 4 à 2 composantes pour nous attarder finalement sur la méthode relativiste scalaire qui a été utilisée dans nos calculs. Nous évoquerons aussi le cas des pseudo-potentiels de cœur relativistes. Un paragraphe sera consacré aux méthodes de traitement de la corrélation électronique et de l'interaction spin-orbite. Nous illustrerons notre propos dans le chapitre suivant sur un exemple atomique, le cation bismuth  $\text{Bi}^{3+}$  proche du thallium(II), dont le cas, discuté dans la thèse de Valérie Vallet [44], illustre parfaitement l'importance du couplage spin-orbite.

### I.2.1 De l'hamiltonien 4-composantes à l'hamiltonien relativiste scalaire :

#### Hamiltonien de Dirac 4-composantes.

L'électrodynamique quantique fournit le formalisme le plus rigoureux pour décrire la structure électronique des atomes, qu'ils soient isolés, inclus dans une molécule, ou encore dans une

matrice cristalline[45, 46]. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, et en l'absence de champ extérieur, nous obtenons l'équation aux valeurs propres suivantes :

$$\mathcal{H}_D \Psi = \left( \sum_{i=1}^n h_D(i) + \sum_{i<j} g(i,j) \right) \Psi = E \Psi \quad (\text{I.2.1})$$

où  $h_D$  et  $g$  sont généralement des opérateurs mono et bi-électroniques pouvant être non-relativistes, quasi-relativistes ou relativistes, tous électrons ou de valence. Le terme bi-électronique  $g$  n'est pas développé ici [44]. Le terme  $h_D(i)$  désigne l'hamiltonien de Dirac de l'électron  $i$ . Il s'exprime de la façon suivante :

$$h_D(i) = c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + (\beta - I_4) mc^2 + \sum_{\mu} V^{\mu}(r_{\mu i}) \quad (\text{I.2.2})$$

$\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$  est le vecteur quantité de mouvement,  $\vec{\alpha}$  est le vecteur matriciel dont les trois composantes s'expriment en fonction de  $\vec{\sigma}$ , vecteur à trois composantes des matrices  $2 \times 2$  de Pauli  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ .  $\beta$  est la matrice de Dirac :

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{I.2.3})$$

$$\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \vec{i} + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \vec{j} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \vec{k} \quad (\text{I.2.4})$$

$$\beta = \begin{pmatrix} I_2 & 0 \\ 0 & -I_2 \end{pmatrix} \quad (\text{I.2.5})$$

Compte tenu de sa structure, la solution de cette équation impose à  $\Psi$  d'être un quadri-vecteur.

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_L^{\alpha} \\ \Psi_L^{\beta} \\ \Psi_S^{\alpha} \\ \Psi_S^{\beta} \end{pmatrix} \quad (\text{I.2.6})$$

Les composantes de ce vecteur appelé spineur peuvent être décomposées en 2 sous-groupes appelés bi-spineurs ( $\Psi_L, \Psi_S$ ), l'un relatif aux petites composantes ("small-component" : S) et l'autre relatif aux grandes composantes ("large-component" : L) [47].

### Hamiltonien 2-composantes.

La mise en œuvre des méthodes à quatre composantes est inconcevable dans le cadre de recherches dépassant les systèmes moléculaires tri-atomiques, particulièrement lorsqu'on veut inclure la corrélation. L'intérêt de la communauté étant tourné vers les solutions électroniques, c'est-à-dire les grandes composantes, une alternative possible au calcul 4-composantes réside dans le calcul 2-composantes en transformant l'hamiltonien de Dirac dans l'équation I.2.1 par un hamiltonien relativiste effectif  $H_{eff}^{2-comp}$ . Tout d'abord, nous réécrivons l'équation de Dirac sous la forme

suivante :

$$\begin{pmatrix} V & c(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \\ c(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) & V - 2mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_L \\ \Psi_S \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi_L \\ \Psi_S \end{pmatrix} \quad (\text{I.2.7})$$

En identifiant les deux membres de l'équation I.2.7, nous obtenons un système couplé d'équations à 2 variables.

$$\begin{cases} (V - E)I_2\Psi_L + c(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})\Psi_S = 0 \\ c(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})\Psi_L + (V - 2mc^2 - E)I_2\Psi_S = 0 \end{cases} \quad (\text{I.2.8})$$

De la seconde équation de I.2.8, il est aisé d'extraire une relation entre les petites composantes et les grandes composantes.

$$2mc^2 I_2 \Psi_S = \left(1 + \frac{E - V}{2mc^2}\right)^{-1} c(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) I_2 \Psi_L \quad (\text{I.2.9})$$

En incluant la relation I.2.9 dans la première équation de l'expression I.2.8, nous obtenons une équation non linéaire tout aussi difficile à résoudre que dans le cas 4-composantes [48–50]. Il est important de mentionner que cette équation n'a de solution que pour une classe restreinte de potentiels, dont un cas particulier est celui de la particule évoluant dans un potentiel nul,  $V \equiv 0$  [51].

$$(V - E)I_2\Psi_L + \frac{1}{2m}(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})B(E)(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})\Psi_L = 0 \quad (\text{I.2.10})$$

Le terme  $B(E)$  crée une dépendance énergétique qui conduit à des hamiltoniens qui sont fonction des orbitales et à des vecteurs propres non-orthogonaux. Cette dépendance rend les solutions variationnellement instables. Une solution acceptable à ce problème est de développer le terme  $B(E)$ . Dans le cas des particules soumises à l'influence d'un champ extérieur, le passage de quatre à deux composantes passe par le développement du terme  $(1 - \frac{V-E}{2mc^2})^{-1}$  en une série de puissances de  $\frac{V-E}{2mc^2}$  (Transformation générale de Foldy-Wouthuysen [52]). Ce développement est soumis à la condition suivante  $V - E \ll mc^2$  si on se limite aux ordres inférieurs.

$$B(E) = \left(1 - \frac{V - E}{2mc^2}\right)^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{V - E}{2mc^2}\right)^n \quad (\text{I.2.11})$$

A ce stade du développement, il est intéressant de s'attarder sur l'équation précédente et d'en discuter certains aspects en fonction de l'ordre de  $B(E)$ . Au premier ordre dans l'expression I.2.11, nous retrouvons l'hamiltonien non-relativiste  $h_{nr} = mc^2 + \frac{p^2}{2} - \frac{Z}{r}$ . Les termes relativistes apparaissent pour des ordres supérieurs du développement de  $B(E)$  et en utilisant la relation de Dirac :

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{x})(\vec{\sigma} \cdot \vec{y}) = (\vec{x} \cdot \vec{y}) + i\vec{\sigma} \cdot (\vec{x} \times \vec{y}) \quad (\text{I.2.12})$$

**Hamiltonien de Pauli** Au second ordre du développement, on obtient l'Hamiltonien relativiste de Pauli.

$$h_{Pauli} = h_{nr} + \sum_i^N \left( -\frac{p^2(i)}{2} + \Delta V(r_i) + \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} V(r_i) \times \vec{p}(i)) \right) \quad (\text{I.2.13})$$

$$h_{Pauli} = h_{nr} + \sum_i^N (h_{mv}(i) + h_D(i)) + \sum_{i \neq j}^N h_{so}(i) \quad (\text{I.2.14})$$

- $h_{mv}$  est l'opérateur correction de masse, qui traduit la dépendance de l'énergie cinétique de l'électron vis-à-vis de l'impulsion :  $E_c = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} - mc^2$ .
- $h_D$  est le terme de Darwin traduisant la variation du champ créé par les charges extérieures.
- $h_{so}$  est l'opérateur spin-orbite. Physiquement il représente le terme d'interaction entre le moment magnétique de spin  $\vec{\mu}_s$ , interprété comme résultant de la pseudo-rotation propre de l'électron, et du champ magnétique induit par le mouvement de l'électron baignant dans le champ électrique  $\vec{E}$  des autres particules.

$$h_{so} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} \quad (\text{I.2.15})$$

L'opérateur de Pauli n'est utilisable que pour un traitement perturbatif à des ordres peu élevés (n=2) et non variationnel, à cause du comportement singulier de certains termes comme  $h_D$  ou  $h_{so}$  ([44], p33)... Il est un bon indicateur de l'importance des effets relativistes pour les premiers éléments de la classification périodique mais il ne pourra se montrer efficace au delà de la troisième période.

Le traitement de l'hamiltonien issu de l'équation I.2.10 nécessite donc de développer correctement  $B(E)$  de façon à pouvoir effectuer un traitement variationnellement stable. De nombreuses approximations, dont les plus connues sont celle de Douglas-Kroll-Hess [53, 54] et celle de l'approximation régulière [55], ont été proposées et continuent encore à l'heure actuelle d'être le sujet de recherches intensives. [56–60].

## I.2.2 Découplage des termes dépendants du spin et des termes indépendants.

Les effets relativistes sont de deux types : les effets scalaires, contenant les termes de correction de masse-vitesse et de Darwin, et les effets liés au spin. En utilisant la relation de Dirac I.2.12, nous arrivons à séparer ces deux effets. Le détail de cette séparation est expliqué en détail dans la section III page 37 de la thèse de Valérie Vallet [44].

$$H_{2-comp} = H_{rel} + H_{SO} \quad (\text{I.2.16})$$

Dans le cadre de nos recherches, il n'était pas envisageable d'adopter l'une ou l'autre des approximations mentionnées dans le paragraphe précédent, qui sont actuellement trop coûteuses. L'alternative est d'utiliser une représentation scalaire de l'équation de Dirac définie précédemment [61].

$$\mathcal{H} = H_0 + V_{el} + V_{SO} \quad (\text{I.2.17})$$

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z_i}{r_i} + u(r_i) \right\} \quad (\text{I.2.18})$$

$$V_{el} = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N u(r_i) \quad (\text{I.2.19})$$

$$V_{SO} = \frac{\alpha}{2} \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{Z}{r_i^3} \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i - \sum_{i \neq j} \left( \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \wedge \vec{p} \right) (\vec{s}_i + 2\vec{s}_j) \right\} \quad (\text{I.2.20})$$

$u(r_i)$  représente le potentiel (de symétrie sphérique pour un atome) dans l'approximation du champ moyen. Le terme  $V_{SO}$  est l'opérateur spin-orbite défini par Breit et Pauli [?].

A partir de maintenant, il nous reste à savoir lequel de ces termes est prédominant par rapport à l'autre. Détaillée plus précisément dans les références [62–64], cette méthode nous conduit à envisager trois cas distincts :

1.  $V_{SO} \ll V_{el}$ . Dans ce cas, on traite à l'ordre zéro l'hamiltonien  $H' = H_0 + V_{el}$ . L'hamiltonien  $H'$  obtenu commute avec les opérateurs  $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$  et  $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ , les nombres quantiques associés restent donc "bons" pour définir les états propres de  $H$ . L'opérateur spin-orbite, traité par perturbation, va lever la dégénérescence éventuelle des états  $|LS\rangle$ .  $L$  et  $S$  ne sont plus de bons nombres quantiques. Il nous faut utiliser le moment cinétique total  $J = L + S$ , somme du moment cinétique angulaire et du moment de spin. C'est le couplage Russell-Saunders ou  $LS$ . L'écart entre les composantes  $J$  vérifie la règle de Landé [64] :

$$\Delta E_{J,J-1} = E_J - E_{J-1} = A.J \quad (\text{I.2.21})$$

où  $A$  est la constante de structure fine, si on se limite à la perturbation au premier ordre en énergie.

2.  $V_{SO} \gg V_{el}$ . Dans ce cas, on traite à l'ordre zéro l'hamiltonien suivant :  $H' = H_0 + V_{so}$ . L'interaction électrostatique est traitée par la théorie des perturbations. Lorsque l'effet spin-orbite est important, les opérateurs  $L_Z$  et  $S_z$  ne commutent plus avec l'hamiltonien  $H'$ , donc le moment cinétique et le spin de chaque particule ne sont plus de bons nombres quantiques ; seul  $j$  demeure un bon nombre quantique. Le terme  $V_{el}$  couple des particules de même  $j_i, m_i$ . C'est le couplage  $jj$ .
3.  $V_{SO} \simeq V_{el}$ . C'est ce cas qui est le plus fréquemment rencontré. On parle de *couplage intermédiaire*. La règle de Landé ne s'applique pas.

### I.2.3 Les pseudo-potentiels de cœur relativistes : les effets relativistes sur les électrons de cœur ?

Il est parfaitement établi que les électrons de cœur interviennent peu dans la réactivité physico-chimique. Nous avons évoqué dans le premier chapitre l'idée d'utiliser des pseudo-potentiels de cœur pour remplacer un groupe d'électrons. Néanmoins, il faut considérer que ces électrons, étant

### I.2.3. Les pseudo-potentiels de cœur relativistes : les effets relativistes sur les électrons de cœur ?

plus près du noyau, ont une vitesse beaucoup plus importante et donc subissent un effet relativiste fort, qui croît avec  $Z$ . La contribution énergétique varie en  $Z^4$ . Dès lors, la nécessité d'utiliser le *couplage jj* s'impose clairement dans ces couches. Cependant, dans la plupart des études réalisées, ce sont les propriétés de la couche de valence qui sont primordiales. Il semble donc raisonnable de considérer le cœur gelé. A notre argumentation vient s'ajouter le fait qu'effectuer un calcul intégral de l'atome dans le formalisme *jj* par des méthodes 4 composantes, 2 composantes, voire même en scalaire, apporterait surtout une augmentation importante du temps de calcul. En effet, nous serions obligés de travailler avec des matrices complexes à diagonaliser avec un nombre d'électrons et un nombre de composantes très importants dès la première étape de calcul. Une bonne alternative est d'utiliser des pseudo-potentiels de cœur relativistes exprimés sur la base des états  $|LS\rangle$ , dans lesquels on retrouve l'essentiel des effets relativistes des électrons de cœur.

Initialement, l'opérateur  $V_{2comp}$  prend la forme suivante :

$$V_{2comp} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{|j=l-\frac{1}{2}|}^{j=l-\frac{1}{2}} V_{lj}^{2comp} P_{lj} \quad (\text{I.2.22})$$

Dans la pratique  $l$  n'excède pas la valeur  $l_{max} + 1$  ( $l_{max}$  est à la valeur maximum du moment cinétique)

$P_{lj}$  est le projecteur sur les bi-spineurs exprimés en harmoniques sphériques.

$$P_{lj} = \sum_{m_j=-j}^j |jlm_j\rangle \langle jlm_j|$$

$V_{lj}^{2comp}$  est le potentiel effectif relativiste souvent exprimé comme une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes.

Il est possible de décomposer le pseudo-potentiel  $V^{2comp}$  en deux pseudopotentiels. Le premier,  $V^{AREP}$  (Average Relavistic Effective Potential) est un potentiel moyen utilisable dans les calculs scalaires à une composante.

$$V^{AREP}(r) = \sum_{l=0}^{l_{max}+1} V_l(r) P_l \quad (\text{I.2.23})$$

Le second terme,  $V^{SOREP}$  (Spin-Orbite Relavistic Effective Potential) reproduit l'éclatement spin-orbite [65, 66].

$$V^{SOREP}(r) = \sum_{l=1}^{l_{max}+1} \frac{2}{2l+1} \Delta V_l(r) P_l(\vec{l} \cdot \vec{s}) P_l \quad (\text{I.2.24})$$

avec  $V_l(r) = \frac{1}{2l+1} \{V_{l,l-1/2}(r) + (l+1)V_{l,l+1/2}(r)\}$  et  $\Delta V_l(r) = V_{l,l+1/2}(r) - V_{l,l-1/2}(r)$  et  $P_l = \sum_{m_l=-l}^l |l, m_l\rangle \langle l, m_l|$ .

Les potentiels AREP sont des potentiels semi-locaux car dépendants explicitement de  $r$  par les termes  $V_l(r)$ , alors que les potentiels SOREP sont dits semi-locaux car ils dépendent de la fonction locale  $\Delta V_l(r)$  et d'un projecteur  $P_l$  non-local. Ces derniers sont aussi exprimés sous une forme semi-locale puisqu'ils sont projetés dans l'espace du moment cinétique  $l$ .

Les termes  $V_l(r)$  et  $\Delta V_l(r)$  sont généralement exprimés sous la forme d'une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes pour simplifier les calculs numériques :

$$V_l(r), \Delta V_l(r) = \sum_k C_{lk} r^{n_{lk}} \exp(-\alpha_{lk} * r^2) \quad (\text{I.2.25})$$

Il faut remarquer qu'il existe plusieurs façons de définir  $V$  et  $\Delta V$  [65].

Les paramètres de ces combinaisons linéaires sont extraits de façon à reproduire soit les données atomiques extraites de calculs relativistes tous électrons soit les sommes et les différences des pseudo-potentiels effectifs de cœur extraits de calculs numériques antérieurs (*cf* Shape-consistent [67–70] et *cf* Energy-adjusted [71–74]). Il est à remarquer que ces opérateurs relativistes sont mono-électroniques.

Notons que, dans une IC, les excitations importantes pour le couplage spin-orbite sont les monoexcitations, alors que les excitations d'ordre supérieur contribuent à une meilleure description de la corrélation électronique. Comme dans le cas de la polarisation électronique, les monoexcitations participent à la description de la polarisation spin-orbite résultant du couplage par les mono-excitations entre les différents spineurs.

### Conclusion :

La question qui se pose est de savoir dans quel cas il nous faut travailler. Pour les composés lourds, aucun des éléments perturbatifs ne se distingue par une influence plus grande. Ainsi, ni le couplage  $LS$ , ni le couplage  $jj$  ne semblent offrir de solutions satisfaisantes lorsqu'on s'intéresse à la spectroscopie de ce type de composés. Néanmoins, des travaux récents [75] ont montré que le couplage intermédiaire est celui qui décrit mieux les propriétés physiques. Celui-ci reste très proche du couplage  $LS$  et permet de travailler avec une base réduite. Ayant justifié le fait d'utiliser le couplage Russell-Saunders, il nous reste à choisir entre les méthodes d'intégration du couplage  $SO$ .

### I.2.3. Les pseudo-potentiels de cœur relativistes : les effets relativistes sur les électrons de cœur ?

## Chapitre I.3

# Méthodes '1 étape' et '2 étapes' : une alternative "EPCISO".

### Sommaire

---

|   |    |
|---|----|
| I.3.1 Méthode '1 étape' ou SO-CI sur une base non-contractée: . . . . . | 47 |
| I.3.2 Méthode '2 étapes' ou SO-CI sur une base contractée: . . . . .    | 48 |
| I.3.3 Une méthode alternative : EPCISO . . . . .                        | 50 |

---

Dans le traitement des effets relativistes, deux types d'approches ont émergé durant la dernière décennie. La première consiste à intégrer dans la même étape de calcul les effets électrostatiques et les effets spin-orbite lors d'une IC, pour conserver le couplage intermédiaire. Ce sont les méthodes *Spin-Orbite-CI (SO-CI) sur une base non-contractée de déterminants*. La seconde est de traiter de façon précise la corrélation électronique sur la base d'états de vecteurs  $|LS\rangle$  par les méthodes présentées précédemment. Le couplage spin-orbite est intégré lors de la dernière étape et les vecteurs propres sont calculés sur les vecteurs  $|LS\rangle$ . Ce sont les méthodes *SO-CI sur une base de déterminants contractée*. Dans cette partie, nous allons discuter des avantages et des inconvénients de ces différentes méthodes, pour finalement présenter le programme EPCISO (*Effective and Polarized CISO*) développé par les équipes toulousaine et lilloise.

### I.3.1 Méthode '1 étape' ou SO-CI sur une base non-contractée :

De prime abord cette méthode semble très prometteuse car elle intègre au même niveau les perturbations dues à la corrélation et celles dues au couplage spin-orbite. Néanmoins, comme l'opérateur spin-orbite couple des états d'espace et de spin différents, le nombre de configurations à inclure dans l'espace de diagonalisation croît très vite. Ainsi travailler avec une méthode SO-CI sans sélection s'avère rapidement irréalisable pour des systèmes fortement corrélés ou avec un fort couplage spin-orbite, même si les moyens de calculs ont augmenté considérablement. Des développements [76] ont permis de diagonaliser des millions de déterminants dans un temps raisonnable, par exemple comme dans le programme Double Group CI (DGCI) de Pitzer. Travailler avec un espace sélectionné est plus délicat. La question qui se pose est de savoir sur quels critères choisir les configurations importantes. La plupart du temps, la sélection est basée sur une méthode

itérative à l'instar de CIPSI et a tendance à favoriser les configurations nécessaires à l'amélioration de la description des effets électrostatiques. Les contributions spin-orbite sont déterminées en multipliant les fonctions obtenues au terme de la sélection par les fonctions de spin (donc singulets et triplets ont la même énergie). La matrice de l'hamiltonien scalaire relativiste est recalculée sur cette nouvelle base puis diagonalisée. Le problème de cette méthode (MRD-CI, MRD-SO-CI) [77, 78] est qu'elle ne s'appuie que sur les effets électrostatiques, or dans bien des cas les interactions spin-orbitales et électrostatiques sont fortes. Une démonstration a été réalisée dans le chapitre VI de la thèse de Valérie Vallet[44].

Finalement, les méthodes à '1 étape', bien qu'apparemment problématiques, à cause la limitation technique des machines, offrent de très bons résultats. Sachant que les mono-excitations jouent un rôle essentiel dans la définition de l'interaction spin-orbite, les méthodes à espaces sélectionnés permettent de réaliser ces calculs à moindre coût. C'est le cas de la méthode SO-CI LUCIA [79], qui travaille avec un nombre limité de déterminants, et donne des énergies  $E'_m$  ne prenant pas en compte tous les effets de corrélation dus à l'interaction avec les déterminants nécessaires à la définition d'un espace complet. Néanmoins, LUCIA permet de substituer ces énergies approximatives, par les énergies  $E_m$  obtenues par un calcul IC effectué sur un espace plus important, grâce à un hamiltonien effectif approché [80–83] appelé hamiltonien effectif de Bloch [84].

$$H_{eff} = H_{LS} + \sum_m (E_m - E'_m) |\Psi'_m\rangle \langle \Psi'_m| \quad (\text{I.3.1})$$

Les avantages de cette méthode servent de base au programme présenté en section I.3.3.

### I.3.2 Méthode '2 étapes' ou SO-CI sur une base contractée :

Les méthodes à 2 étapes s'appuient sur le formalisme du couplage Russel-Saunders qui introduit le spin-orbite dans la dernière étape. Ainsi, après diagonalisation de la matrice d'IC correspondant à l'hamiltonien relativiste sans spin-orbite, nous obtenons un jeu de  $N$  valeurs propres  $\{E_k^{el}\}$  et de  $N$  vecteurs propres  $\{|\Psi_k^{el}\rangle\}$  des opérateurs  $H_{el}$ ,  $L$  et  $S$  développés sur la base des déterminants  $\{|i\rangle\}$  de l'espace de référence.

$$H_{el} = H_0 + V_{el} \quad (\text{I.3.2})$$

$$|\Psi_k^{el}\rangle = \sum_i c_k^i |i\rangle \quad (\text{I.3.3})$$

Après intégration de l'opérateur spin-orbite  $H_{SO}$  dans l'hamiltonien total  $H = H_{LS} + H_{SO}$ , on réécrit la matrice correspondante sur la base des  $N$  vecteurs  $\{|\Psi_k^{el}\rangle\}$  précédemment calculés (I.3.3). Les éléments diagonaux correspondent aux valeurs propres  $\{E_k^{el}\}$ , les éléments hors-

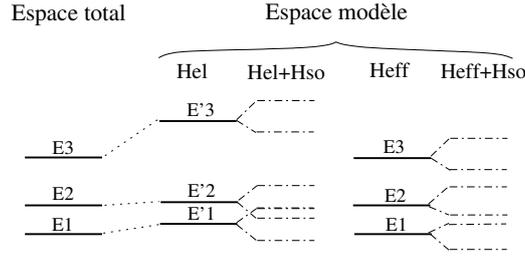


FIG. I.3.1 – Effet de l'hamiltonien effectif sur l'espace modèle

diagonaux sont les éléments de couplage spin-orbite entre les fonctions  $|\Psi_k^{el}\rangle$ .

$$\begin{array}{c}
 |\Psi_1^{el}\rangle \\
 \vdots \\
 |\Psi_i^{el}\rangle \\
 \vdots \\
 |\Psi_N^{el}\rangle
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 |\Psi_1^{el}\rangle \quad \dots \quad |\Psi_i^{el}\rangle \quad \dots \quad |\Psi_N^{el}\rangle \\
 \left[ \begin{array}{cccccc}
 E_1^{el} & \dots & \dots & \dots & \dots & H_{N1}^{SO} \\
 \vdots & \ddots & & & & \vdots \\
 \vdots & & E_i^{el} & H_{ij}^{SO} & & \vdots \\
 \vdots & & H_{ij}^{SO} & \ddots & & \vdots \\
 H_{1N}^{SO} & \dots & \dots & \dots & \dots & E_N^{el}
 \end{array} \right]
 \end{array}
 \quad (I.3.4)$$

Après diagonalisation de cette matrice, nous obtenons des vecteurs spin-orbitales  $\{|\Psi_k^{SO}\rangle\}$  développés sur la base des  $\{|\Psi_k^{el}\rangle\}$ .

Le principal avantage de cette méthode est de pouvoir travailler sur la base des états  $|LS\rangle$  jusqu'à l'ultime étape. La matrice finale à diagonaliser est de taille réduite et on peut faire appel aux techniques habituelles de diagonalisation [85].

Afin de simplifier le calcul de la matrice de  $H_{tot}$ , les méthodes à "2 étapes" choisissent de développer les vecteurs  $|\Psi_k^{el}\rangle$  sur un espace réduit, appelé espace modèle, par rapport à l'espace de référence total et corriger l'erreur introduite par cette troncature grâce à un hamiltonien effectif défini précédemment I.3.1. Une illustration de la correction apportée par cet hamiltonien est proposée dans la figure I.3.1 :

Le problème de cette méthode est qu'elle ne permet en aucune manière de corriger éventuellement les coefficients des déterminants sur lesquels les fonctions de base  $|\Psi_k^{el}\rangle$  sont développées, c'est une méthode contractée (CIPSO [80] et RASSI-SO [86]). En d'autres termes, elle ne prend pas en compte les éléments susceptibles d'avoir un fort couplage au niveau spin-orbite mais faible au niveau de la corrélation électronique. En effet, les mono-excitations qui jouent un rôle important dans l'éclatement spin-orbite (polarisation SO), sont peu actives dans les problèmes de corrélation, c'est-à-dire qu'elles possèdent des coefficients  $c_k$  très petits par rapport aux di-excités. Pour illustrer ce propos, considérons deux fonctions d'onde vecteurs propres de  $H_{el}$ ,  $|\Psi_1^{el}\rangle$  et  $|\Psi_2^{el}\rangle$  développées sur la base des déterminants  $\{|i\rangle\}$  qui inclut la configuration de référence  $|\Psi_0^{1,2}\rangle$ .

Calculons ensuite l'élément de couplage spin-orbite :

$$|\Psi_{1,2}^{el}\rangle = c_0^{1,2} |\Psi_0^{1,2}\rangle + \sum_i c_i^{1,2} |\Psi_i\rangle \quad (I.3.5)$$

$$\langle \Psi_1^{el} | H_{SO} | \Psi_2^{el} \rangle = c_0^1 c_0^2 \langle \Psi_0^1 | H_{SO} | \Psi_0^2 \rangle + \sum_i c_0^1 c_i^2 \langle \Psi_0^1 | H_{SO} | \Psi_i \rangle + \sum_i c_0^2 c_i^1 \langle \Psi_i | H_{SO} | \Psi_0^2 \rangle \quad (\text{I.3.6})$$

Nous voyons apparaître immédiatement le fait que l'élément de matrice entre 2 déterminants  $|\Psi_1^{el}\rangle, |\Psi_2^{el}\rangle$  est pondéré par le produit des coefficients des contractions respectives des fonctions de bases ( $c_0^1 c_i^2$  et  $c_0^2 c_i^1$ ). Ceci a pour effet de réduire l'interaction spin-orbite entre  $|\Psi_1^{el}\rangle$  et  $|\Psi_2^{el}\rangle$  et de sous-estimer la contribution des mono-excitations, car les coefficients  $c_i^{1,2}$  sont généralement très petits. Ceci apparaît clairement dans le cas du thallium [65, 87]. Nous illustrerons l'importance de ces mono-excitations sur le cas particulier du bismuth dans le prochain chapitre.

De plus, dans cette méthode, le couplage spin-orbite est traité comme une perturbation au second ordre. Or, dans bon nombre de cas, notamment pour les ions lourds (actinides et lanthanides), la méthode à 2 étapes devient inappropriée, puisque le couplage spin-orbite devient important et qu'il exige l'inclusion d'un nombre considérable d'états dans le même espace.

### I.3.3 Une méthode alternative : EPCISO

Plutôt qu'alternative, il serait préférable de parler de combinaison avantageuse des deux méthodes évoquées au début de ce paragraphe, afin de décrire de façon précise les cas de couplage intermédiaire avec la meilleure interaction de configurations possible. De la méthode '2 étapes', elle a gardé le principe de traiter les effets de corrélation en symétrie non-relativiste dans la première étape du calcul.

Des méthodes à '1 étape' [65], elle garde le principe de travailler avec une base de déterminants non contractée, en incluant les déterminants fortement couplés par l'interaction spin-orbite (mono-excitations). Cet espace modèle est souvent plus petit que l'espace total de référence, l'effet des déterminants de corrélation ignorés est reprojété sur les états modèles à l'aide de l'hamiltonien effectif I.3.1. Ainsi, EPCISO (Effective and Polarised SO-CI) est une méthode '2 étapes' sur une base non contractée. La figure I.3.2 présente le fonctionnement de l'algorithme.

**Description de la méthode [65] :** Comme dans la méthode '2 étapes', la première étape du calcul consiste à effectuer le calcul de la corrélation électronique pour toutes les composantes  $|LS\rangle$  pour une symétrie  $\sigma$  donnée de chaque état, solution de l'hamiltonien sans spin-orbite  $H_{LS}$ .  $|\Psi_m^\sigma\rangle$  et  $E_m^\sigma$  sont respectivement les vecteurs propres et les valeurs propres associés à un état  $m$ .

$$H_{LS} |\Psi_m^\sigma\rangle = E_m^\sigma |\Psi_m^\sigma\rangle \quad (\text{I.3.7})$$

Chaque vecteur propre est développé sur une base de déterminants  $\{|\phi_i^\sigma\rangle\}$  d'un espace cible (Target Space), noté  $T^\sigma$ .

$$|\Psi_m^\sigma\rangle = \sum_{i \in T^\sigma} c_i^\sigma |\phi_i^\sigma\rangle \quad (\text{I.3.8})$$

L'opérateur spin-orbite couple différentes symétries et, de ce fait, il nous faut considérer

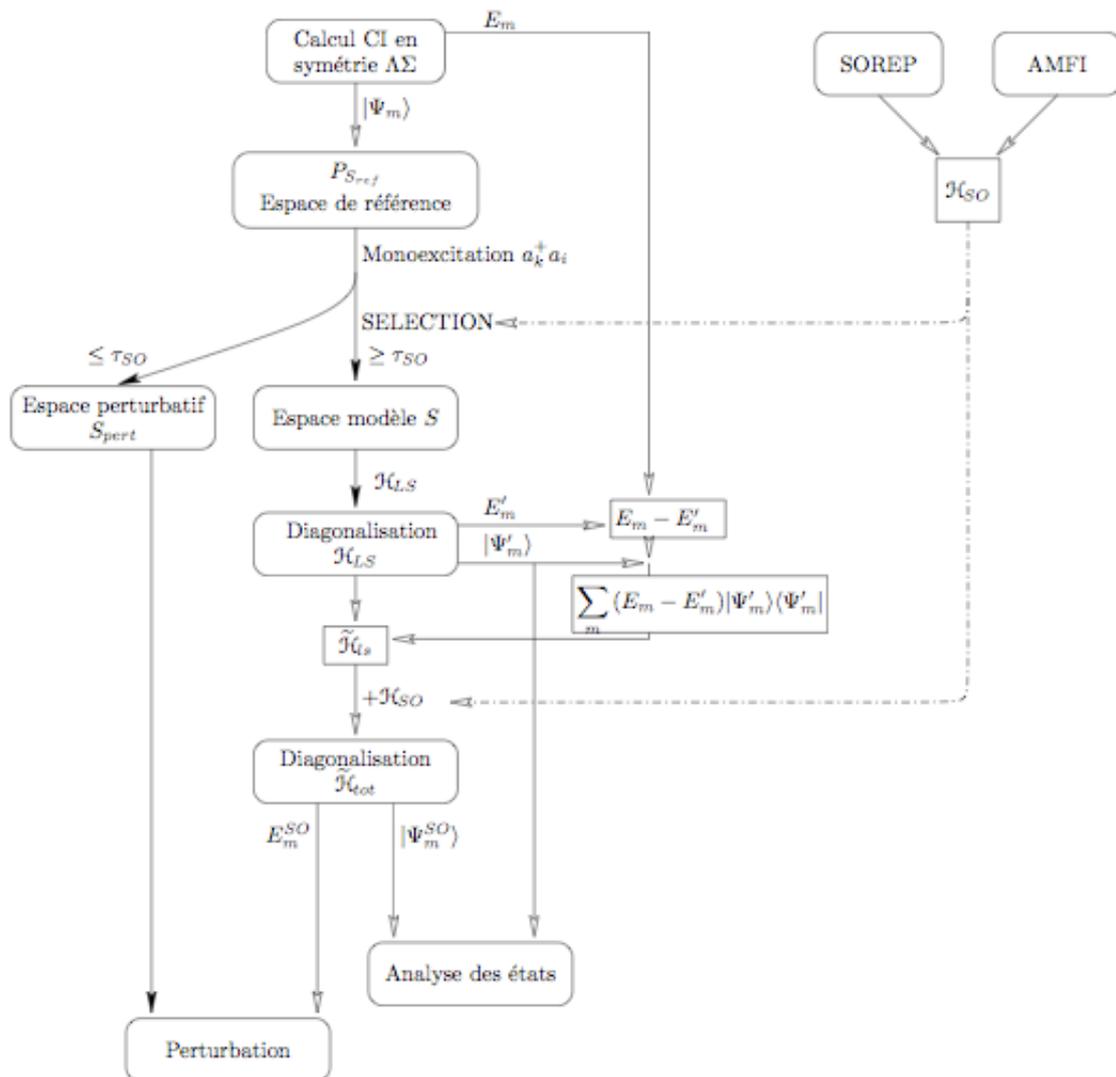


FIG. I.3.2 – Algorithme du programme EPCISO

l'union  $T$  de tous les espaces configurationnels.

$$T = \cup_{\sigma} T^{\sigma} \quad (\text{I.3.9})$$

Les vecteurs propres peuvent alors être réécrits de la façon suivante :

$$|\Psi_m\rangle = \sum_{\sigma} \sum_{i \in T^{\sigma}} c_i^{\sigma} |\phi_i^{\sigma}\rangle \quad (\text{I.3.10})$$

Une fois, cette première opération réalisée, on diagonalise l'hamiltonien total, c'est-à-dire incluant le couplage spin-orbite sur la base des déterminants, contrairement aux méthodes SO-CI en base contractée. Cet espace, noté  $S_{ref}$ , n'est évidemment pas l'espace cible *a priori*, mais peut être un sous-espace contenant les déterminants les plus importants dans les états  $|\phi_i\rangle$ , ainsi que les déterminants participant à la polarisation spin-orbite (mono-excitations).

Pour définir cet *espace modèle*  $S_{ref}$ , quatre possibilités nous sont offertes telles que :

1. Seuls sont inclus les déterminants générateurs des états que l'on désire obtenir, sans aucune contribution à la corrélation. Cet espace est dit minimal.
2. L'espace CAS, défini sur un jeu d'orbitales actives, permet d'introduire les effets de la corrélation statique et assure ainsi une bonne description des fonctions d'ordre zéro.
3. Une sélection des déterminants d'un calcul d'IC réalisé au préalable ayant un poids supérieur à un seuil électrostatique fixé.
4. Un espace du type DDCI tel que défini au paragraphe I.1.7.2.

Les vecteurs propres  $|\Psi'_m\rangle$  ainsi calculés sont le résultat d'une combinaison linéaire de déterminants appartenant à l'espace restreint  $S_{ref}$ .

$$|\Psi'_m\rangle = \sum_{i \in S_{ref}} c_i |\phi_i\rangle \quad (\text{I.3.11})$$

Le choix de cet espace de référence n'est pas anodin et doit représenter la situation physique de manière satisfaisante. C'est une contrainte forte, puisque nous voulons limiter l'introduction de déterminants dans  $S_{ref}$  de façon à pouvoir introduire les déterminants de polarisation SO. Ceci nous oblige donc à utiliser un hamiltonien effectif (cf I.3.1) pour tenir compte de la corrélation électrostatique, mal représentée sur un espace restreint. Cet hamiltonien effectif est défini après diagonalisation de la matrice sans SO en utilisant les énergies de transition obtenues sur l'espace de référence restreint ( $E'_m$ ) corrigées d'un facteur correspondant à la différence entre ces dernières et les énergies obtenues grâce à un traitement sophistiqué de la corrélation électronique (énergies cibles :  $E_m$ ) [65].

$$H_{eff} = H_{LS} + \sum_m (E_m - E'_m) |\Psi'_m\rangle \langle \Psi'_m|$$

L'introduction des effets de polarisation spin-orbite se fait *via* les contributions perturbatives au premier ordre  $|\phi_i^{(1)}\rangle$  de toutes les mono-excitations  $|m\rangle$  sur le déterminant  $|\phi_i\rangle$  appartenant à  $S_{ref}$ .

$$|m\rangle = a_m^+ a_i |\phi_i\rangle \quad (\text{I.3.12})$$

$$|\phi_i^{(1)}\rangle = \sum_m \frac{|m\rangle \langle m | H_{SO} | \phi_i \rangle}{(E_{\phi_i} - E_m)} \quad (\text{I.3.13})$$

La contribution énergétique à l'ordre 2 :

$$E_i^{(2)} = \sum_m \frac{\langle \phi_i | H_{SO} | m \rangle \langle m | H_{SO} | \phi_i \rangle}{E_{\phi_i} - E_m} \quad (\text{I.3.14})$$

Il est à remarquer que l'opérateur  $H_{SO}$  étant mono-électronique, la contribution des excitations de degré supérieur ou égal à 2 est nulle. Seuls sont traités variationnellement les déterminants dont la contribution perturbative à l'énergie ou à la fonction d'onde est supérieure à un seuil fixé par l'utilisateur. Les déterminants qui sont couplés faiblement peuvent être traités par la théorie des perturbations. Notons aussi, que contrairement à la méthode '2 étapes', le fait d'introduire ce couplage en exprimant  $H$  sur la base des déterminants permet de modifier les valeurs relatives des coefficients  $c_i$  et  $c_k$ .

La diagonalisation de l'hamiltonien total complexe ( $H = H_{LS} + H_{SO}$ ) est réalisée grâce à l'algorithme de Davidson [85]. Les vecteurs de départ du calcul sont les fonctions  $|\Psi'_m\rangle$  calculées hors spin-orbite sur l'espace modèle  $S_{ref}$ .

Nous venons de montrer les avantages de cette méthode. Soulignons que ce programme nous permet d'accéder à des grandeurs physiques, comme le moment dipolaire, fondamentales pour comprendre les processus photoluminescents comme dans le cas du composé  $\text{NpO}_2^{2+}$  (Thèse de Valérie Vallet p106) et  $\text{PuO}_2^{2+}$  (Thèse de Valérie Vallet p110, [88]).

Les résultats obtenus par cette méthode ont été jusqu'à présent très concluants. Le programme continue à être développé au sein de l'équipe lilloise, notamment afin de traiter des espaces d'interaction de taille croissante.



## Chapitre I.4

# De l'hamiltonien exact du cristal dopé à l'hamiltonien effectif du cluster environné :

### Sommaire

---

|   |           |
|---|-----------|
| <b>I.4.1 Partition de l'hamiltonien dans le modèle du cluster environné :</b> . . . . .                     | <b>55</b> |
| <b>I.4.2 De l'hamiltonien approché aux AIEMP (<i>Ab Initio Environment Model Potentials</i>):</b> . . . . . | <b>59</b> |
| I.4.2.1 L'hamiltonien approché . . . . .  | 59        |
| I.4.2.2 L'environnement d'AIEMP ( <i>ab initio environment model potential</i> ) . . .                      | 60        |

---

### I.4.1 Partition de l'hamiltonien dans le modèle du cluster environné :

Considérons maintenant le cas d'un cristal dopé par une impureté. L'impureté et, éventuellement, les atomes plus proches voisins forment le "cluster" central constitué de  $N_c$  noyaux et de  $n_c$  électrons appartenant au cluster. Le reste du cristal constitue l'environnement et est constitué de  $N_{env}$  noyaux et de  $n_{env}$  électrons. La séparation entre les termes dits d'environnement et le cluster s'appuie sur des hypothèses semblables à celles exposées dans le chapitre I.1. Autrement dit, le cristal est supposé séparable en groupes d'ions à couches électroniques complètes, pour lesquels les interactions internes au groupe et les interactions entre groupes sont dissociées.

En séparant les interactions internes au cluster I.4.1, les interactions internes à l'environnement I.4.2 et les interactions cluster-environnement I.4.3, l'hamiltonien total du cristal  $H_{cris}$  s'écrit, dans

l'approximation de Born-Oppenheimer, sous la forme suivante :

$$H_{cris} = - \sum_{i=1}^{n_c} \frac{\Delta_i}{2} - \sum_{A=1}^{N_c} \sum_{i=1}^{n_c} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j>i}^{n_c} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{B>A}^{N_c} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (I.4.1)$$

$$- \sum_{\beta=1}^{N_{env}} \sum_{\alpha=1}^{n_{env}} \frac{Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} + \sum_{\gamma>\alpha}^{n_{env}} \frac{1}{r_{\alpha\gamma}} + \sum_{\gamma>\beta}^{N_{env}} \frac{Z_\gamma Z_\beta}{R_{\gamma\beta}} - \sum_{\alpha=1}^{n_{env}} \frac{1}{2} \Delta_\alpha \quad (I.4.2)$$

$$- \sum_{A=1}^{N_c} \sum_{\alpha=1}^{n_{env}} \frac{Z_A}{r_{\alpha A}} - \sum_{\beta=1}^{N_{bw}} \sum_{i=1}^{n_c} \frac{Z_\beta}{r_{i\beta}} + \sum_{\alpha}^{n_{env}} \sum_i^{n_c} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\gamma}^{N_{env}} \sum_A^{N_c} \frac{Z_\gamma Z_A}{R_{\gamma A}} \quad (I.4.3)$$

De la même façon que nous avons découlé les mouvements électroniques et nucléaires dans l'approximation de Born-Oppenheimer, nous faisons l'hypothèse que les interactions entre le cluster et son environnement sont faibles, ce qui permet d'écrire la fonction d'onde électronique totale  $|\Psi_{cris}\rangle$  sous la forme d'un produit des fonctions d'onde de chaque entité :

$$|\Psi_{cris}\rangle = \mathcal{N} A_p [\Psi_{clus} \Psi_e \Psi_f \dots \Psi_s] \quad (I.4.4)$$

où  $\mathcal{N}$  est une constante de normalisation et  $A_p$  est l'antisymétriseur partiel de la fonction d'onde qui va garantir le respect de la règle de Pauli par rapport à l'échange de 2 électrons.

$|\Psi_{clus}\rangle$  est la fonction d'onde électronique du cluster, supposée à couches fermées, des  $n_c$  électrons et des  $N_c$  noyaux. Elle peut s'exprimer sous forme d'un déterminant de Slater, construit sur les spin-orbitales des  $n_c$  électrons.

$$|\Psi_{clus}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_c!}} \det \left[ \varphi_1^{clus}(1)\alpha(1)\varphi_1^{clus}(2)\beta(2), \dots, \varphi_{n_c/2}^{clus}(n_c-1)\alpha(n_c-1)\varphi_{n_c/2}^{clus}(n_c)\beta(n_c) \right] \quad (I.4.5)$$

où les fonctions  $\varphi_i^{clus}$  sont les  $n_c/2$  orbitales occupées du cluster.

Il en est de même pour les  $|\Psi_e\rangle, |\Psi_f\rangle, \dots, |\Psi_s\rangle$  qui sont les fonctions d'onde qui décrivent les ions (ou groupement d'ions) e, f, ..., s extérieurs au cluster. Par exemple pour le groupe e,  $\Psi_e$  est de la forme :

$$|\Psi_e\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \det \left[ \varphi_1^e(1)\alpha(1)\varphi_1^e(2)\beta(2), \dots, \varphi_{n_e/2}^e(n_e-1)\alpha(n_e-1)\varphi_{n_e/2}^e(n_e)\beta(n_e) \right] \quad (I.4.6)$$

où les  $\varphi_i^e$  sont les orbitales de l'ion e.

Dans sa théorie de la séparabilité, McWeeny [1] impose que les orbitales des sous-systèmes remplissent les conditions suivantes :

$$\langle \varphi_i^e | \varphi_j^f \rangle = \delta_{ij} \delta_{ef} \quad \langle \varphi_i^{clus} | \varphi_i^e \rangle = 0 \quad \langle \varphi_i^{clus} | \varphi_j^{clus} \rangle = \delta_{ij} \quad (I.4.7)$$

Ceci impose que les orbitales de chaque sous-système sont orthonormées et qu'elles sont orthogonales à celles des sous-systèmes voisins. Mais l'orthogonalité ne signifie pas nécessairement localisation. La figure I.4.1 illustre ce point. Dans le cas (a), les deux orbitales sont localisées (recouvrement faibles) et quasi-orthogonales. Dans le cas (b), la fonction  $\varphi_1$  est plus délocalisée que dans le cas (a). Pour être orthogonale à la fonction  $\varphi_2$ , elle doit aussi être délocalisée vers le centre 2. Néanmoins, dans bon nombre de situations, si la division du cristal est judicieuse, c'est-à-dire,

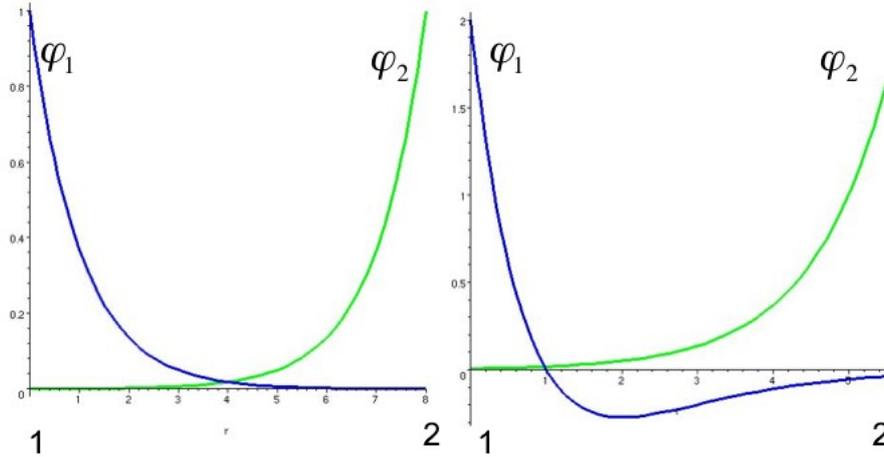


FIG. I.4.1 – Illustration des conditions de “forte-orthogonalité” entre deux orbitales  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  centrées en  $r=0$  et en  $r=8$  u.a.

si on veille à effectuer la coupure dans des zones de faibles recouvrements, les deux premières équations se vérifient assez bien. Ceci est d'autant plus valable que le système est localisé et ionique.

Lorsqu'on calcule l'énergie totale du cristal :

$$E_{tot} = \langle \Psi_{cris} | H_{cris} | \Psi_{cris} \rangle \quad (I.4.8)$$

en tenant compte de l'écriture de la fonction d'onde totale développée ci-dessus et des différentes approximations, dont le gel de l'environnement, il est aisé de montrer que les termes représentant des interactions entre particules de l'environnement n'introduisent qu'un déplacement constant de l'énergie totale.

L'interaction coulombienne noyau-noyau de l'environnement (troisième terme de la ligne de l'expression I.4.2) ainsi que l'interaction coulombienne électronique de l'environnement (second terme de la ligne de l'expression I.4.2) vont être des constantes que nous noterons respectivement  $E_{N_{env}}$  et  $E_{n_{env}}$ . Enfin, l'interaction noyau-électron  $E_{N_{env},n_{env}}$  de l'environnement sera aussi une constante dans cette approximation du cristal gelé.

L'énergie totale du système s'écrit alors sous la forme de termes indépendants les uns des autres.

- Le premier terme représente l'énergie du cluster isolé de toute interaction avec le cristal.

$$E_{clus} = \langle \Psi_{cris} | - \sum_{i=1}^{n_c} \frac{\Delta_i}{2} - \sum_{A=1}^{N_c} \sum_{i=1}^{n_c} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j>i}^{n_c} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{B>A}^{N_c} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} | \Psi_{cris} \rangle \quad (I.4.9)$$

Dans la mesure où les conditions d'orthogonalité postulées en (I.4.7) sont vérifiées,  $E_{clus}$  peut s'exprimer plus simplement en remplaçant la fonction d'onde  $|\Psi_{cris}\rangle$  du cristal total

par celle du cluster :

$$E_{clus} = \langle \Psi_{clus} | \sum_i^{n_c} \left( -\frac{\Delta_i}{2} - \sum_{A=1}^{N_c} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j>i}^{n_c} \frac{1}{r_{ij}} \right) + \sum_{B>A}^{N_c} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} | \Psi_{clus} \rangle = \langle \Psi_{clus} | H_{clus} | \Psi_{clus} \rangle \quad (\text{I.4.10})$$

– Le second terme représente l'énergie d'interaction entre les particules du cluster et celles de l'environnement.

$$\begin{aligned} E_{clus-env} &= \langle \Psi_{cris} | - \sum_{\beta=1}^{N_{env}} \sum_{i=1}^{n_c} \frac{Z_{\beta}}{r_{i\beta}} + \sum_{\alpha}^{n_{env}} \sum_i^{n_c} \frac{1}{r_{i\alpha}} | \Psi_{cris} \rangle \\ &+ \sum_e^{env} \langle \Psi_e | - \sum_{A=1}^{N_c} \sum_{\alpha=1}^{n_{env}} \frac{Z_A}{r_{\alpha A}} | \Psi_e \rangle \\ &+ \sum_{\gamma}^{N_{env}} \sum_A^{N_c} \frac{Z_{\gamma} Z_A}{R_{\gamma A}} \end{aligned} \quad (\text{I.4.11})$$

Dans ce terme, la séparation entre les interactions électroniques et les interactions nucléaires semble judicieuse. En effet, si on reste dans l'hypothèse du cristal gelé en l'étendant au cluster, le terme en  $\frac{Z_{\gamma} Z_A}{R_{\gamma A}}$  est une constante supplémentaire que nous pourrions calculer une fois pour toute. Il est à remarquer que ce terme aura néanmoins son importance dans les problèmes d'optimisation de géométrie. Il en va de même pour les interactions entre les électrons de l'environnement et les noyaux du cluster représentées par le terme en  $\frac{Z_A}{r_{\alpha A}}$ .

Le premier terme de l'expression définissant l'interaction électronique entre le cluster et l'environnement peut être réécrit de la façon suivante :

$$\langle \Psi_{cris} | - \sum_{\beta=1}^{N_{env}} \sum_{i=1}^{n_c} \frac{Z_{\beta}}{r_{i\beta}} + \sum_{\alpha}^{n_{env}} \sum_i^{n_c} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi_{cris} \rangle \simeq \langle \Psi_{clus} | H_{env} | \Psi_{clus} \rangle \quad (\text{I.4.12})$$

$H_{env}$  pouvant être réduit à une forme effective plus simple au moyen des opérateurs d'échange et de Coulomb (cf I.1.2) :

$$H_{env} = \sum_{i=1}^{n_c} \left\{ - \sum_{\beta=1}^{N_{env}} \frac{Z_{\beta}}{r_{i\beta}} + \sum_{\alpha}^{n_{env}/2} [2J_{\alpha}(i) - K_{\alpha}(i)] \right\} \quad (\text{I.4.13})$$

L'énergie totale s'écrit alors :

$$E_{tot} = \langle \Psi_{clus} | H_{clus} + H_{env} | \Psi_{clus} \rangle + \sum_e^{env} \langle \Psi_e | - \sum_{A=1}^{N_c} \sum_{\alpha=1}^{n_{env}} \frac{Z_A}{r_{\alpha A}} | \Psi_e \rangle + \sum_{\gamma}^{N_{env}} \sum_A^{N_c} \frac{Z_{\gamma} Z_A}{R_{\gamma A}} \quad (\text{I.4.14})$$

## I.4.2 De l'hamiltonien approché aux AIEMP (*Ab Initio Environment Model Potentials*) :

### I.4.2.1 L'hamiltonien approché

Après un certain nombre d'approximations, l'hamiltonien général a été séparé en différents termes décrivant les sous-systèmes  $s(N_e, n_e)$ , contenant  $N_e$  noyaux et  $n_e$  électrons, et leurs interactions respectives. Ces sous-groupes peuvent être des molécules, des groupements d'atomes ou plus simplement des ions. En appliquant le principe variationnel à  $|\Psi_{clus}\rangle$ , en tenant compte de toutes les contraintes imposées (cf I.4.7), on aboutit dans l'approximation HF à une équation aux valeurs propres d'un hamiltonien effectif

Néanmoins, en accord avec la théorie d'Huzinaga et Cantu [2, 89, 90, 3], et étant donné que les orbitales du milieu dans lequel baigne le cluster sont figées, il est possible d'obtenir la fonction d'onde optimale du système, c'est-à-dire celle qui minimisera l'énergie, en travaillant avec l'hamiltonien effectif  $H_{clus}^{eff}$  suivant :

$$H_{clus}^{eff} = H_{clus} + \sum_{i=1}^{n_c} \sum_s^{env} \left[ - \sum_{\beta=1}^{N_e^s} \frac{Z_{\beta}^s - N_{\beta}^s}{r_{i\beta}} \right] \quad (I.4.15)$$

$$+ \sum_{i=1}^{n_c} \sum_s^{env} \left[ - \sum_{\beta=1}^{N_e^s} \frac{N_{\beta}^s}{r_{i\beta}} + \sum_{\alpha}^{n_e^s/2} [2J_{\alpha}(i) - K_{\alpha}(i)] \right] \quad (I.4.16)$$

$$+ \sum_{i=1}^{n_c} \sum_s^{env} \left[ - \sum_{\alpha}^{n_{env}/2} 2\varepsilon_{\alpha} |\varphi_{\alpha}^s\rangle \langle \varphi_{\alpha}^s| \right] \quad (I.4.17)$$

$$H_{clus}^{eff} = H_{clus} + H_{env}^{eff} \quad (I.4.18)$$

Dans cette expression,  $H_{env}^{eff}$  a la forme suivante :

$$H_{env}^{eff} = H_{env} - \sum_i^{n_c} \sum_s^{env} \sum_{\alpha}^{n_{env}/2} 2\varepsilon_{\alpha} |\varphi_{\alpha}^s\rangle \langle \varphi_{\alpha}^s| \quad (I.4.19)$$

Les  $\varepsilon_{\alpha}$  sont les valeurs propres dans l'approximation Hartree-Fock liées aux orbitales  $\varphi_{\alpha}^s$ .

L'équation I.4.15 fait apparaître :

- la contribution à longue portée des charges ponctuelles attachées aux ions de l'environnement,  $(Z_{\beta} - N_{\beta})$  représente la charge effective de l'ion.  $N_{\beta}$  représente le nombre d'électrons de l'atome  $\beta$ . Cette contribution décroît en  $\frac{1}{r}$  ce qui nous engage à ne pas traiter un système trop petit pour rendre compte des effets de l'environnement.
- Puis, apparaissent les termes de Coulomb et d'échange I.4.15 construits avec les orbitales de l'environnement.
- Enfin, le dernier terme de l'équation I.4.19 qui est un projecteur résulte des conditions d'orthogonalité entre le cluster et l'environnement et empêche un éventuel "effondrement" de la fonction d'onde sur les ions de l'environnement.

Le temps nécessaire à la construction de l'hamiltonien peut paraître long à cause des termes d'interaction  $e_{env}^- - e_{clus}^-$ . En fait, dans l'approximation dans laquelle l'environnement est gelé, ce terme

#### I.4.2. De l'hamiltonien approché aux AIEMP (*Ab Initio Environment Model Potentials*) :

se ramène à un opérateur monoélectronique que l'on peut mettre sous une forme modèle *Ab initio Model Potential* (AIMP), comme l'ont montré Barandiarán et Seijo [91].

$$H_{clus}^{eff} = H_{clus} + \sum_s^{env} W_s^{emb} \quad (I.4.20)$$

Les représentations que l'on peut donner au potentiel  $W_s^{emb}$  sont à la discrétion de l'utilisateur et sont discutées dans le paragraphe suivant.

##### I.4.2.2 L'environnement d'AIEMP (*ab initio environment model potential*)

L'idée de remplacer l'effet des électrons de l'environnement sur l'énergie du cluster par celui d'un potentiel effectif *ab initio* est très proche de celle, plus répandue, qui consiste à remplacer dans un atome, les électrons des couches internes (ou électrons de cœur) par un opérateur effectif beaucoup plus simple, qui reproduit aux mieux les résultats d'un calcul précis "tous électrons".

Dans le problème qui nous préoccupe, ici celui du cluster environné, plusieurs approches du problème sont possibles ; néanmoins la philosophie reste identique : il s'agit de représenter au mieux les effets d'écran et les effets d'échange qui peuvent exister entre les ions du cluster et ceux du milieu environnant.

Les formes d'opérateur les plus utilisées sont les formes dites semi-locales (Barandiarán et Seijo [91]) et non-locales (Meijas et Sanz [92]) . Elles seront présentées dans le cadre du cluster environné. Ici, nous rappelons la forme qui va être substituée par les AIEMP :

$$V = -\frac{N_\beta}{r_{i\beta}} + \sum_\alpha^{n_{env}/2} [2J_\alpha(i) - K_\alpha(i)] - \sum_\alpha^{n_{env}/2} 2\varepsilon_\alpha |\varphi_\alpha^s\rangle \langle \varphi_\alpha^s| \quad (I.4.21)$$

$N_\beta$  représente le nombre d'électrons qui vont être substitués par un potentiel. Quelle que soit la forme considérée, la charge efficace  $\frac{Z_\beta - N_\beta}{r_{i\beta}}$  de l'équation I.4.20 pour un ion considéré sera utilisée telle qu'elle apparaît.

##### Représentation semi-locale :

Dans la représentation semi-locale, la séparation du potentiel  $V$  I.4.21 se fait de la façon suivante :

1. En premier lieu, pour représenter la dépendance radiale des opérateurs  $J_c(r)$

$$J_c(r) = -\frac{N_\beta}{r} + \sum_\alpha^{n_{env}/2} 2J_\alpha(r) \quad (I.4.22)$$

qui sont à symétrie sphérique et locaux sont substitués par un potentiel modèle local (radial) exprimé sous la forme d'une somme de fonctions gaussiennes :

$$W_{SL}^{coul} = \frac{1}{r} \sum_k A_k \exp(-\alpha_k r^2) \quad (I.4.23)$$

Ce potentiel aura pour effet d'exercer une répulsion sur les électrons du cluster et une attraction sur les noyaux. Pour assurer un effet correct du pseudopotentiel, il convient de choisir les exposants  $\alpha_k$  des gaussiennes tels qu'ils couvrent le domaine d'action de l'opérateur  $J_c$ .

2. Ensuite, l'opérateur d'échange  $-\sum_{\alpha}^{n_{em}/2} K_{\alpha}(i)$  qui lui, est non-local, est substitué par sa représentation spectrale dans un espace de fonctions de base centrées sur l'ion considéré sur une base de gaussiennes  $\{|\chi_i^e\rangle\}$  [93–95].

$$W_{SL}^{exc} = \sum_i \sum_j |\chi_i^e\rangle A_{ij}^e \langle \chi_j^e| \quad (I.4.24)$$

Comme l'opérateur d'échange est à courte portée, il est suffisant de choisir un nombre limité de fonctions gaussiennes  $\{|\chi_i^e\rangle\}$  pour bien représenter l'opérateur.

En posant  $S_{ij} = \langle \chi_i^e | \chi_j^e \rangle$ , les coefficients  $A_{ij}^e$  s'écrivent :

$$A_{ij}^e = \sum_p \sum_q (S^{-1})_{ip} \langle \chi_p^e | W^{exc} | \chi_q^e \rangle (S^{-1})_{jq} \quad (I.4.25)$$

3. Enfin, l'opérateur  $P^e$  qui a déjà la forme d'une représentation spectrale, est conservé tel qu'il est dans l'équation I.4.21 :

$$P^e = \sum_{\alpha}^{n_c/2} (-2\varepsilon_{\alpha}) |\varphi_{\alpha}^s\rangle \langle \varphi_{\alpha}^s| \quad (I.4.26)$$

La forme générale utilisée pour la représentation semi-locale est donc la suivante :

$$W_{SL} = \frac{q_i}{r} + \frac{1}{r} \sum_k A_k \exp(-\alpha_k r^2) + \sum_i \sum_j |\chi_i^e\rangle A_{ij}^e \langle \chi_j^e| + \sum_{\alpha} (-2\varepsilon_{\alpha}) |\varphi_{\alpha}^s\rangle \langle \varphi_{\alpha}^s| \quad (I.4.27)$$

### Représentation non-locale :

Dans la représentation non-locale, la somme de l'opérateur de Coulomb, de l'opérateur d'échange et de l'opérateur de projection (eq I.4.21) devient :

$$W^{NL} = \frac{Z_{\beta} - N_{\beta}}{r} + \sum_{i,j} |\chi_i^e\rangle C_{ij}^e \langle \chi_j^e| \quad (I.4.28)$$

où  $\{|\chi_i^e\rangle\}$  est une base auxiliaire de gaussiennes comme pour le terme d'échange de l'opérateur semi-local I.4.24. La méthode d'obtention des  $C_{ij}$  est précisée plus loin.

Contrairement à la représentation semi-locale, la forme non-locale inclut aussi dans le projecteur les termes de Coulomb. Les termes de Coulomb étant à longue portée, il est important de travailler avec une base suffisamment étendue, en pratique une base qui permette d'atteindre la limite Hartree-Fock [96].

La technique d'extraction de ces pseudopotentiels dans le cadre des pseudo-environnés restent analogues à celle des atomes. Grâce à un calcul "tous électrons", au moins au niveau Hartree-Fock [27], pour l'état fondamental, les orbitales ainsi que les valeurs propres sont récupérées et stockées. Puis, grâce à un calcul ultérieur la représentation non-locale du potentiel  $V$  (I.4.21) est calculée sur la base des gaussiennes du calcul SCF.

#### I.4.2. De l'hamiltonien approché aux AIEMP (*Ab Initio Environment Model Potentials*) :

---

Il nous reste maintenant à appliquer les différentes méthodes présentées pour résoudre l'équation de Schrödinger pour le cluster environné :

$$H_{clus}^{eff} |\Psi_{clus}\rangle = [H_{clus} + W^{NL}] |\Psi_{clus}\rangle \quad (\text{I.4.29})$$

---

**Bibliographie**

- [1] R. WEENY, *Some Recent Advances in Density Matrix Theory*, Rev. Mod. Phys. **32**, 335 (1960).
- [2] S.HUZINAGA, D.MCWILLIAMS AND A. CANTU, Adv. Quantum Chem. **7**, 187 (1973).
- [3] S. HUZINAGA AND A. A. CANTU, *Theory of Separability of Many-Electron Systems*, J. Chem. Phys. **55**, 5543 (1971).
- [4] B. HURON, J.-P. MALRIEU AND P. RANCUREL, *Iterative perturbation calculations of ground and excited state energies from multiconfigurational Zeroth-order wavefunctions*, J. Chem. Phys. **58**, 5745 (1973).
- [5] R. CIMIRAGLIA, Int. J. Quant. Chem. **60**(167) (1996).
- [6] K. ANDERSSON, P.-Å. MALMQUIST, B. ROOS, A. SADLEJ AND K.WOLINSKI, *Second-Order Perturbation Theory with a CASSCF Reference Function*, J. Phys. Chem **94**, 5483 (1990).
- [7] K. ANDERSSON, P.-Å. MALMQUIST AND B. ROOS, *Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function*, J. Chem. Phys. **96**, 1218 (1992).
- [8] J.MIRALLES, O.CASTELL, R.CABALLOL AND J.-P.MALRIEU, *Specific CI calculation of energy differences : transition energies and bond energies.*, Chem. Phys. **172**, 33 (1993).
- [9] M.BORN AND J. OPPENHEIMER, Ann. Physik **84**, 457 (1927).
- [10] Eds. C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU AND F. LALOË, *Mecanique Quantique* (Editions Hermann, New York, 1993).
- [11] Ed. L. BRILLOUIN, *Actualites Sci. et Ind.* (Hermann, 1934).
- [12] F. SPIEGELMANN, J. MALRIEU, D. MAYNAU AND J. ZURU., J. Chemi. Phys. **83**, 69 (1986).
- [13] E.ROSSI, G.L.BENDAZZOLI, S.EVANGELISTI AND D.MAYNAU, *A full configuration benchmark for the N<sub>2</sub> molecule*, Chem. Phys. Letters **310**(5-6), 530 (1999).
- [14] Ed. J. FRENKEL, *Wave Mechanics. Vol. 2, Advanced General Theory* (Clarendon, 1934).
- [15] E. DALGAARD AND P. JØRGENSEN, *Optimization of orbitals for multiconfigurational reference states*, J. Chem. Phys. **69**, 3833 (1978).
- [16] D. YEAGER AND P. JØRGENSEN, *Convergency studies of second and approximate second order multiconfigurational Hartree–Fock procedures*, J. Chem. Phys. **71**, 755 (1979).

- [17] P. SIEGBAHN, J. ALMLÖF, A. HEIBERG AND B. ROOS, *The complete active space SCF (CASSCF) method in a Newton–Raphson formulation with application to the HNO molecule*, J. Chem. Phys. **74**, 2384 (1981).
- [18] B. ROSS, P. TAYLOR AND P. SIEGBAHN, *A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach*, Chem. Phys. **48**, 157 (1980).
- [19] K. RUEDENBERG, M. SCHMIDT, M. GILBERT AND S. ELBERT, *Are atoms intrinsic to molecular electronic wavefunctions ? I. The model*, Chem. Phys. **71**, 41 (1982).
- [20] —, *Are atoms sic to molecular electronic wavefunctions ? II. Analysis of orbitals*, Chem. Phys. **71**, 51 (1982).
- [21] —, *Are atoms intrinsic to molecular electronic wavefunctions ? III. Analysis of configurations*, Chem. Phys. **71**, 65 (1982).
- [22] D. DUFLLOT, *Thèse : Etude Ab initio du radical ethynyl et de la fragmentation du dicathion éthyne*, Thèse de doctorat (1994).
- [23] C.MØLLER AND M. S. PLESSET, *Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems*, Phys. Rev. **46**, 618 (1934).
- [24] P. EPSTEIN, *The Stark Effect from the Point of View of Schroedinger's Quantum Theory*, Phys. Rev. **28**, 695 (1926).
- [25] R. NESBET, Roy ; Soc. London **A320**, 312 (1926).
- [26] V. FOCK, Z. Physik **61**, 126 (1930).
- [27] D. HARTREE, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89 (1928).
- [28] R. CHAUDHURI, K. FREED, G. HOSE, P. P. K. KOWALSKI, M. WOCH, S. CHATTOPADHYAY, D. MUKHERJEE, Z. ROLIK, Á. SZABADOS, G. TÓTH AND P. SURJÁN, *Comparison of low-order multireference many-body perturbation theories*, J. Chem. Phys. **122**, 134105 (2005).
- [29] C.ANGELI, R. CIMIRAGLIA, S. EVANGELISTI, T. LEINIGER AND J. MALRIEU, *Introduction of n-electron valence states for multireference perturbation theory*, J. Chem. Phys **114**(23), 10252 (2001).
- [30] R. FEYNMAN, *The development of the Space-Time view of Quantum Electrodynamics*, Science **153**, 699 (1966).
- [31] S. LANGHOFF AND E. DAVIDSON, Int. J. Quantum Chem. **8**, 61 (1974).
- [32] P. G. SZALAY AND R. J. BARTLETT, *Multi-reference averaged quadratic coupled-cluster method : a size consistent modification of multi-reference CI*, Chem. Phys. Lett. **214**, 481 (1993).

- [33] F. I. J. RUBIO, A. POVILL AND J.-P. MALRIEU, *A numerical test on the size consistency of some multireference configuration interaction approaches*, Chem. Phys. Letter **200**, 559 (1992).
- [34] B. ROOS AND K. ANDERSSON, *Multiconfigurational perturbation theory with level shift : The Cr potential revisited*, Chem. Phys. Letters **245**, 215 (1995).
- [35] G. GHIGO, B. ROOS AND P.-Å. MALMQUIST, *A modified definition of the zeroth order hamiltonien in multiconfigurational perturbation theory (CASPT2)*, Chem. Phys. Letters **396**, 142 (2004).
- [36] K. DYALL, *The choice of a zeroth-order Hamiltonian for second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent-field reference function*, J. Chem. Phys **102**, 4909 (1995).
- [37] J.-P. M. P. DURAND, *Ab initio Methods in Quantum Chemistry*, Vol. Vol 1 p321 (K.P. Lawley, New York, 1986).
- [38] P. PYYKKÖ, *Relativistic quantum chemistry*, Adv. Quant. Chem. **11**, 353 (1978).
- [39] P. PYYKKÖ AND J. P. DESCLAUX, *Relativity and the periodic system of elements*, Acc. Chem. Res. **12**, 276 (1979).
- [40] K. S. PITZER, *Relativistic effects on chemical properties*, Acc. Chem. Res. **12**, 271 (1979).
- [41] M. KRAUSS AND W. J. STEVENS, *Effective potentials in molecular quantum chemistry*, Ann. Rev. Phys. Chem. **35**, 357 (1984).
- [42] P. A. CHRISTIANSEN, W. C. ERMLER AND K. S. PITZER, *Relativistic effects in chemical systems*, Ann. Rev. Phys. Chem. **36**, 407 (1985).
- [43] K. BALASUBRAMANIAN AND K. S. PITZER, *Relativistic quantum theory*, In : *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry*, Ed. K. P. LAWLEY, Vol. 1 (John Wiley & Sons, New York, 1987).
- [44] V. VALLET, *Thèse : Traitement Electronique des Molécules Contenant des Atomes Lourds*, Thèse de doctorat (2001).
- [45] T. P. DAS, *Relativistic Quantum Mechanics of Electrons* (WA. Benjamin, New York, 1974).
- [46] R. P. FEYNMAN, *Quantum Electrodynamics* (WA. Benjamin, New York, 1961).
- [47] L. LANDAU AND E. LIFSHITZ, *Course of Theoretical Physics. Relativistic Quantum Theory*, Vol. 4 (Mir, Moscow, 1972).
- [48] W. KUTZELNIGG, *Relativistic one-electron Hamiltonians 'for electrons only' and the variational treatment of the Dirac equation*, Chem. Phys. **225**, 203 (1997).
- [49] C. CHANG, M. PÉLISSIER AND P. DURAND, Phys. Scr. **34**, 394 (1986).

- [50] J.-L. HEULLY, I. LINDGREN, E. LINDROTH, S. LUNDQVIST AND A. M. MÄRSTENSON-PENDRILL, *J. Phys. B.* **19**, 2799 (1986).
- [51] A. G. NIKITIN, *On exact Foldy-Wouthuysen transformation*, *J. Phys. A* **31**, 3297 (1998).
- [52] L. L. FOLDY AND S. A. WOUTHUYSEN, *On the Dirac theory of spin 1/2 particle and its non-relativistic limit*, *Phys. Rev.* **78**, 29 (1950).
- [53] M. DOUGLAS AND N. M. KROLL, *Quantum electrodynamical corrections to the fine structure of helium*, *Ann. Phys.* **82**, 89 (1974).
- [54] A. WOLF, M. REIHER AND B. A. HESS, *The generalized Douglas-Kroll transformation*, *J. Chem. Phys.* **117**, 9215 (2002b).
- [55] E. VAN LENTHE, J. G. SNIJDERS AND E. J. BAERENDS, *The zero-order regular approximation for relativistic effects : The effect of spin-orbit coupling in closed-shell molecules*, *J. Chem. Phys.* **105**, 6505 (1996).
- [56] K. G. DYALL, I. P. GRANT, C. T. JOHNSON, F. A. PARPIA AND E. P. PLUMMER, *GRASP : A general-purpose relativistic atomic structure program*, *Comp. Phys. Comm.* **55**, 425 (1989).
- [57] E. VAN LENTHE, R. VAN LEEUWEN, E. J. BAERENDS AND J. G. SNIJDERS, *Relativistic regular two-component Hamiltonians*, *Int. J. Quantum Chem.* **57**, 281 (1996).
- [58] E. VAN LENTHE, E. J. BAERENDS AND J. G. SNIJDERS, *Relativistic regular two-component Hamiltonians*, *J. Chem. Phys.* **99**, 4597 (1993).
- [59] T. NAKAJIMA AND K. HIRAO, *A new relativistic theory : a relativistic scheme by eliminating small components (RESC)*, *Chem. Phys. Lett.* **302**, 383 (1999).
- [60] C. VAN WÜLLEN, *Relation between different variants of the generalized Douglas-Kroll transformation through sixth order*, *J. Chem. Phys.* **120**, 7307 (2004).
- [61] J.-L. HEULLY, I. LINDGREN, E. LINDROTH, S. LUNDQVIST AND A. M. MÄRSTENSON-PENDRILL, *Diagonalisation of the Dirac Hamiltonian as a basis for a relativistic many-body procedure*, *J. Phys. B.* **19**, 2799 (1986).
- [62] G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand, New York, 1945).
- [63] B. EDLÉN, *Atomic spectra*, In : *Encyclopedia of Physics*, Ed. S. FLÜGGE, Vol. XXVII, p. 80 (Springer-Verlag, Berlin, 1962).
- [64] I. SOBEL'MAN, *An Introduction to the Theory of Atomic Spectra* (Pergamon Press, Oxford, 1972).
- [65] V. VALLET, L. MARON, C. TEICHTAIL AND J.-P. FLAMENT, *A two-step uncontracted determinantal effective Hamiltonian-based SO-CI method*, *J. Chem. Phys.* **113**, 1391 (2000).

- [66] R. M. PITZER AND N. W. WINTER, *Spin-orbit (core) and core potential integrals*, Int. J. Quantum Chem. **40**, 772 (1991).
- [67] P. DURAND AND J.-C. BARTHELAT, *A theoretical method to determine atomic pseudopotentials for electronic structure calculations of molecules and solids*, Theor. Chim. Acta **38**, 283 (1975).
- [68] P. A. CHRISTIANSEN, Y. S. LEE AND K. S. PITZER, *Improved ab initio effective core potentials for molecular calculations*, J. Chem. Phys. **71**, 4445 (1979).
- [69] L. MARON, *Apports méthodologiques au traitement de l'interaction spin-orbite. Application à la réactivité des complexes d'actinides*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier (1999).
- [70] L. MARON AND C. TEICHTEIL, *On the accuracy of averaged relativistic shape-consistent pseudopotentials*, Chem. Phys. **237**, 105 (1998).
- [71] J. H. WOOD AND A. M. BORING, *Improved Pauli Hamiltonian for local-potential problems*, Phys. Rev. **18**, 2701 (1978).
- [72] B. METZ, H. STOLL AND M. DOLG, *Small-core multiconfiguration-Dirac-Hartree-Fock-adjusted pseudopotentials for post-d main group elements : application to PbH and PbO*, J. Chem. Phys. **113**, 2563 (2000).
- [73] B. METZ, M. SCHWEIZER, H. STOLL, M. DOLG AND W. LIU, *A small-core multiconfiguration Dirac-Hartree-Fock-adjusted pseudopotential for Tl - application to TlX (X = F, Cl, Br, I)*, Theor. Chem. Acc. **104**, 22 (2000).
- [74] C. TEICHTEIL, L. MARON AND V. VALLET, *Relativistic pseudopotential calculations for electronic excited states*.
- [75] Z. ZHANG AND R. M. PITZER, *Application of relativistic quantum chemistry to the electronic energy levels of the uranyl ion*, J. Phys. Chem. A **103**, 6880 (1999).
- [76] S. YABUSHITA, Z. ZHANG AND R. M. PITZER, *Spin-orbit configuration interaction using the graphical unitary group approach and relativistic core potential and spin-orbit operators*, J. Phys. Chem. A **103**, 5791 (1999).
- [77] R. J. BUENKER AND S. D. PEYERIMHOFF, *Individualized configuration selection in CI calculations with subsequent energy extrapolation*, Theor. Chim. Acta **35**, 33 (1974).
- [78] A. B. ALEKSEYEV, R. J. BUENKER, H.-P. LIEBERMANN, R. LINGOTT AND G. HIRSCH, *Spin-orbit configuration interaction study of the potential energy curves and radiative lifetimes of the low-lying states of bismuth hydride*, J. Chem. Phys. **100**, 2989 (1994).
- [79] M. SJØVOLL, O. GROPEN AND J. OLSEN, *A determinantal approach to spin-orbit configuration interaction*, Theor. Chem. Acc. **97**, 301 (1997).

- [80] C. TEICHTEIL AND F. SPIEGELMANN, *Ab initio molecular calculations including spin-orbit coupling. I. Molecular test on the InH Molecule and application to the g states of the Ar<sub>2</sub><sup>\*</sup> excimer*, Chem. Phys. **81**, 283 (1983).
- [81] L. R. M. CASARRUBIOS, Z. BARANDIARÁN AND L. SEIJO, *Ab initio model potential calculations on the electronic spectrum of Ni<sup>2+</sup>-doped MgO including correlation, spinorbit and embedding effects*, J. Chem. Phys. **105**, 5321 (1996).
- [82] B. SCHIMMELPFENNIG, L. MARON, U. WAHLGREN, C. TEICHTEIL, H. FAGERLI AND O. GROPEN, *On the efficiency of an effective Hamiltonian in spin-orbit CI calculations*, Chem. Phys. Lett. **286**, 261 (1998).
- [83] B. A. HESS, C. M. MARIAN AND S. D. PEYERIMHOFF, *Ab initio calculation of spin-orbit effects in molecules including electron correlation*, In : *Modern Electronic Structure Theory*, Ed. D. R. YARKONY, Vol. 2, pp. 152–278 (World Scientific, Singapore, 1995).
- [84] C. BLOCH, *Sur la Théorie des Perturbations des États liés*, Nucl. Phys. **6**, 329 (1958).
- [85] E. DAVIDSON, *The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices*, J. Comput. Phys **17**, 87 (1975).
- [86] P. Å. MALMQVIST, B. O. ROOS AND B. SCHIMMELPFENNIG, *The restricted active space (RAS) state interaction approach with spin-orbit coupling*, Chem. Phys. Lett **357**, 230 (2002).
- [87] B. A. HESS AND C. M. MARIAN, *Relativistic effects in the calculation of electronic energies*, In : *Computational Molecular Spectroscopy*, Eds. P. JENSEN AND P. R. BUNKER, pp. 169–219 (John Wiley & Sons, Sussex, 2000).
- [88] L. MARON, T. LEININGER, B. SCHIMMELPFENNIG, V. VALLET, J.-L. HEULLY, C. TEICHTEIL, O. GROPEN AND U. WAHLGREN, *On the investigation of the low-lying excited states of PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>*, Chem. Phys. **244**, 195 (1999).
- [89] G. HOJER AND J. CHUNG, *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 623 (1978).
- [90] V. BONIFACIC AND S. HUZINAGA, *Atomic and molecular calculations with the model potential method. I*, J. Chem. Phys. **60**, 2779 (1974).
- [91] Z. BARANDIARÁN AND L. SEIJO, *The ab initio potential representation of the crystalline environment. Theoretical Study of local distorsion on NaCl : Cu<sup>+</sup>*, J. Chem. Phys. **89**, 5739 (1988).
- [92] J. MEIJAS AND J. SANZ, *Compact model potentials for ab initio embedded cluster calculations. Part I. Basic formulation*, J. Chem. Phys. **102**, 327 (1995).
- [93] S. HUZINAGA, *Can. J. Chem.* **73**, 619 (1995).
- [94] R. N. DIXON AND I. ROBERTSON, *Mol. Phys.* **37**, 1223 (1979).
- [95] Eds. P. DURAND AND J. MALRIEU, *Ab initio Methods in Quantum Chemistry* (1987).

- [96] Eds. A. SZABÓ AND N. OSTLUND, *Modern Quantum Chemistry* (Macmillian Publishing, 1982).



## **Deuxième partie**

### **De l'ion isolé au cluster environné.**

# Introduction

Traiter le cristal imparfait (donc non-périodique) dans son intégralité est une tâche impossible. Néanmoins, on sait que la luminescence des cristaux dopés est liée aux ions substituants et autres défauts de la matrice. C'est dans ce contexte qu'a été initiée l'approche locale des matériaux dopés. La difficulté majeure est de reproduire au mieux les interactions matrice-dopant pour essayer de comprendre les spectres de luminescence. Cette approche nécessite de connaître évidemment les propriétés du cristal et donc de s'intéresser à celui-ci d'abord dans son état "pur", d'en connaître les sites de substitution et leurs symétries. Celles-ci vont conférer des propriétés spectroscopiques typiques au cristal dopé qui nous pousseront donc à faire un bref rappel de notions de la théorie des groupes. Avant toute autre chose, il est impossible d'aller plus avant dans ces recherches sans d'abord valider nos méthodes de calculs présentées dans la première partie. Le premier test se fera sur les ions dopants isolés.

Une autre voie possible est de regarder l'effet du champ cristallin sur un ion dans un site de symétrie donnée. Nous pourrions, en introduisant le couplage spin-orbite, établir la variation des écarts énergétiques en fonction du champ  $\vec{E}_{crys}$  et tracer ainsi des diagrammes analogues à ceux de Tanabe-Sugano en incluant le spin-orbite. Ces résultats seront comparés aux calculs effectués sur un ion dopant environné de charges ponctuelles. Nous présenterons en dernier lieu la méthode utilisée dans nos calculs, méthode initiée par Luis Seijo et Zoila Barandiarán [1]. On peut voir en cette partie une méthode de travail nécessaire et préliminaire à la compréhension plus fine de la photoluminescence des matériaux dopés.

Nous porterons plus particulièrement notre attention sur l'ion  $Ce^{3+}$  et l'ion  $Bi^{3+}$ , qui seront utilisés pour doper respectivement les matrices cristallines  $LiYF_4$  et  $Y_2O_3$ . Nous présenterons les raisons qui nous ont menés à faire ces choix.



## Chapitre II.1

# L'ion isolé : Spectroscopie et test des méthodes de chimie quantique.

### Sommaire

---

|  |    |
|--|----|
| II.1.1 L'ion bismuth $\text{Bi}^{3+}$ . . . . .  | 75 |
| II.1.2 L'ion cerium $\text{Ce}^{3+}$ : . . . . . | 81 |

---

Avant d'étudier des cristaux dopés, la "démarche scientifique" nous pousse à nous assurer de la pertinence de nos outils théoriques. Un premier test est réalisé ici sur les ions lourds qui nous intéresseront dans la suite et pour lesquels le couplage spin-orbite aura autant d'importance que les effets de corrélation. Dans le cadre de l'approche locale du cluster environné, il est intéressant de travailler avec un nombre réduit d'électrons de valence à traiter explicitement. Les pseudo-potentiels de cœur relativistes, qui permettent de subsituer les électrons du cœur, deviennent dès lors des outils puissants, à condition de s'assurer qu'ils rendent parfaitement compte de la spectroscopie de l'ion considéré lors de calculs poussés incluant le couplage spin-orbite ainsi que la corrélation dynamique.

Nous avons donc comparé différents pseudo-potentiels et différentes bases d'orbitales pour l'ion  $\text{Bi}^{3+}$  isolé, qui présente une spectroscopie *a priori* simple, puisqu'il est à couches fermées dans son état fondamental. A l'instar de l'ion bismuth, l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  qui ne possède qu'un seul électron non-apparié, en l'occurrence un électron  $f$ , et dont les énergies de transition sont bien connues servira de référence pour les outils présentés précédemment.

### II.1.1 L'ion bismuth $\text{Bi}^{3+}$ .

L'atome du bismuth possède 83 électrons dans sa forme neutre. Dans sa forme triplement ionisée il en reste 80 et sa configuration électronique est :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 \quad (\text{II.1.1})$$

Comme les ions isoélectroniques  $\text{Tl}^+$  et  $\text{Pb}^{2+}$ , l'ion  $\text{Bi}^{3+}$  relève d'un couplage intermédiaire entre le couplage  $LS$  et le couplage  $jj$ , néanmoins plus proche du couplage Russell-Saunders ( $LS$ ).

### II.1.1. L'ion bismuth $\text{Bi}^{3+}$ .

| Ion $\text{Bi}^{3+}$                 | $^3P_0$ | $^3P_1$ | $^3P_2$ | $^1P_1$ |
|--------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| $\Delta E(^1S_0 \Rightarrow X)$ (eV) | 8.795   | 9.410   | 11.950  | 14.203  |

TAB. II.1.1 – Termes spectraux expérimentaux des composantes  $J$  de la configuration  $6s6p$  de l'ion  $\text{Bi}^{3+}$ .

L'ion  $\text{Bi}^{3+}$  possède donc 2 électrons de valence de spin opposés occupant l'orbitale  $6s$ . L'état associé est donc un état singulet de moment angulaire global nul :  $^1S$ . La première configuration excitée est la configuration  $6s6p$ . Les états associés à cette configuration sont, dans le modèle de Russell-Saunders, un triplet et un singulet :  $^3P$  et  $^1P$ . Les composantes spin-orbite associées sont, pour l'état fondamental la composante  $^1S_0$ , pour l'état excité singulet la composante  $^1P_1$  et pour l'état excité triplet les composantes  $^3P_0$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_2$ .

La séparation de ces trois composantes suit la règle des intervalles de Landé [2] lorsqu'on ne tient pas compte de l'interaction entre composantes de même  $J$ . L'expérience montre que les énergies des différentes composantes ne suivent pas cette règle. Si la règle de Landé était respectée, le rapport entre les distances énergétiques ( $E(^3P_2) - E(^3P_1)$ ) et ( $E(^3P_1) - E(^3P_0)$ ) aurait exactement la valeur 2 alors qu'il est expérimentalement égal à 2.06. En fait, l'élément de matrice  $\langle ^1P_1 | H_{SO} | ^3P_1 \rangle$  n'étant pas négligeable par rapport à l'écart énergétique entre  $^1P$  et  $^3P$ , les composantes de même  $J$  vont interagir et se repousser. C'est ce que nous pouvons constater dans le tableau II.1.2.

L'idée est de tester maintenant notre chaîne de programmes sur cet ion comme nous le ferons pour le cérium. La première étape de ce travail est d'abord de choisir un pseudopotentiel et une base qui nous permettront de représenter au mieux la spectroscopie de l'ion. Pour ce faire nous avons testé trois types de bases avec des pseudopotentiels relativistes de cœur différents. Il est *a priori* intéressant de travailler avec un système ne contenant que deux électrons à corrélérer ; c'est pourquoi nous avons décidé de tester en premier lieu les pseudopotentiels du bismuth à 78 électrons de cœur (grand cœur) [3, 4] établis par Küchle et Stoll *et al* et leurs bases respectives ( $6s6p3d2f/4s4p3d2f$  pour le pseudopotentiel 78MDF et  $7s6p1d/5s6p1d$  pour le pseudopotentiel 78MWB), puis le pseudopotentiel à petit cœur du bismuth à 60 électrons de cœur et sa base  $20s20p9d3f/6s6p4d3f2g$  [3]. Les pseudopotentiels grand cœur sont corrigés pour les effets de polarisation de cœur par un CPP (core-polarization potential).

#### Pseudopotentiels de cœur à 78 électrons [3, 4].

Comme nous l'avons dit précédemment, nous avons effectué un calcul MCSCF avec le programme HONDO sur l'ion  $\text{Bi}^{3+}$ , en utilisant deux types d'ECP relativistes à 78 électrons [3, 4]. Par relativiste, il faut entendre effets scalaires de Darwin et de masse-vitesse qui sont importants dans les couches internes où la vitesse des électrons est très grande. Ensuite nous avons corrélé les électrons de valence avec les méthodes CIPSI et DDCI corrigée pour satisfaire la propriété de size-consistence (Correction de Davidson définie dans l'article III.1), puis, en ajoutant l'opérateur spin-orbite, nous avons obtenu les différentes composantes spin-orbite de l'ion à l'aide du logiciel EPCISO (cf tableau II.1.2). L'espace modèle du calcul SOCI correspond à un CAS sur les orbitales  $6s$  et  $6p$  complété par les mono-excitations (Espace CAS+S).

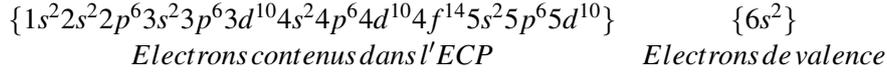


FIG. II.1.1 – Coupure entre la valence et le cœur pour les deux ECP-78

Le fait de ne conserver que deux électrons actifs (les électrons  $6s$ ) ne permet pas d'inclure dans l'espace d'IC certains déterminants mettant en jeu les orbitales externes du cœur. Le fait de geler ces électrons en les incluant dans le pseudopotentiel ne permet pas de rendre compte, d'une part de la contraction du cœur lors de l'ionisation, et d'autre part de la relaxation du cœur lorsqu'on crée une modification de la structure en excitant un des électrons de la couche de valence.

**Le CPP (Core-Polarization Potential) :** Une correction peut être effectuée pour tenir compte de la relaxation du cœur soumis à un moment dipolaire non nul. Cette correction consiste à rajouter un potentiel dit de polarisation. Initialement développé par Müller et Meyer [5, 6] pour des calculs tous-électrons, puis utilisé par Fuentealba et al [7–10], ce potentiel  $V_{pol}$  prend la forme suivante :

$$V_{pol} = \sum_{\lambda} \frac{1}{2} \alpha_{\lambda} f_{\lambda}^2 \quad (\text{II.1.2})$$

où  $\alpha_{\lambda}$  représente la polarisabilité dipolaire du cœur  $\lambda$  et  $\vec{f}_{\lambda}$  est le champ électrique au noyau  $\lambda$  créé par les électrons de valence et éventuellement les autres noyaux :

$$\vec{f}_{\lambda} = \sum_i \frac{\vec{r}_{\lambda i}}{r_{\lambda i}^3} (1 - \exp(-\delta_{\lambda} r_{\lambda i}^2)) - \sum_{\mu \neq \lambda} Q_{\mu} \frac{\vec{r}_{\lambda \mu}}{r_{\lambda \mu}^3} (1 - \exp(-\delta_{\lambda} r_{\lambda \mu}^2)). \quad (\text{II.1.3})$$

Le paramètre  $\delta_{\lambda}$  est appelé facteur de coupure (cutoff). Le facteur  $1 - \exp(-\delta_{\lambda} r_{\lambda \mu}^2)$  est introduit pour réduire l'effet du champ électrique à l'intérieur du cœur de l'atome  $\lambda$ . Ceci est illustré par la figure II.1.2.

Une fois le CPP introduit, nous pouvons effectuer nos différents tests. Nos travaux nous permettant à calculer des spectres d'absorption et à interpréter les fluorescences, il est nécessaire de minimiser les sources d'erreur dès les calculs atomiques. Nous avons effectué d'autres calculs utilisant les méthodes CCSD(T) (Coupled cluster +single, double and triple excitations) basée sur la théorie des électrons couplés [11, 12], MRCI et MR-AQCC (Average quadratic coupled cluster) variante de la méthode MRCI qui inclut de manière itérative les corrections de size-consistence définies dans le chapitre III.1 (Coupled-Cluster) [13].

**Résultats obtenus avec le potentiel grand cœur ECP78MWB :** Après introduction du couplage spin-orbite avec un habillage issu de deux méthodes de corrélations différentes (CIPSI et DDCI) dans les calculs, nous obtenons les résultats présentés dans le tableau II.1.2. Bien que non totalement satisfaisantes, nous voyons clairement que les composantes  $J = 1$  se couplent via l'hamiltonien  $H_{SO}$ . En effet, la composante singulet  $^1P_1$  voit son énergie croître de 0.3 eV. De plus, l'éclatement spin-orbite entre les différentes composantes du triplet  $^3P_{2,1,0}$  correspond assez bien à l'expérience. La composante  $J = 2$  et la composante  $J = 0$  sont distantes de 2.95 eV (dans le calcul habillé par les énergies issues de CIPSI) à comparer aux 3.1 eV observés expérimentalement. De

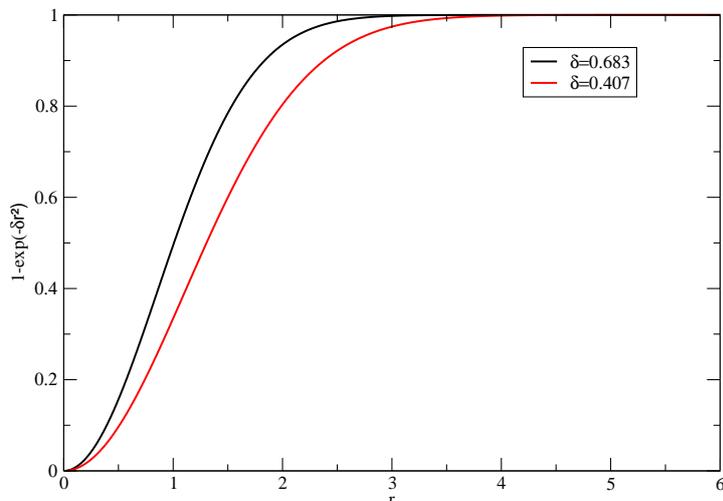


FIG. II.1.2 – **Exemple de fonction de coupure** ( $1 - \exp(-\delta r^2)$ ) ( $\delta = 0.683$  **courbe verte**,  $\delta = 0.407$  **courbe rouge**). **La valeur du facteur  $\delta$  est inversement proportionnelle au rayon de l'atome.** .

même, l'écart énergétique entre la composante  $J = 1$  et la composante  $J = 0$  est 0.56 eV pour nos calculs, alors qu'il est de 0.615 eV expérimentalement.

Au vu de ces premiers résultats, nous pouvons dire que la méthode de traitement de l'effet spin-orbite est satisfaisante. Néanmoins, si l'éclatement spin-orbite est relativement bien rendu, il n'en est pas de même pour la corrélation électronique, qui va essentiellement nous permettre de positionner les niveaux d'énergie par rapport au niveau fondamental. C'est pour ces raisons que nous avons testé l'ECP-78MDF déterminé pour reproduire les niveaux atomiques calculés par une méthode Multireference-DIRAC-HF[4].

**Résultats obtenus avec le potentiel grand cœur ECP78MDF :** Contrairement au cas précédent, les calculs effectués avec cet ECP offrent de bien meilleurs résultats. Ces derniers sont présentés dans le tableau II.1.2. La précision des calculs est de moins de 2% d'erreur pour les états les plus bas. L'écart énergétique entre les composantes  $J = 2$  et  $J = 0$  est de 3.02 eV (3.1 eV expérimentalement) et celui entre  $J = 1$  et  $J = 0$  est de 0.55 eV (0.56 eV exp). Grâce à l'amélioration de l'ECP, le positionnement des niveaux par rapport à l'expérience est quasi-idéal dans le cas où l'habillage est issu de la méthode perturbative CIPSI. Néanmoins, même en améliorant l'IC en augmentant l'espace de référence, le niveau singulet excité de la configuration  $6s6p$  reste à 0.2 eV de la position expérimentale souhaitée. Le calcul avec un habillage issu des méthodes variationnelles (DDCI [14], MRCI et AQCC[13]) nous donne des résultats différents. Les énergies des composantes du triplet (9.2 eV) sont en moyenne de 0.2 eV plus hautes que dans le cas précédent et l'énergie du singulet (14.03) est 0.1 eV plus élevée. Bien que le singulet soit mieux positionné par rapport à l'expérience, le triplet est lui moins bien décrit.

**Résultats obtenus avec le potentiel petit cœur à 60 électrons : ECP60MDF[15].**

Le fait de traiter explicitement 20 électrons de valence au lieu de seulement 2 augmente considérablement le nombre de configurations disponibles pour assurer une bonne description de la corrélation et de la repolarisation des orbitales. En apportant autant de soin que précédemment à nos calculs, nettement plus gros maintenant, nous obtenons les résultats reportés dans le tableau II.1.3 pour différents habillages. Les calculs de corrélation ont été effectués grâce aux méthodes perturbatives (CIPSI, CASPT2) et à la méthode monoréférence variationnelle CCSD et aux méthodes multiréférences variationnelles DDCI, MRCI et AQCC.

$$\left\{ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} \right\} \quad \left\{ 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 \right\}$$

*Electrons contenus dans l'ECP*                      *Electrons de valence*

**FIG. II.1.3 – Coupure entre le cœur et la valence pour ECP60MDF sans CPP.**

Bien que ne présentant finalement que peu de différence avec les résultats obtenus avec l'ECP78MDF, l'ECP60MDF permet de mieux positionner l'état singulet  $^1P_1$  par rapport au fondamental. Expérimentalement, la transition électronique de l'état fondamental vers l'état singulet se produit à une énergie de 14.2 eV, valeur proche de la valeur calculée 14.10 eV en moyenne dans les cas les meilleurs. L'habillage des énergies grâce à un calcul DDCI donne des résultats très satisfaisants. Certes l'amélioration peut paraître faible, néanmoins elle permet d'obtenir des différences notables sur nos calculs de spectre d'absorption. Notons que la méthode CASPT2 tend à sous-estimer l'énergie du singulet. Cette erreur est corrigée par l'utilisation des matrices de Fock modifiées (G1, G2, G3) et l'utilisation du facteur IPEA à 0.5 ua. Bien que les erreurs absolues restent notables, toutes les méthodes de corrélation donnent des énergies comparables.

| Ion $Bi^{3+}$              | exp    | ECP78MWB    |            | ECP78MDF    |            | ECP60MDF    |            |
|----------------------------|--------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
|                            |        | dress CIPSI | dress DDCI | dress CIPSI | dress DDCI | dress CIPSI | dress DDCI |
| $^3P_0$                    | 8.795  | 9.59        | 9.62       | 8.85        | 9.15       | 8.91        | 8.91       |
| $^3P_1$                    | 9.410  | 10.15       | 10.18      | 9.40        | 9.66       | 9.48        | 9.49       |
| $^3P_2$                    | 11.95  | 12.54       | 12.57      | 11.87       | 11.81      | 11.70       | 11.94      |
| $^1P_1$                    | 14.203 | 14.64       | 14.68      | 14.01       | 13.98      | 14.08       | 14.15      |
| Erreur relative moyenne(%) |        | 6.5         | 6.8        | 0.7         | 2.2        | 1.25        | 0.7        |

**TAB. II.1.2 – Niveaux d'énergie en eV des composantes de la configuration  $6s6p$  de l'ion  $Bi^{3+}$  pour différents ECP et différentes méthodes corrélées utilisées pour habiller la matrice SOCI.**

### II.1.1. L'ion bismuth $\text{Bi}^{3+}$ .

|                             |                 | ECP78MDF |       | ECP60MDF |       |           | exp.            |
|-----------------------------|-----------------|----------|-------|----------|-------|-----------|-----------------|
|                             |                 | DDCI     | AQCC  | DDCI     | AQCC  | IPEA 0.35 |                 |
| $ ^1S_0\rangle \Rightarrow$ | $ ^3P_1\rangle$ | 0.055    | 0.057 | 0.031    | 0.026 | 0.031     |                 |
| $ ^1S_0\rangle \Rightarrow$ | $ ^1P_1\rangle$ | 0.885    | 0.882 | 0.494    | 0.502 | 0.489     | $0.88 \pm 0.15$ |

TAB. II.1.4 – Composantes du moment de transition dipolaire électrique  $\langle X|\vec{\mu}|^1S_0\rangle$  et force d'oscillateur pour l'ECP60MDF et l'ECP 78MDF.

| ECP 60 MDF          | $\Delta E(^1S_0 \Rightarrow X)$ (eV) | perturbative methods |        |           |           |           |            |            |           |
|---------------------|--------------------------------------|----------------------|--------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|
|                     | exp.                                 | CIPSI                | CASPT2 | CASPT2 G1 | CASPT2 G2 | CASPT2 G3 | IPEA(0.25) | IPEA(0.35) | IPEA(0.5) |
| $^3P_0$             | 8.795                                | 8.91                 | 8.89   | 9.02      | 9.02      | 9.02      | 8.92       | 8.98       | 8.94      |
| $^3P_1$             | 9.410                                | 9.410                | 9.45   | 9.59      | 9.59      | 9.59      | 9.49       | 9.56       | 9.52      |
| $^3P_2$             | 11.95                                | 11.70                | 11.88  | 12.01     | 12.01     | 12.01     | 11.90      | 11.95      | 11.93     |
| $^1P_1$             | 14.203                               | 14.08                | 13.88  | 14.08     | 14.10     | 14.10     | 13.99      | 14.02      | 14.09     |
| Erreur relative (%) |                                      | 1.06                 | 1.10   | 1.42      | 1.42      | 1.42      | 1.02       | 1.24       | 0.94      |

| ECP 60 MDF          | $\Delta E(^1S_0 \Rightarrow X)$ (eV) | variational methods |         |       |          |       |       |
|---------------------|--------------------------------------|---------------------|---------|-------|----------|-------|-------|
|                     | exp.                                 | DDCI                | DDCI+DC | MRCI  | MRCI+ DC | CCSDT | AQCC  |
| $^3P_0$             | 8.795                                | 8.91                | 8.93    | 8.64  | 8.77     | 8.72  | 8.74  |
| $^3P_1$             | 9.410                                | 9.49                | 9.51    | 9.27  | 9.38     | 9.34  | 9.36  |
| $^3P_2$             | 11.95                                | 11.94               | 11.97   | 11.64 | 11.76    | 11.71 | 11.74 |
| $^1P_1$             | 14.203                               | 14.15               | 14.06   | 14.23 | 14.15    | 14.30 | 14.20 |
| Erreur relative (%) |                                      | 0.67                | 0.90    | 1.51  | 0.64     | 1.08  | 0.73  |

TAB. II.1.3 – Niveaux d'énergie des composantes de la configuration  $6s6p$  de l'ion  $\text{Bi}^{3+}$  pour le pseudopotentiel ECP60MDF avec différentes matrices pour habiller la matrice SOCI. (Le sigle DC signifie "Davidson Correction" qui est une correction de *size-consistence*).

Il est aussi intéressant de porter notre attention sur les moments dipolaires et, de ce fait, sur les forces d'oscillateur.

$$F_{ij} = \frac{2}{3} |\langle i|\vec{\mu}|j\rangle|^2 * (E_j - E_i) \quad (\text{II.1.4})$$

Nous avons reporté dans le tableau II.1.4 les composantes du moment de transition dipolaire électrique  $\langle X|\vec{\mu}|^1S_0\rangle$  ainsi que les forces d'oscillateur.

**Analyse :** Le tableau II.1.4 montre les composantes du moment de transition dipolaire électrique associées à l'absorption de l'état fondamental vers les états excités. Selon les règles de sélection, seules les transitions entre états de même multiplicité de spin sont autorisées en ignorant le couplage spin-orbite. Or, bien que la transition singulet-singulet soit la plus intense, il existe un faible moment dipolaire autorisant la transition singulet-triplet résultant de l'interaction spin-orbite. La force d'oscillateur associée à la transition  $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$  est 10 fois plus intense que la transition  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  (cf tab II.1.4).

Le triplet  $^3P_1$  et le singulet  $^1P_1$  se couplent pour donner deux états, l'un majoritairement triplet noté *A* (II.1.5), l'autre singulet noté *B* (II.1.6).

$$|A\rangle = 0.96 |^3P_1\rangle + 0.28 |^1P_1\rangle \quad (\text{II.1.5})$$

$$|B\rangle = 0.96 |^1P_1\rangle + 0.28 |^3P_1\rangle \quad (\text{II.1.6})$$

Expérimentalement Migdalek et Baylis ont mesuré la force d'oscillateur de  $\text{Bi}^{3+}$  associée à

|                          | Energie en $cm^{-1}$ (exp.) | Energie en $cm^{-1}$ (calc.)<br>(Habillage Cipsi+Diagram) | Energie en $cm^{-1}$ (calc.)<br>(Habillage DDCl) | Energie en $cm^{-1}$<br>(Habillage CAS+Cor Dav) | Energie en $cm^{-1}$ (calc.)<br>(Habillage IPEA=0.3) |
|--------------------------|-----------------------------|---|--|---|--|
| $^2F_{5/2}$              | 0                           | 0   | 0  | 0   | 0  |
| $^2F_{7/2}$              | 2253                        | 2050  | 2253   | 2268  | 2254   |
| $^2D_{3/2}$              | 49737                       | 47747   | 44800  | 44210   | 48782  |
| $^2D_{5/2}$              | 52226                       | 50206   | 47111  | 46538   | 51094  |
| $^2S_{1/2}$              | 86602                       | 83911   | 84306  | 83506   | 87245  |
| $^2P_{1/2}$              | 122585                      | /   | /  | /   | /  |
| $^2P_{3/2}$              | 127292                      | /   | /  | /   | /  |
| Erreur relative moyenne% |                             | 5.0   | 5.6  | 6.5   | 1.2  |

TAB. II.1.5 – Niveaux spectroscopiques en  $cm^{-1}$  expérimentaux du  $Ce^{3+}$  isolé et calculés en utilisant différentes méthodes corrélées pour habiller la matrice SO-CI.

la transition  $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$  [16]. Pour la transition singulet-singulet, la force d'oscillateur est égale à  $0.88 \pm 0.15$ . Notons que les calculs effectués avec le pseudo potentiel grand cœur nous donnent un moment dipolaire en parfait accord avec celui mesuré expérimentalement pour la transition singulet-singulet et double de ceux obtenus en utilisant le pseudopotentiel petit cœur. C'est pourquoi dans les calculs réalisés dans le cas de l'approche du cluster environné, nous avons conservé le potentiel grand-cœur pour décrire le bismuth. Ces résultats seront rappelés dans le chapitre III.1 pour plus de clarté.

## II.1.2 L'ion cerium $Ce^{3+}$ :

De nombreux expérimentateurs se sont intéressés au cérium, qui présente une fluorescence du type 4f-5d par les règles de sélection du moment dipolaire électrique. Cet ion se présente donc comme un excellent candidat pour le dopage de matrice, en vue d'obtenir, en particulier, des scintillateurs très efficaces, voire des cristaux lasers.

Appartenant à la classe des lanthanides, le cérium possède 58 électrons dans sa forme neutre. L'ion  $Ce^{3+}$  possède 55 électrons et est à couche ouverte 4f<sup>1</sup>. Sa configuration fondamentale s'écrit :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^1 \quad (\text{II.1.7})$$

En utilisant la notation du couplage Russell-Saunders, nous obtenons pour l'état électronique fondamental un doublet  $^2F$  avec deux composantes  $J=5/2$  et  $J=7/2$ . Les premiers états excités sont les composantes  $^2D_{3/2}$ ,  $^2D_{5/2}$  de l'état  $^2D$  provenant de l'excitation  $4f \rightarrow 5d$ , suivies d'un autre doublet de composante  $^2S_{1/2}$  issu de l'excitation  $4f \rightarrow 6s$  et enfin pour l'excitation  $4f \rightarrow 6p$  les deux composantes  $^2P_{1/2}$  et  $^2P_{3/2}$  du doublet  $^2P$ . D'après les tables de Moore nous avons pu dresser la colonne n°(exp) du tableau II.1.5.

La configuration  $4f^0 6p^1$ , d'énergie élevée, sera écartée de nos calculs.

La base utilisée pour ce type de calcul est la base (14s13p10d8f6g)/(6s6p5d4f3g) déduite de la base ANO de Cao et Dolg [17, 18]. Le pseudopotentiel est un ECP petit cœur (small-core) relativiste à 28 électrons incluant tous les électrons jusqu'aux couches n=3 [19]. Nous avons pris un ECP à très petit cœur parce que la sous-couche 4f est relativement interne dans les lanthanides ;

elle l'est d'ailleurs davantage que les autres sous-couches  $n=4$  dont les électrons doivent donc être traités explicitement.

Nous présentons le résultat de nos calculs corrélés relativistes dans la troisième colonne du tableau II.1.5. L'espace utilisé pour calculer le couplage spin-orbite est un espace CAS+S. Dans le cas du cerium les méthodes DDCI ou DDCI+DC ne donnent pas de résultats satisfaisants, les énergies obtenues par la méthode perturbative CASPT2 corrigée par un facteur d'IPEA égal à 0.3 ua sont en très bon accord avec l'expérience. Cette valeur pourra être employée pour des calculs menés sur le cluster environné  $(CeF_8)^{5-}$ .

Comme le montre le tableau II.1.5, les écarts entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques sont faibles (moins de 4% pour les états électroniques excités), ce qui valide notre choix de pseudopotentiel et de base pour la suite des calculs effectués sur le cristal  $LiYF_4$  dopé  $Ce^{3+}$ .

### **CONCLUSION :**

L'objectif de cette partie était de montrer que notre méthode de traitement des propriétés spectroscopiques *ab initio* s'adapte très bien aux problèmes atomiques et de valider ainsi les pseudopotentiels et les bases à utiliser par la suite. De plus, nous avons aussi mis en évidence le problème sensible de la corrélation et surtout le degré de difficulté que nous avons à la restituer même au niveau atomique. Les résultats obtenus sur le bismuth montrent une très forte sensibilité de la corrélation à la méthode utilisée. Une étude plus détaillée est effectuée dans la partie 3 de cette thèse. Notre objectif était d'examiner la précision qu'on pouvait espérer dans ce genre de calcul et pour des cas plus complexes (typiquement 0.2 eV sur des énergies de transition).

## Chapitre II.2

# Les matrices hôtes : Description du cristal.

### Sommaire

---

|   |           |
|---|-----------|
| <b>II.2.1 Le cristal <math>Y_2O_3</math> :</b> . . . . .                    | <b>83</b> |
| II.2.1.1 Présentation des structures $Ia_3$ et $P\bar{3}m1$ : . . . . .     | 84        |
| II.2.1.2 Comparaison des calculs <i>ab initio</i> à l'expérience: . . . . . | 85        |
| <b>II.2.2 Le cristal <math>LiYF_4</math>:</b> . . . . .                     | <b>85</b> |

---

Lorsqu'on s'intéresse aux processus photoluminescents dans les matériaux dopés il s'avère nécessaire de connaître parfaitement le dopant, mais aussi la matrice hôte, laquelle influence largement la spectroscopie de l'ion. La qualité d'un laser résulte de l'association étroite entre le dopant et la matrice. De ce fait, il est indispensable de restituer au mieux l'influence de la matrice sur le substituant. Pour preuve, un ion peut être photoluminescent dans un cristal (ex :  $Ce^{3+} : LuBO_3$ ) [20], mais peut ne présenter aucune luminescence dans un autre (ex :  $Ce^{3+} : Lu_2O_3$ ) sauf dans des conditions particulières [21]. Les distances inter-atomiques, la symétrie des sites de substitution font partie des paramètres dont nous aurons besoin dans nos études ultérieures. Notons aussi que dans un souci de conserver le plus possible l'aspect *ab initio* dans nos calculs nous avons décidé d'utiliser les paramètres des structures cristallines obtenues à l'aide de calculs (en approche périodique) plutôt que les structures expérimentales connues.

### II.2.1 Le cristal $Y_2O_3$ :

Le cristal non-dopé  $Y_2O_3$  existe dans diverses phases en fonction de la température. Cependant des calculs que nous avons effectués antérieurement (D.E.A) et en accord avec l'expérience [22–25], ont montré que la seule phase observable à température ambiante est la phase cubique centrée de groupe d'espace  $Ia_3$ . Nos calculs se font implicitement à 0 K.

Grâce au programme CRYSTAL98 [26] nous avons optimisé, pour différentes phases ( $P\bar{3}m1$ ,  $Ia_3$ ), les structures de ce cristal ionique. Le programme CRYSTAL utilise une base de gaussiennes localisées sur les ions pour représenter les atomes constitutifs de la structure. Pour l'yttrium, nous avons utilisé une base (6s6p4d/4s4p2d) et un ECP à 28 électrons [27] et la base de Stuttgart [27].

## II.2.1. Le cristal $Y_2O_3$ :

|      |    |               |               |               |
|------|----|---------------|---------------|---------------|
| Y(1) | 8  | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ |
| Y(2) | 24 | u             | 0             | $\frac{1}{4}$ |
| O    | 48 | x             | y             | z             |

TAB. II.2.1 – Positions des atomes irréductibles dans le groupe d'espace  $Ia_3$ .

|      |               |               |   |
|------|---------------|---------------|---|
| Y    | $\frac{2}{3}$ | $\frac{1}{3}$ | u |
| O(1) | 0             | 0             | 0 |
| O(2) | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | v |

TAB. II.2.2 – Positions des atomes irréductibles dans le groupe d'espace  $P\bar{3}m1$ .

Pour l'oxygène, nous avons optimisé une autre base tous électrons (4s4p1d/2s2p1d).

Ces calculs ont été effectués en utilisant deux méthodes :

1. Calcul HF (qui ne tient pas compte de la corrélation)
2. Calcul DFT B3LYP. Ce calcul, qui tient compte dès le départ de l'énergie de corrélation, utilise la fonctionnelle de la densité B3LYP [28, 29]. Cette dernière, qui figure parmi les plus satisfaisantes en physique moléculaire, est une fonctionnelle hybride (Echange : 20% HF + 80% Becke [28], corrélation Lee-Yang-Parr [29]).

### II.2.1.1 Présentation des structures $Ia_3$ et $P\bar{3}m1$ :

#### La phase $Ia_3$ :

La diffraction de rayon X a montré qu'à température ambiante  $Y_2O_3$  possède une maille cubique centrée d'arrête  $a = 10.6073 \text{ \AA}$  [22–25]. La maille primitive rhomboédrique occupe la moitié du volume. Dans ce composé, il existe 2 sites de symétries différentes pour les ions  $Y^{3+}$  : l'un, celui de Y(1), rhomboédrique  $S_6$ , l'autre, celui de Y(2), monoclinique  $C_2$ . Les atomes irréductibles occupent les positions reportées dans le tableau II.2.1, positions exprimées en coordonnées fractionnaires dans la maille cubique. Les autres atomes se déduisent grâce aux opérations de symétrie du groupe. Au total, nous comptons 4 Y(1), 12 Y(2) et 24 O par maille élémentaire.

#### La phase $P\bar{3}m1$ :

Le groupe d'espace étudié correspondant à une maille hexagonale  $P\bar{3}m1$ , dans laquelle n'existe qu'un unique site de symétrie cationique de type rhomboédrique  $C_{3v}$  [30]. Ce groupe correspond à une phase stable du composé  $La_2O_3$ . Le lanthane  $La^{3+}$  et l'yttrium  $Y^{3+}$  ayant les mêmes structures électroniques ( $ns^2np^6$ ), l'existence de cette phase pour l'yttria n'était pas à exclure. Les atomes irréductibles occupent les positions fractionnaires exposées dans le tableau II.2.2. Comme il a été mentionné dans l'introduction de cette section, la phase hexagonale n'a pas été observée expérimentalement pour  $Y_2O_3$ . il était donc intéressant de vérifier que les programmes de calcul *ab initio* sont capables de restituer cette réalité.

| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                      | Hartree-Fock | DFT B3LYP | Expérience | Ecart relatif (exp. vs DFT) |
|-------------------------------|----------------------|--------------|-----------|------------|-----------------------------|
| <i>Ia</i> <sub>3</sub>        | a                    | 10.701 Å     | 10.650 Å  | 10.6073 Å  | 0.4%                        |
|                               | u                    | -0.03150     | -0.03198  | -0.0323    | 0,3%                        |
|                               | x                    | 0.39036      | 0.39125   | 0,3912     | 0%                          |
|                               | y                    | 0.15132      | 0.15198   | 0,1515     | 0,1%                        |
|                               | z                    | 0.38043      | 0.38019   | 0,3800     | 0%                          |
| <i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1 | a                    | 3.692Å       | 3,682Å    |            |                             |
|                               | c                    | 5.900Å       | 5.856Å    |            |                             |
|                               | u                    | -0.2513      | -0,2504   |            |                             |
|                               | v                    | 0.6474       | -0,6463   |            |                             |
|                               | $\Delta E$ (en u.a.) | 0.017816     | 0.013115  |            |                             |

TAB. II.2.3 – Paramètres des différentes structures du cristal Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et écart énergétique entre la phase *P* $\bar{3}$ *m*1 et l'aphase *Ia*<sub>3</sub>.

| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Hexagonale <i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1 | monocl. <i>P</i> 2/ <i>m</i> | Cubique <i>Ia</i> <sub>3</sub> | <i>R</i> $\bar{3}$ <i>c</i> corindon |
|-------------------------------|--|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| $\Delta E$ (en u.a.)          | 0.013115                                 | 0.007716                     | 0.0                            | 0.007384                             |

TAB. II.2.4 – Ecart énergétique entre les structures de l'yttria en phases hexagonale *P* $\bar{3}$ *m*1, monoclinique, *P*2/*m*, cubique *Ia*<sub>3</sub> et corindon *R* $\bar{3}$ *c*

### II.2.1.2 Comparaison des calculs *ab initio* à l'expérience :

Pour le composé Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous avons obtenu les paramètres listés dans le tableau II.2.3 <sup>1</sup>. Pour la phase *Ia*<sub>3</sub>, nous pouvons comparer les résultats obtenus aux résultats expérimentaux. De cette étude, il ressort que la méthode Hartree-Fock, bien qu'ignorant toute forme de corrélation, nous donne des valeurs proches de l'expérience pour les différents paramètres. Les résultats obtenus grâce à la fonctionnelle B3LYP sont cependant bien meilleurs.

Notons enfin que la différence d'énergie (de l'ordre de 0.013 u.a soit 0.35 eV par formule élémentaire (2 yttriums et 3 oxygènes)) explique pourquoi la phase *P* $\bar{3}$ *m*1, trop instable, n'a pas été observée pour le composé Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nous avons réalisé d'autres calculs sur les phases monoclinique et corindon, qui ont été reportés dans le tableau II.2.4. La différence d'énergie entre les différentes phases conforte le fait que la seule phase existante est la phase cubique centrée.

## II.2.2 Le cristal LiYF<sub>4</sub> :

La matrice LiYF<sub>4</sub> fait l'objet de nombreuses recherches [31–33], puisqu'elle offre de grandes possibilités de dopage, notamment par les terres rares. La structure stable est tétragonale de type Scheelite (groupe d'espace  $C_{4h}^6 \equiv I4_1/a$ ; Z=4). Elle possède un centre de substitution cationique de symétrie *S*<sub>4</sub>. Les atomes irréductibles occupent les coordonnées fractionnaires présentées dans le tableau II.2.5.

Comme dans le cas de l'yttria, nous nous sommes efforcés de traiter *ab initio* cette structure

<sup>1</sup>Pour faciliter la comparaison entre les deux phases nous avons divisé par 8 l'énergie de la phase *Ia*<sub>3</sub> qui a 8 fois plus d'éléments dans sa maille élémentaire que la phase *P* $\bar{3}$ *m*1.

## II.2.2. Le cristal LiYF<sub>4</sub> :

|    |               |               |               |
|----|---------------|---------------|---------------|
| Li | 0             | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{8}$ |
| Y  | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{8}$ |
| F  | u             | v             | z             |

TAB. II.2.5 – Positions des atomes irréductibles dans la maille élémentaire de groupe d'espace  $C_{4h}^6$ .

| Paramètres de Maille /ref | exp. ref [31] | exp. ref [33]           | DFT B3LYP                |
|---------------------------|---------------|-------------------------|--------------------------|
|                           | a=5.164Å      | a=5.1710 Å              | a=5.163Å                 |
|                           | c=10.741Å     | c=10.7484 Å             | c=10.816Å                |
| Distances Y – F :         |               |                         |                          |
|                           | $d_1 = ?$     | $d_1 = 2.247 \text{ Å}$ | $d_1 = 2.2468 \text{ Å}$ |
|                           | $d_2 = ?$     | $d_2 = 2,299 \text{ Å}$ | $d_2 = 2.2998 \text{ Å}$ |
| Positions fractionnaires  |               |                         |                          |
| u                         | Non calculée  | 0.2815                  | 0.2800                   |
| v                         | Non calculée  | 0.0854                  | 0.0882                   |
| z                         | Non calculée  | 0.0437                  | 0.0442                   |

TAB. II.2.6 – Comparaison des paramètres structuraux calculés par la méthode B3LYP et expérimentaux pour le cristal LiYF<sub>4</sub>

(cf tableau II.2.6) grâce au programme CRYSTAL98 [26] en utilisant la fonctionnelle B3LYP [29, 28] avec la base et l'ECP mentionnés dans la section précédente pour l'yttrium, une base tous électrons pour le lithium (7s2p/3s2p) et enfin une base tous électrons (9S5p1d/3s3p1d) pour le fluor. Cette méthode se révèle ici encore très efficace. En effet, comme le montre le tableau II.2.6 les paramètres théoriques sont très proches des résultats expérimentaux (moins de 0.7% pour les paramètres de maille et seulement quelques millièmes sur les positions fractionnaires. Notons l'excellent accord entre les distances Y-F théoriques et expérimentales qui en résulte.

### Conclusion :

Plutôt que les structures déterminées expérimentalement, ce sont les structures déterminées ici théoriquement par des calculs DFT-B3LYP en approche périodique qui seront utilisées dans la suite pour générer les environnements cristallins. Cette façon de procéder permettra à notre étude de conserver à toute l'étude son aspect *ab initio*.

## Chapitre II.3

# Ion soumis à l'influence d'un champ cristallin : une autre approche.

### Sommaire

---

|   |    |
|---|----|
| II.3.1 Théorie du champ cristallin. . . . .   | 87 |
| II.3.2 L'ion bismuth $\text{Bi}^{3+}$ en site $S_6$ . . . . .   | 89 |
| II.3.3 Calcul de la spectroscopie de l'ion dopant dans un environnement de charges ponctuelles. . . . . | 96 |
| II.3.4 Une alternative ? : la théorie du champ de ligand. . . . .                                       | 97 |

---

### II.3.1 Théorie du champ cristallin.

Une approche très courante des problèmes de spectroscopie des dopants est celle du champ cristallin fondée sur l'utilisation de la théorie des groupes pour prédire qualitativement l'éclatement des niveaux électroniques d'un ion soumis à l'action du matériau environnant. Néanmoins, cette méthode ne permet pas d'évaluer l'intensité du champ et on ne peut donc connaître exactement l'amplitude de cet éclatement. Ne sachant pas évaluer précisément ce champ, les résultats

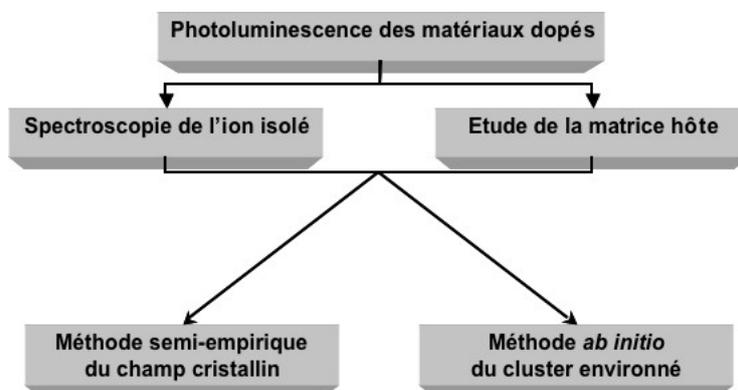


FIG. II.3.1 – Etude de la photoluminescence : approches préliminaires

### II.3.1. Théorie du champ cristallin.

obtenus dépendent de paramètres qui correspondent à l'amplitude et à la symétrie de ce champ. Ces paramètres peuvent être ajustés sur des résultats expérimentaux, lorsque ceux-ci sont suffisamment complets.

Dans la théorie du champ cristallin, l'hamiltonien de l'ion perturbé s'écrit :

$$H_{T-C} = \left( -\sum_i \Delta_i - \sum_i \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i a(\vec{r}_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i + V_{cc} = H_0 + H_e + H_{SO} + H_{cc} \quad (\text{II.3.1})$$

Dans le premier terme  $H_0$  de la somme, on reconnaît l'hamiltonien non perturbé, incluant, outre l'énergie cinétique, le terme d'interaction électrostatique entre les électrons de l'ion et le noyau.

$H_e$  représente le terme d'interaction électron-électron et  $H_{SO}$  le terme relativiste spin-orbite. Enfin,  $H_{cc}$  symbolise l'interaction entre les électrons de l'ion et le cristal.

Une représentation possible de  $H_{cc}$  qui dépend de la position de l'électron  $i$  ( $r_i, \theta_i, \varphi_i$ ) est :

$$H_{cc} = \sum_{i,j,k,q} \frac{Z_j}{R_j^{k+1}} r_i^k (-1)^q C_{-q}^k(\theta_j, \varphi_j) C_q^k(\theta_i, \varphi_i) = \sum_{i,k,q} A_q^k r_i^k C_q^k(\theta_i, \varphi_i) \quad (\text{II.3.2})$$

où les coefficients  $A_q^k$  ne dépendent que de la répartition des charges ponctuelles  $j$  de l'environnement,  $r_i^k$  est la distance au noyau de l'électron  $i$  considéré soumis à l'action du champ cristallin.

Les fonctions  $C_q^k$  appelés éléments du tenseur sphérique irréductible de Racah [34], sont développées en coordonnées sphériques :

$$C_q^k(\theta_i, \varphi_i) = \sqrt{\frac{2\pi}{2l+1}} Y_k^q(\theta_i, \varphi_i) \quad (\text{II.3.3})$$

Nous avons :

$$\int Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \varphi) Y_q^k(\theta, \varphi) Y_{l_2}^{m_2}(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi \propto \begin{pmatrix} l_1 & k & l_2 \\ -m_1 & q & m_2 \end{pmatrix} \quad (\text{II.3.4})$$

Les éléments matriciels de  $H_{cc}$  II.3.4 sur la base des fonctions propres de l'ion font intervenir des intégrales angulaires proportionnelles aux symboles  $3j$  de Wigner dépendant des nombres quantiques "angulaires".

Ces coefficients définissent des règles de non-nullité de l'élément qui sont :

- $(-m_1 + q + m_2) = 0$
- $|l_1 - l_2| \leq k \leq |l_1 + l_2|$

Nous pouvons envisager plusieurs cas :

1. Champ faible ( $H_{cc} < H_{SO}, H_e$ ). L'interaction entre l'ion et le cristal est faible par rapport aux termes de couplage spin-orbite et d'interaction coulombienne entre les électrons du système. Ce cas concerne surtout les terres-rares et les atomes à couche ouverte de type  $f$ . Le champ cristallin est réduit à une simple perturbation.
2. Champ moyen ( $H_{SO} < H_{cc} < H_e$ ). L'interaction du champ cristallin est plus importante que le couplage spin-orbite qui intervient dans ces calculs comme une perturbation. Néan-

$$\begin{aligned}
 |^3P_{2,2}\rangle &= |s_0p_{+1}| \\
 |^3P_{2,1}\rangle &= \frac{1}{2} \left[ \sqrt{2} |s_0p_0| + |\bar{s}_0p_{+1}| + |s_0\bar{p}_{+1}| \right] \\
 |^3P_{2,0}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left[ \sqrt{2} |\bar{s}_0p_0| + \sqrt{2} |s_0\bar{p}_0| + |s_0p_{-1}| + |\bar{s}_0\bar{p}_{+1}| \right] \\
 |^3P_{1,1}\rangle &= \frac{1}{2} \left[ -\sqrt{2} |s_0p_0| + |\bar{s}_0p_{+1}| + |s_0\bar{p}_{+1}| \right] \\
 |^3P_{1,0}\rangle &= \frac{\sqrt{2}}{2} \left[ -|s_0p_{-1}| + |\bar{s}_0\bar{p}_{+1}| \right] \\
 |^3P_{0,0}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left[ |\bar{s}_0p_0| + |s_0\bar{p}_0| - \sqrt{2} |s_0p_{-1}| - \sqrt{2} |\bar{s}_0\bar{p}_{+1}| \right] \\
 |^1P_{1,1}\rangle &= \frac{\sqrt{2}}{2} \left[ -|\bar{s}_0p_{+1}| + |s_0\bar{p}_{+1}| \right] \\
 |^1P_{1,0}\rangle &= \frac{\sqrt{2}}{2} \left[ -|\bar{s}_0p_0| + |s_0\bar{p}_0| \right]
 \end{aligned}$$

TAB. II.3.1 – Composantes spin-orbites atomiques d'une configuration 6s6p en couplage LS exprimées sur la base des déterminants de Slater.

| $S_6$ | $E$ | $S_6$ | $C_3$ | $i$ | $C_3^{-1}$ | $S_6^{-1}$ |                              |              |
|-------|-----|-------|-------|-----|------------|------------|------------------------------|--------------|
| $A_g$ | 1   | 1     | 1     | 1   | 1          | 1          | $x^2 + y^2 ; z^2$            | $R_z$        |
| $A_u$ | 1   | -1    | 1     | -1  | 1          | -1         | $z$                          | $T_z$        |
| $E_u$ | 2   | 1     | -1    | -2  | -1         | 1          | $(x; y)$                     | $T_x, T_y$   |
| $E_g$ | 2   | -1    | -1    | 2   | -1         | -1         | $(x^2 - y^2 ; xy ; yz ; xz)$ | $(R_x, R_y)$ |

 TAB. II.3.2 – Tables de caractères du groupe  $S_6$ 

moins, l'effet du champ cristallin reste petit par rapport à l'interaction coulombienne. Ce cas concerne essentiellement les métaux de transitions de la première ligne de la classification périodique.

3. Champ fort ( $H_{SO}, H_e < H_{cc}$ ). Autre cas extrême envisagé, le couplage spin-orbite et l'interaction électron-électron peuvent s'avérer très faibles par rapport à l'interaction du champ cristallin avec les électrons de l'ion. Ce dernier touche essentiellement les éléments de la seconde et de la troisième ligne des métaux de transitions.

Dans le paragraphe suivant, nous appliquerons la théorie du champ cristallin au cas du bismuth situé en site  $S_6$ . Puis, nous essaierons de reproduire ce calcul avec nos méthodes du cluster environné (réduit dans ce cas à un ion unique) et d'en tirer un certain nombre d'informations.

## II.3.2 L'ion bismuth $Bi^{3+}$ en site $S_6$ .

### Une approche théorique. Diagramme d'énergie de Tanabe-Sugano avec spin-orbite.

Avant de rentrer précisément dans le calcul de l'effet du champ cristallin sur l'ion dopant, nous allons faire un certain nombre de rappels nécessaires à la compréhension de notre propos. Nous allons tout d'abord rappeler la décomposition des états atomiques de la configuration 6s6p dans le couplage Russell-Saunders ( $|^{2S+1}L_{J,M_J}\rangle$  vecteurs propres de  $S^2, L^2, J, M_J$ ) sur la base des déterminants de Slater (cf tabII.3.1).

L'abaissement de la symétrie de  $O_h$  pour l'ion isolé à  $S_6$  sous l'action du champ cristallin lève partiellement la dégénérescence de la configuration 6s6p.

### II.3.2. L'ion bismuth $\text{Bi}^{3+}$ en site $S_6$ .

L'état fondamental  $6s^2$  donne un état électronique de symétrie  $^1A_g$ . À cause du champ cristallin, la dégénérescence de la configuration  $6s6p$  est partiellement levée en singulets et triplets de symétrie  $A_u$  et  $E_u$ . La configuration  $6s6p_z$  donne un triplet  $^3A_u$  et un singulet  $^1A_u$ . Les configurations  $6s6p_{x,y}$  restent dégénérées et donnent un triplet  $^3E_u$  et un singulet  $^1E_u$  dégénérés. L'écart (noté  $\Delta$ ) entre les composantes  $A_u$  et  $E_u$  est :

$$\Delta = \int p_1^*(r, \theta, \varphi) H_{cc} p_1(r, \theta, \varphi) r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\varphi - \int p_0^*(r, \theta, \varphi) H_{cc} p_0(r, \theta, \varphi) r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\varphi \quad (\text{II.3.5})$$

Par sa définition même,  $\Delta$  est identique pour les singulets et les triplets, car l'opérateur  $H_{cc}$  est un opérateur électrostatique qui couple les composantes électroniques avec comme restriction  $\Delta M_L = 0$  et  $\Delta S = 0$ . En effet, dans le cas des configurations  $sp$ , les fonctions angulaires sont de même parité et, de ce fait, seuls les termes correspondant à des valeurs de  $k$  paires inférieures ou égales à 2 (donc  $k = 0, 2$ ) participent au champ cristallin.

Puisque  $H_{cc}$  est invariant par rapport aux transformations du groupe de symétrie, ceci implique que toute opération du groupe  $S_6$  commute avec  $H_{cc}$ . Ainsi, ne demeurent que les valeurs ( $k = 0, q = 0$ ) et ( $k = 2, q = 0$ ) (cf ANNEXE 2).

Pour la symétrie  $S_6$ , l'opérateur  $H_{cc}$  a donc la forme suivante :

$$H_{cc}(S_6) = \sum_i [A_0^0 r_i^0 C_0^0 + A_0^2 r_i^2 C_0^2] \quad (\text{II.3.6})$$

Le premier terme de la sommation ne générant qu'un déplacement global de l'énergie, il ne sera pas inclus dans les calculs. L'opérateur  $H_{cc}$  est simplifié et prend la forme suivante :

$$H_{cc}(S_6) = \sum_i [A_0^2 r_i^2 C_0^2] \quad (\text{II.3.7})$$

De plus, selon la symétrie du site de substitution, si on se limite aux électrons  $p$  la théorie des groupes nous permet d'éliminer certains de ces termes [35].

Dans le centre  $C_2$ , on peut montrer [35] que l'expression de  $H_{cc}$  (limitée au cas de l'électron  $p$ ) est de la forme :

$$H_{cc}(C_2) = \sum_{i,j} [A_0^0 r_i^0 C_0^0 + A_0^2 r_i^2 C_0^2 + A_2^2 r_i^2 (C_2^2 + C_{-2}^2) + iA_2^2 r_i^2 (C_{-2}^2 - C_2^2)] \quad (\text{II.3.8})$$

Ceci entraîne une levée de dégénérescence et des couplages  $\Delta M = 0, 2$ , ces derniers donnant lieu à des éléments hors diagonaux  $\Delta M_j = 2$  tout à fait calculables. Nous n'étudierons ici que le cas de la symétrie  $S_6$ .

L'éclatement spin-orbite et les couplages entre états de même  $J$  s'expriment en fonction du paramètre spin-orbite noté  $\xi = \langle 6p | a(r) | 6p \rangle$ .

Pour représenter l'influence du champ cristallin sur la spectroscopie du dopant, les diagrammes de Tanabe-Sugano (diagrammes  $TS$ ) représentant la variation d'énergie des niveaux excités par rapport au niveau électronique fondamental en fonction du paramètre  $\frac{\Delta}{2K}$ , sont très utilisés. Néanmoins ces diagrammes ne tenant pas compte du couplage spin-orbite, nous avons inclus ce dernier comme un paramètre supplémentaire à déterminer. Nous nommerons ces diagrammes : *dia-*

$$\begin{aligned}
 |({}^1A_u, A_g), A_u\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [-|\bar{s}_0p_0| + |s_0\bar{p}_0|] \\
 |({}^3A_u, A_g), A_u\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\bar{s}_0p_0| + |s_0\bar{p}_0|] \\
 |({}^3A_u, E_g), E_u, +\rangle &= |s_0p_0| \\
 |({}^3A_u, E_g), E_u, -\rangle &= |\bar{s}_0\bar{p}_0| \\
 |({}^1E_u, A_g), E_u, +\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [-|\bar{s}_0p_{+1}| + |s_0\bar{p}_{+1}|] \\
 |({}^1E_u, A_g), E_u, -\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\bar{s}_0p_{-1}| - |s_0\bar{p}_{-1}|] \\
 |({}^3E_u, A_g), E_u, +\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\bar{s}_0p_{+1}| + |s_0\bar{p}_{+1}|] \\
 |({}^3E_u, E_g), E_u, +\rangle &= |s_0p_{+1}| \\
 |({}^3E_u, E_g), A_u, -\rangle &= |\bar{s}_0\bar{p}_{+1}| \\
 |({}^3E_u, A_g), E_u, -\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\bar{s}_0p_{-1}| + |s_0\bar{p}_{-1}|] \\
 |({}^3E_u, E_g), A_u, +\rangle &= |s_0p_{-1}| \\
 |({}^3E_u, E_g), E_u, -\rangle &= |\bar{s}_0\bar{p}_{-1}|
 \end{aligned}$$

TAB. II.3.3 – Vecteurs de base exprimés sur la base des déterminants de Slater

grammes d'énergie (TS+SO).

Grâce à la théorie du champ cristallin et en prenant comme référence le triplet  ${}^3A_u$ , nous avons construit la matrice donnée dans la table II.3.4. Les vecteurs de base (base de champ fort) que nous utiliserons sont des fonctions propres de spin construites sur la base des déterminants de Slater (II.3.3).  $J$  et  $K$  sont respectivement les intégrales de Coulomb et d'échange associées à la configuration  $6s6p$ . Nous utiliserons la notation standard des représentations du groupe  $S_6$  pour définir cette base adaptée au problème :

$$| \text{Etat électronique, Etat de spin, Produit total, signe distinctif} \rangle$$

Il est aisé de calculer dans cette configuration les éléments de couplage existant entre les différentes composantes via l'hamiltonien défini précédemment dans l'expression II.3.1 sachant que les éléments couplés par le terme en  $\frac{1}{r}$  sont soumis à la règle de sélection assurant la conservation du moment cinétique dans ce cas précis.

Comme l'exige la théorie du champ cristallin, il nous faut comparer l'influence des différents paramètres, que sont  $J$ ,  $K$ ,  $\Delta$ ,  $\xi$ , sur la spectroscopie de notre système. Notons cependant que l'élément  $J$  ne joue que sur la diagonale de la matrice II.3.4, nous pouvons donc l'exclure des paramètres. Nous avons défini de nouveaux paramètres réduits, tel que :

$$k = \frac{K}{\xi}$$

$$D = \frac{\Delta}{\xi}$$

Après diagonalisation, on obtient les états propres et les énergies associées (unité d'énergie :  $\xi$ ) en fonction de  $k$  et  $D$ . Nous avons calculé l'influence du paramètre  $D$  pour une série de valeur de  $k$ , c'est-à-dire l'influence de l'intensité du champ cristallin par rapport à celle du couplage spin-orbite. Ces états propres sont une combinaison des vecteurs de base et peuvent ainsi être décrits sur la base des composantes  $LS$  (Table II.3.3). Intéressons nous aux vecteurs propres correspondant au premier bloc  $M_J = 0$  (bloc 0a).

|   |  |  |  |  |  |  |   |                       |
|---|--|--|--|--|--|--|---|-----------------------|
| $ (^1E_u, A_g), E_u, -\rangle =  E_u\rangle_{1,3-}$<br>$ (^3E_u, E_g), E_u, +\rangle =  E_u\rangle_{1,2-}$<br>$ (^3A_u, E_g), E_u, -\rangle =  E_u\rangle_{1,1-}$ |  |  |  |  |  | $0$<br>$\frac{1}{2}\xi$<br>$-\frac{1}{2}\xi$ | $-\frac{1}{2}\xi$<br>$\frac{1}{2}\xi$<br>$2K + \Delta$    | bloc 1f ( $M_J = 1$ ) |
| $ (^3E_u, A_g), E_u, -\rangle =  E_u\rangle_{2,1-}$   |  |  |  |  |  |  |   | bloc 2e ( $M_J = 2$ ) |
| $ (^3E_u, A_g), E_u, +\rangle =  E_u\rangle_{2,1+}$   |  |  |  |  |  |  |   | bloc 2d ( $M_J = 2$ ) |
| $ (^1E_u, A_g), E_u, +\rangle =  E_u\rangle_{1,3+}$<br>$ (^3E_u, E_g), E_u, +\rangle =  E_u\rangle_{1,2+}$<br>$ (^3A_u, E_g), E_u, +\rangle =  E_u\rangle_{1,1+}$ |  |  |  |  |  | $0$<br>$\frac{1}{2}\xi$<br>$-\frac{1}{2}\xi$ | $-\frac{1}{2}\xi$<br>$\frac{1}{2}\xi$<br>$2K + \Delta$    | bloc 1c ( $M_J = 1$ ) |
| $ (^3E_u, E_g), A_u, -\rangle =  A_u\rangle_{0b,2}$<br>$ (^1A_u, A_g), A_u\rangle =  A_u\rangle_{0b,1}$   |  |  |  |  |  | $0$<br>$\frac{1}{\sqrt{2}}\xi$               | $\frac{1}{\sqrt{2}}\xi$<br>$2K - \frac{1}{2}\xi + \Delta$ | bloc 0b ( $M_J = 0$ ) |
| $ (^3E_u, E_g), A_u, +\rangle =  A_u\rangle_{0a,2}$<br>$ (^3A_u, A_g), A_u\rangle =  A_u\rangle_{0a,1}$   |  |  |  |  |  | $0$<br>$\frac{1}{\sqrt{2}}\xi$               | $\frac{1}{\sqrt{2}}\xi$<br>$2K - \frac{1}{2}\xi + \Delta$ | bloc 0a ( $M_J = 0$ ) |
| ✓   |  |  |  |  |  |  |   |                       |

TAB. II.3.4 – Matrice de couplage dans la théorie du champ cristallin pour le cas  $6s6p$ .

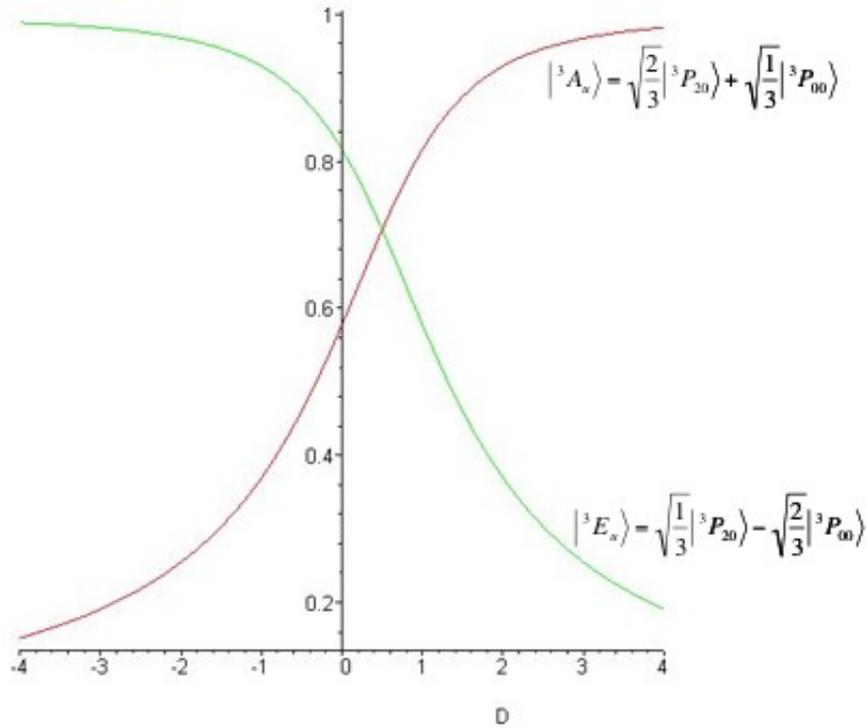


FIG. II.3.2 – Composante du vecteur de plus basse énergie du bloc  $M_J = 0$  (0a) en fonction de  $D$

- **bloc (0a)**  $M_J = 0$  : Les deux vecteurs propres obtenus sont de symétrie totale  $A_u$  et s'écrivent en fonction des vecteurs de base de la façon suivante<sup>1</sup> :

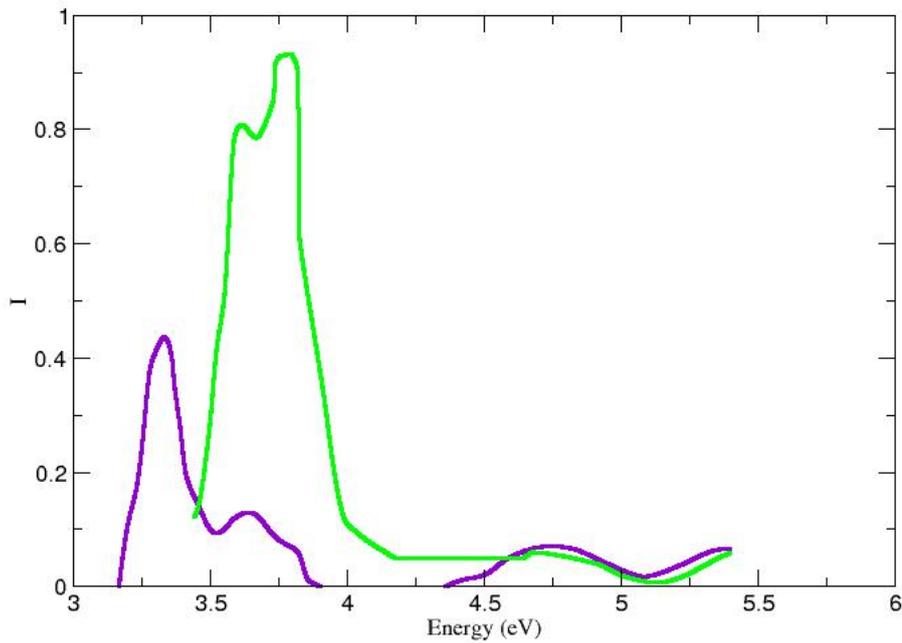
$$|A_u\rangle_1 = \alpha |^3A_u\rangle + \beta |^3E_u\rangle$$

$$|A_u\rangle_2 = \beta |^3A_u\rangle - \alpha |^3E_u\rangle$$

Les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  dépendent évidemment des différents paramètres. Notons que pour les blocs ( $M_J = 0$ ) et ( $M_J = 2$ ) le paramètre  $k$  n'intervient pas pour ces composantes. Comme le montre la figure II.3.2, représentant la participation des vecteurs électroniques  $|^3A_u\rangle$  et  $|^3E_u\rangle$  en fonction de  $D$ , il existe une zone de croisement autour de  $D = \frac{1}{2}$ , où les états propres sont un mélange 50-50 de  $^3A_u$  et  $^3E_u$ . Hors de cette zone, pour  $D < \frac{1}{2}$ ,  $\beta \gg \alpha$ , le vecteur propre de la composante  $|A_u\rangle_1$  est de nature électronique  $|^3E_u\rangle$  et  $|A_u\rangle_2$  de nature  $|^3A_u\rangle$ . Dans le cas où  $D > \frac{1}{2}$ , la tendance s'inverse. Dès que  $D \geq 2$ , le vecteur  $|A_u\rangle_1$  est à 90%  $|^3A_u\rangle$  et le vecteur  $|A_u\rangle_2$  est à 90%  $|^3E_u\rangle$ .

- **bloc (0b)**  $M_J = 0$  : Le point intéressant de ce bloc est qu'il illustre la possibilité de mélange entre les composantes de multiplicités de spin différentes :  $^3E_u$  et  $^1A_u$  se mélangent par couplage spin-orbite.
- **bloc (1c), bloc (1f)**  $M_J = 1$  : Les trois composantes de base sont de symétrie totale  $E_u$ . Pour  $\Delta > 0$ , l'état de plus haute énergie est localisé essentiellement sur l'état électronique singulet, même lorsque le champ cristallin devient faible devant l'interaction d'échange.

<sup>1</sup>Notation : La présence d'un pré-exposant caractérise une composante électronique de la base. L'absence de pré-exposant caractérise une composante "absolue" (spin  $\times$  électronique) issue de la diagonalisation de la matrice.


 FIG. II.3.3 – Spectre d'excitation de  $\text{Bi}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ 

Dès que le rapport  $\frac{D}{k} > 1$ , l'état de plus basse énergie est très largement à caractère  $|^3A_u\rangle$ . Le troisième état est de ce fait fortement localisé sur le  $|^3E_u\rangle$ .

Connaissant les paramètres liés au spectre du bismuth trivalent isolé, il est aisé de calculer les paramètres  $\xi$  et  $K$ , qui valent respectivement 2.102 eV et 1.652 eV et, par conséquent,  $k$  vaut 0.785. Si nous traçons le diagramme d'énergie pour cette valeur de  $k$  (cf figure II.3.4), nous est-il possible d'interpréter le spectre du  $\text{Bi}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$  (cf II.3.3) ?

L'interprétation du spectre de la figure II.3.3 par G.Boulon [30] reprise par Jacquier [36] suggère que l'absorption a lieu vers 3.4 eV dans un état triplet du bismuth en centre  $\text{S}_6$  lequel, après relaxation, émet dans le visible à 3 eV, soit un déplacement de Stokes de 0.4 eV. La raie située à 4.7 eV est attribuée à l'absorption dans l'état électronique  $^1P$ . L'écart énergétique entre le triplet et le singulet les plus bas est donc d'environ 1.3 eV (soit environ  $0.62\xi$ ). Sur la figure II.3.4, une telle distance correspond à une valeur de  $D$  voisine de 1. La valeur de  $\Delta = (D\xi)$  est donc de 2.1 eV. Il s'agit là de conditions de champ relativement fort contrairement à ce que supposait D. Curie[37, 38] qui prétendait que, dans ce type de composés, la décomposition des niveaux due au champ cristallin reste faible et très inférieure à celle induite par le couplage spin-orbite. En particulier, les schémas basés sur cette hypothèse [30] ne sont pas applicables. De plus,  $J$  n'est plus un bon nombre quantique et les dénominations  $^3P_{0,1,2}$  et  $^1P_1$  ne sont plus justifiées : les états réels sont des combinaisons de ces composantes, ce qui est crucial pour les règles de sélections.

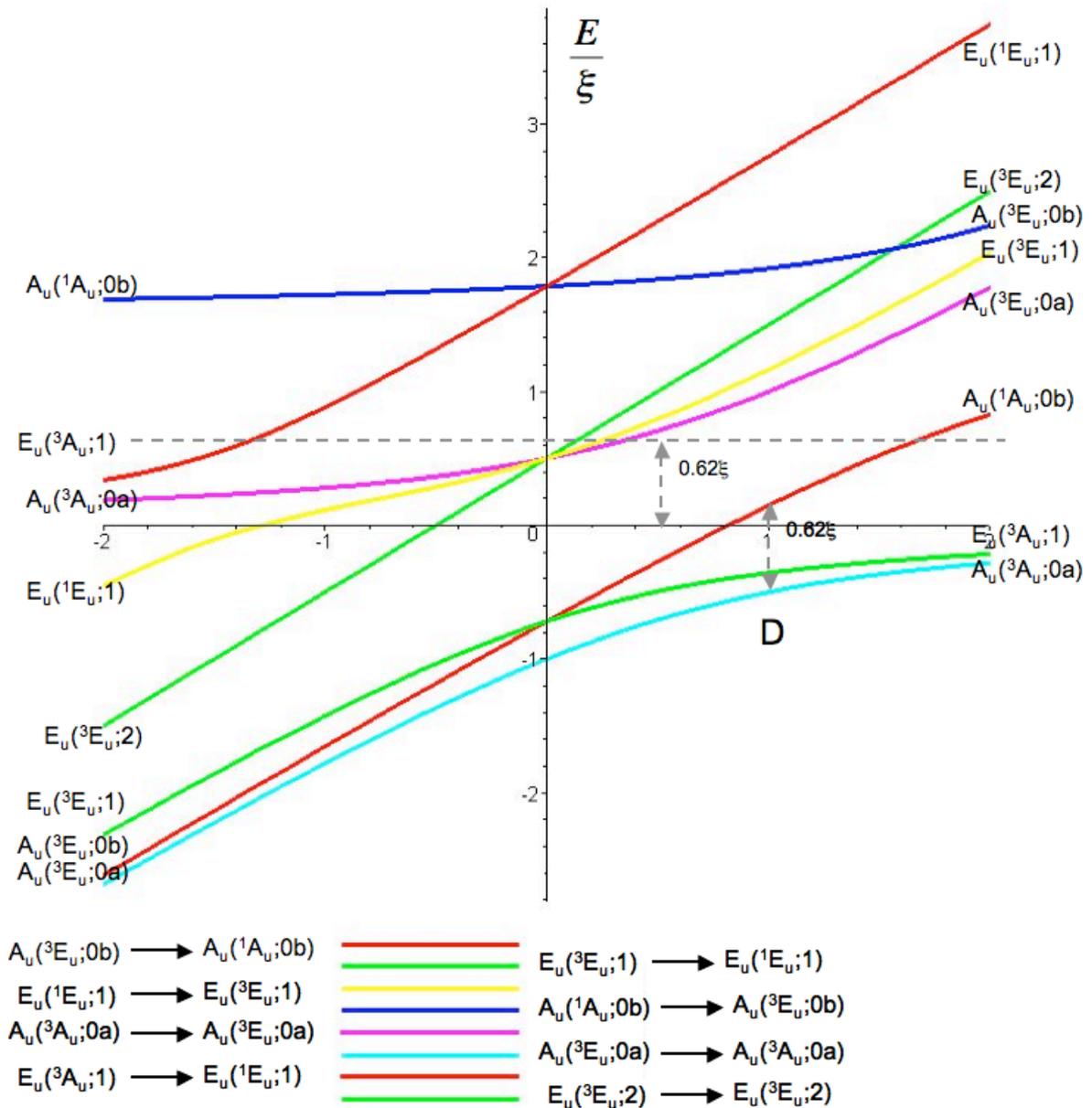


FIG. II.3.4 – Diagramme d'énergie (TS + SO) pour  $k=0.785$

### Conclusion :

Bien que pouvant apparaître comme un outil pédagogique intéressant, puisque dans ce cas les calculs demeurent réalisables avec une faible puissance de calcul, la théorie du champ cristallin ne nous permet pas de répondre aux interrogations des expérimentateurs et encore moins de résoudre le spectre d'excitation du bismuth dans la matrice d'yttria. En effet, cette méthode nous oblige éventuellement à choisir nous même les paramètres  $K$ ,  $\Delta$  et  $\xi$  (infinités de solutions) en fonction des résultats souhaités. N'oublions pas que l'yttria possède en plus deux sites de substitution et si nous remettons en doute l'attribution des raies aux deux centres d'absorption, ceci augmente considérablement les difficultés du calcul. De plus, il est impossible de réaliser une relaxation du site, dont on sait l'importance pour expliquer les longueurs d'onde d'émission. Enfin, la substitu-

### II.3.3. Calcul de la spectroscopie de l'ion dopant dans un environnement de charges ponctuelles.

tion par un ion de rayon ionique différent de l'ion substitué entraîne une relaxation plus ou moins forte de l'environnement qui ne peut être calculée dans ce cas, mais seulement estimée. Peut-on considérer ce type de calcul comme une preuve ? La réponse est négative. Cependant, avec les lanthanides à couches  $f$  ouvertes il y a de nombreux cas, surtout à champ faible, où la théorie du champ cristallin donne de bons résultats.

### II.3.3 Calcul de la spectroscopie de l'ion dopant dans un environnement de charges ponctuelles.

En appliquant une méthode complète d'IC (CIPSI) et de spin-orbite à un ion bismuth trivalent environné d'un millier d'ions  $Y^{+3}$  et  $O^{-2}$ , assimilés à des charges ponctuelles situées sur les sites respectifs des ions du cristal définissant la symétrie ponctuelle  $S_6$ , nous obtenons les résultats présentés dans le tableau :

| Poids des états $LS$ sur les vecteurs propres                       | Energie (eV) |
|---|--------------|
| $ A_g\rangle =  ^1A_g\rangle$                                       | 0.0          |
| $ ^1A_g\rangle \Rightarrow 0.60  ^3A_u\rangle + 0.25  ^3E_u\rangle$ | 7.50         |
| $ ^1A_g\rangle \Rightarrow 0.75  ^3A_u\rangle + 0.15  ^3E_u\rangle$ | 7.79         |
| $ ^1A_g\rangle \Rightarrow 0.87  ^3E_u\rangle$                      | 8.31         |
| $ ^1A_g\rangle \Rightarrow 0.98  ^3E_u\rangle$                      | 8.75         |
| $ ^1A_g\rangle \Rightarrow 0.15  ^3A_u\rangle + 0.84  ^3E_u\rangle$ | 8.76         |
| $ ^1A_g\rangle \Rightarrow 0.25  ^3A_u\rangle + 0.75  ^3E_u\rangle$ | 8.77         |
| $ ^1A_g\rangle \Rightarrow 0.98  ^1E_u\rangle$                      | 8.97         |
| $ ^1A_g\rangle \Rightarrow 0.40  ^1A_u\rangle + 0.11  ^3E_u\rangle$ | 9.73         |

TAB. II.3.5 – Energies et composition des états de l'ion  $Bi^{3+}$  environné de charges ponctuelles censées représenter le réseau cristallin  $Y_2O_3$ .

Nous ne discuterons pas ici la décomposition des vecteurs sur la base des états  $LS$ , mais plutôt la position des niveaux. Ce calcul nous montre que les positions des états excités par rapport à l'état fondamental sont très mal décrites par cette méthode. En effet, la position de l'état le plus bas se situant à 7.50 eV, nous sommes incapables de comprendre avec ce calcul le spectre d'excitation de ce cristal luminescent. Nous remarquerons, néanmoins, que l'interaction coulombienne a été largement amoindrie par l'effet du champ cristallin pour les raisons expliquées plus haut (cf section II.3.1). En effet, l'écart maximum entre les différentes composantes triplet et singulet n'est plus que de 2 eV contre 5 eV dans l'ion libre. Il en est de même pour l'interaction spin-orbite : l'écart entre les composantes extrêmes de même multiplicité de spin est réduit à moins d'un demi eV au lieu de 3.1 eV dans l'ion libre.

En définitive, les mauvais résultats obtenus par cette méthode nous obligent à abandonner l'étude des cristaux dopés en utilisant uniquement des charges ponctuelles pour environner le dopant.

### II.3.4 Une alternative ? : la théorie du champ de ligand.

Dans bon nombre de cas, pour rendre parfaitement compte de la spectroscopie d'un système, s'intéresser à un ion unique n'est pas suffisant. Au cours du siècle dernier, d'importants travaux ont montré l'importance de la liaison chimique dans les phénomènes physico-chimiques. C'est sur ces constatations que s'est fondée la *théorie du champ de ligand* [39], alliant la théorie des orbitales moléculaires et celle du champ cristallin. Le traitement du système n'est pas moléculaire comme les méthodes de cluster environné. On introduit un coefficient supplémentaire, représentatif de l'éventuelle liaison existant entre le dopant et les proches voisins, qui va diminuer les valeurs des paramètres  $K$  et  $\xi$  du champ cristallin. Ce paramètre pourra être ajusté en fonction de la coordination du système.

Bien qu'offrant plus de possibilités d'interprétation que la théorie du champ cristallin dans son esprit, cette théorie n'en diffère pas fondamentalement : il s'agit d'une méthode semi-empirique pour les mêmes raisons que celles évoquées dans le cadre de la théorie du champ cristallin.



## Chapitre II.4

# Théorie du cluster environné.

### Sommaire

---

|  |            |
|--|------------|
| <b>II.4.1</b> Description du cluster environné. . . . .  | <b>100</b> |
| <b>II.4.2</b> Les AIMP ( <i>Ab initio Model Potential</i> ) : . . . . .  | <b>100</b> |
| <b>II.4.3</b> Quel cluster utiliser: de l'ion à la quasi-molécule? . . . . .   | <b>102</b> |
| <b>II.4.4</b> Test de la méthode sur les optimisations de géométrie du cristal pur dans<br>l'approche locale . . . . . | <b>103</b> |
| II.4.4.1 $Y^{3+} : LiYF_4$ . . . . .   | 104        |
| II.4.4.2 $Y^{3+} : Y_2O_3$ . . . . .   | 105        |
| <b>II.4.5</b> Les optimisations de géométrie sur les cristaux dopés . . . . .  | <b>105</b> |
| II.4.5.1 $Ce^{3+} : LiYF_4$ . . . . .  | 105        |
| II.4.5.2 $Bi^{3+} : Y_2O_3$ . . . . .  | 107        |

---

A la théorie semi-empirique du champ cristallin ou du champ de ligand s'oppose la théorie *ab initio* du cluster environné [40]. La séparation de l'hamiltonien nécessaire pour traiter ce type de système a été détaillée dans la première partie. Dans cette partie, nous présenterons les AIMP, les clusters utilisés, nous testerons la méthode sur le cas d'un cluster découpé dans le cristal et les différentes optimisations de géométrie réalisées. En effet, dans l'approche locale du cluster environné, les atomes situés dans le cluster ne sont plus équivalents aux atomes censés simuler l'environnement cristallin ou aux atomes du cristal pur. De ce fait, une première approche de notre étude consiste à réaliser une optimisation de géométrie en considérant comme atome central, non pas l'ion activateur, mais l'ion du cristal périodique substitué. Si notre hypothèse de travail est pertinente, la géométrie optimisée devrait être très proche de celle déterminée expérimentalement ou plutôt, ici, de celle obtenue par calcul sur le système pur périodique.

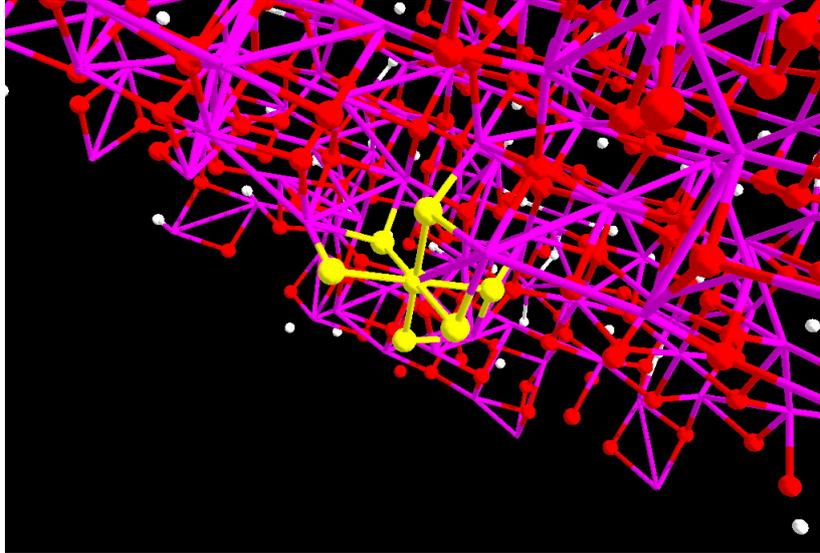


FIG. II.4.1 – Coupe transverse d'un cluster environné d'AIMP.

## II.4.1 Description du cluster environné.

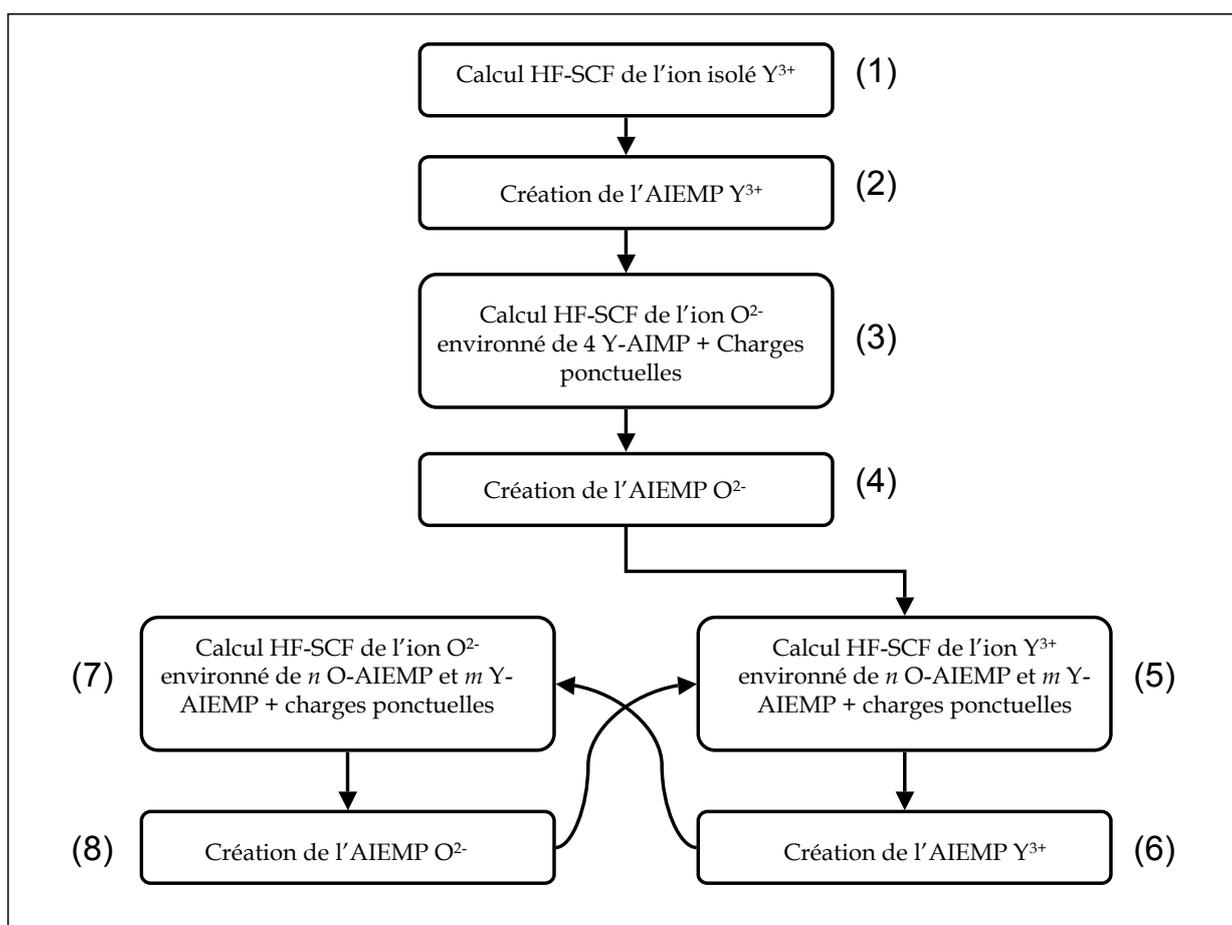
Comment rendre compte de la physique de systèmes aussi complexes que les cristaux dopés grâce à une approche locale ? Chacun sait qu'il est inenvisageable, à l'heure actuelle, de traiter de façon exacte des systèmes électroniques avec un nombre de particules trop important. Cette situation a nécessité l'utilisation de modèle simplifiant le système étudié par le biais de l'emploi de potentiels modèles. Ainsi notre substituant se trouve non plus isolé, ou encore environné de charges ponctuelles, mais baignant au milieu d'ions (en principe la première couche de voisins), d'AIMP (pour les couches de l'environnement peu éloignées) et de charges ponctuelles et des charges de neutralisation pour éviter les effets de bords. Finalement, le système se décompose de la façon suivante : un cluster (quasi-molécule) contenant  $n_{cluster}$  atomes qui vont subir un traitement quantique complet, puis  $n_{aimp}$  potentiels modèles et  $n_{charges}$  charges ponctuelles. Le découpage de l'hamiltonien relatif à cette approche a été développé dans la première partie (Part I). La géométrie du système est ici quasi-sphérique, considérant que l'ion substituant devient le centre de symétrie pour le cristal dopé.

## II.4.2 Les AIMP (*Ab initio Model Potential*) :

Dans le chapitre I, nous avons présenté les différentes écritures possibles du terme d'interaction entre les charges (électrons+noyaux) et les électrons du cluster. Nous avons utilisé pour chaque potentiel-modèle (AIMP) la représentation non-locale de l'opérateur proposé par Meijas et Sanz [41] :

$$W^{NL} = \frac{Z_i - N_i}{r} + \sum_{i,j} |\chi_i\rangle C_{ij} \langle \chi_j| \quad (\text{II.4.1})$$

où  $\{|\chi_i\rangle\}$  est une base de gaussiennes. Les  $C_{ij}$  sont obtenus lors d'un calcul itératif.

FIG. II.4.2 – Processus itératif de création d'AIEMP dans la matrice  $Y_2O_3$ .

Techniquement, les calculs sont effectués au niveau SCF. La base de gaussiennes auxiliaire doit couvrir correctement l'espace d'interaction à courte et longue portée. Pour calculer ce pseudopotential, nous plaçons au centre du cluster un seul ion, lequel est environné dans un premier temps uniquement de charges ponctuelles, puis ensuite dans les itérations suivantes d'AIMP (*calculés au rang  $n$  du processus itératif*) et de charges ponctuelles. Grâce au programme *MODPOT*, élaboré à Lille par Jean-Pierre Flament, nous allons extraire les différentes combinaisons linéaires nécessaires à la description de l'AIMP (*calculé au rang  $n+1$* ). Par exemple dans le cas du cristal ionique  $Y_2O_3$ , nous avons effectué les cycles suivants illustrés par la figure II.4.2.

On répète les dernières opérations 5, 6, 7 et 8 jusqu'à convergence des énergies associées à chaque ion. Ce processus a été automatisé dans le programme *OPTPS*. Une fois ces pseudopotentials créés, il nous reste à effectuer les calculs *ab initio* sur le cluster environné d'un maximum d'AIMP.

### II.4.3. Quel cluster utiliser : de l'ion à la quasi-molécule ?

| Poids des états $LS$ sur les vecteurs propres                       | Energie eV |
|---|------------|
| $ A_g\rangle =  ^1A_g\rangle$                                       | 0.0        |
| $ ^1A_g\rangle \Rightarrow 0.66  ^3E_u\rangle + 0.33  ^3A_u\rangle$ | 7.31       |
| $ ^1A_g\rangle \Rightarrow 0.95  ^3E_u\rangle + 0.05  ^3A_u\rangle$ | 7.86       |
| $ ^1A_g\rangle \Rightarrow 0.50  ^3E_u\rangle + 0.50  ^3A_u\rangle$ | 7.88       |
| $ ^1A_g\rangle \Rightarrow 0.99  ^3E_u\rangle$                      | 9.64       |
| $ ^1A_g\rangle \Rightarrow 0.50  ^3A_u\rangle + 0.50  ^3E_u\rangle$ | 9.64       |
| $ ^1A_g\rangle \Rightarrow 0.65  ^3A_u\rangle + 0.35  ^3E_u\rangle$ | 9.65       |
| $ ^1A_g\rangle \Rightarrow 0.98  ^1A_u\rangle$                      | 12.40      |
| $ ^1A_g\rangle \Rightarrow 0.99  ^1E_u\rangle$                      | 12.65      |

TAB. II.4.1 – Energie des états de  $Bi^{3+}$  environné d'AIMP et de charges ponctuelles.

### II.4.3 Quel cluster utiliser : de l'ion à la quasi-molécule ?

Les progrès technologiques ont permis à la physico-chimie théorique de connaître un essor grandissant au cours de la dernière décennie. “De plus en plus gros de plus en plus vite” serait ce qui qualifie le mieux la tendance qui s’installe au sein de cette communauté. Néanmoins, la raison impose ses limites. Bien sûr traiter “tous électrons” un énorme système moléculaire ou un cristal reste un rêve inaccessible, c’est pourquoi il nous faut choisir le système le plus judicieux. Donner le meilleur résultat au moindre coût est ce pourquoi les AIMP ont été créés. Mais qu’en est-il du cluster ? Maintenant que nous avons mieux représenté l’environnement, est-il possible de ne traiter qu’un seul ion environné ou faut-il grossir ce cluster en incluant les plus proches voisins ou encore ceux de la couche suivante ? C’est ce que nous étudions maintenant.

#### Cluster monoatomique ( $Bi^{3+}$ ) environné :

Les tests effectués précédemment sur l’ion environné de charges ponctuelles n’ont pas été concluants ; que se passe-t-il si nous les remplaçons par des AIMP ? Nous avons donc entouré le cluster de 500 AIMP et de 500 charges ponctuelles et nous obtenons les résultats présentés dans le tableau II.4.1.

Nous ne pouvons être davantage satisfaits de ces résultats, qui ne sont pas plus utiles à la compréhension de notre système que ne l’étaient ceux obtenus dans un environnement de charges ponctuelles. Le plus bas des états électroniques de notre dopant a une énergie de 7.31 eV. Cette énergie est bien au delà de l’énergie de la bande de conduction de notre système  $Y_2O_3 : Bi^{3+}$ . Il est important de remarquer que les AIMP ne sont qu’une approximation et ne permettent pas de prendre en compte les interactions chimiques (covalence, transfert de charge) avec les ions voisins du défaut. Pour introduire les effets électroniques dus aux liaisons, nous avons été amenés à augmenter la taille du cluster en ajoutant les 6 premiers voisins du dopant central.

#### Cluster ( $BiO_6$ )<sup>9-</sup> environné :

Dès l’étape MCSCF (nous utilisons des orbitales moyennées sur les configurations  $6s^2, 6s6p_x, 6s6p_y, 6s6p_z$ ), l’écart énergétique entre l’état fondamental et le premier état excité singulet est

divisé par 2 par rapport au calcul précédent (cf Table II.4.1), ce qui nous amène dans le domaine d'énergie où l'absorption a effectivement lieu.

Pour nous assurer que le nombre d'AIMP introduits est suffisant, nous avons calculé l'écart énergétique entre l'état fondamental et le premier état excité singulet en fonction du nombre d'AIMP introduits (cf figure II.4.3).

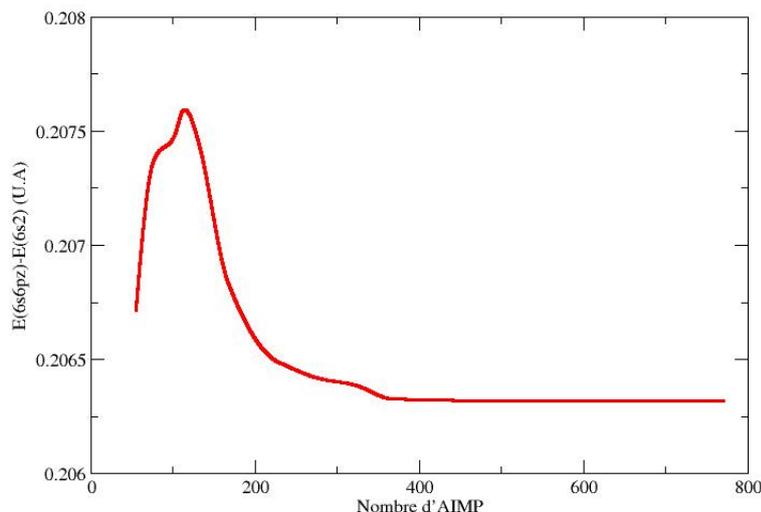
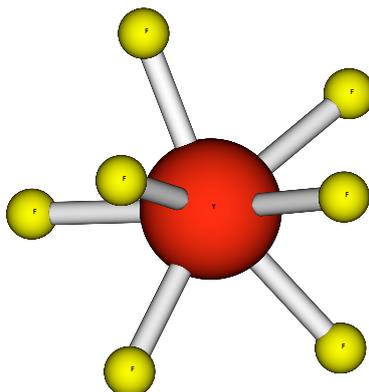


FIG. II.4.3 –  $\Delta E(6s - 6s6p_z)$  en fonction du nombre d'AIMP

Il apparaît clairement que le nombre d'AIMP doit être d'au moins 400 dans notre cas. Au delà les énergies de transition ne varient quasiment plus pour les composantes étudiées. Il est souhaitable de vérifier ce point pour chaque nouveau système étudié.

## II.4.4 Test de la méthode sur les optimisations de géométrie du cristal pur dans l'approche locale

Une bonne façon de vérifier la validité de notre modèle est de réaliser une optimisation de géométrie du cristal pur en considérant celui-ci sous l'angle de la méthode du cluster environné. En d'autres termes, nous allons réaliser une optimisation de géométrie du cluster en permettant aux proches voisins contenus dans le cluster de bouger tout en fixant le reste de l'environnement à la structure optimisée avec CRYSTAL98. Si notre modèle représente suffisamment bien les principaux effets quantiques et électrostatiques, nous pouvons espérer qu'une optimisation de géométrie effectuée sur un cluster environné ayant pour ion central un ion du cristal pur (un yttrium en site yttrium) donne des coordonnées d'équilibre proches de celles obtenues par le calcul périodique. Ces calculs ont été réalisés avec le programme HONDO au niveau SCF, MCSCF et CASPT2. Les bases utilisées dans les différents cas ont été présentées au début de ce chapitre.


 FIG. II.4.4 – Représentation du cluster environné  $(YF_8)^{5-}$ 

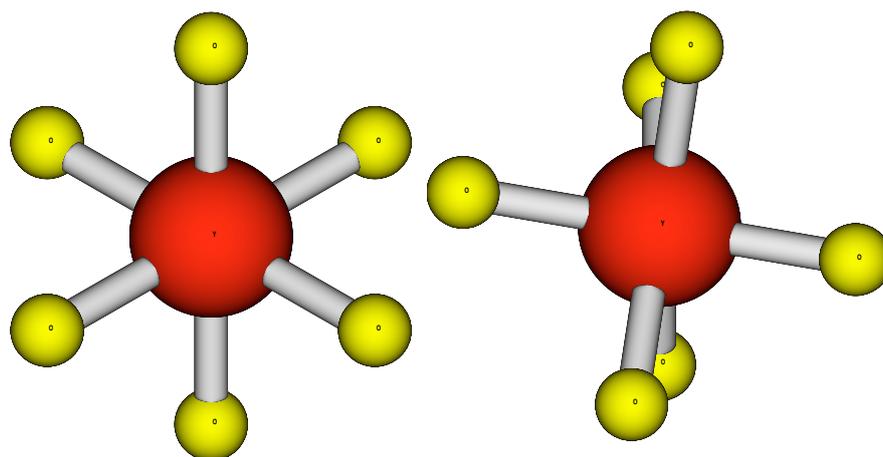
|                           | B3LYP  | SCF    |
|---------------------------|--------|--------|
| $R(Y - F_1)$ (Å)          | 2.2468 | 2.2761 |
| $R(Y - F_2)$ (Å)          | 2.2998 | 2.3448 |
| $\theta(O_Z Y F_1)$ (Deg) | 112.88 | 112.92 |
| $\theta(O_Z Y F_2)$ (Deg) | 37.95  | 39.46  |
| $\varphi(F_1)$ (Deg)      | 0.00   | -0.73  |
| $\varphi(F_2)$ (Deg)      | -3.90  | -2.58  |

 TAB. II.4.2 – Comparaison des paramètres structuraux optimisés par CRYSTAL par la méthode DFT (B3LYP) et par la méthode SCF appliqué au cluster environné  $(YF_8)^{5-}$ .  $R$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$  représentant les coordonnées sphériques de l'atome considéré.

#### II.4.4.1 $Y^{3+} : LiYF_4$

Rappelons que la symétrie du site de substitution est de type  $S_4$ , que les plus proches voisins sont des fluors au nombre de 8, décrits par une base contenant  $3s3p1d$ . Compte-tenu de la symétrie du site, en utilisant les coordonnées internes, nous réduisons considérablement le nombre de paramètres à optimiser. Nous définissons 3 paramètres qui sont la distance  $Y - F$ , l'angle entre l'axe  $z$  et les liaisons  $Y - F$  et enfin l'angle dièdre correspondant à l'angle des plans méridiens passant par les fluors, qui fait  $90^\circ$  en  $S_4$ . Les calculs présentés dans le tableau II.4.2 nous permettent de comparer le calcul périodique au calcul effectué avec la méthode du cluster environné (600 AIMP + 400 charges ponctuelles). Dans le cas de l'yttrium, il ne nous a pas paru indispensable d'effectuer de relaxation à un niveau de calcul supérieur au niveau Hartree-Fock SCF, pour la simple et bonne raison que l'état fondamental est à couche complète en  $s^2p^6$  et la liaison  $Y - F$  est essentiellement ionique, mais aussi parce que nous ne cherchions pas à avoir une précision extrême sur ces calculs.

Du tableau II.4.2 émerge l'idée que l'approximation du cluster environné dans ce cas précis donne des résultats satisfaisants. La précision attendue est de l'ordre de  $0.05 \text{ \AA}$  pour les distances et de 2 degrés pour les angles.

FIG. II.4.5 – Représentation des clusters  $(YO_6)^{9-}$  en site  $S_6$  et en site  $C_2$ 

#### II.4.4.2 $Y^{3+} : Y_2O_3$

Dans le cas du cristal  $Y_2O_3$ , nous avons deux symétries de site de substitution possibles :  $S_6$  ou  $C_2$ . Comme dans le cas précédent, nous avons travaillé en utilisant les coordonnées internes. Les résultats obtenus pour l'optimisation des paramètres liés aux oxygènes au niveau SCF sont reportés dans le tableau II.4.3. Contrairement au cas précédent les résultats obtenus sont moins satisfaisants. L'erreur relative obtenue sur les distances atteint presque les 8%, ce qui traduit la relative faiblesse de ce modèle à rendre parfaitement compte de la cristallographie d'un système. Il semble que les atomes d'yttrium transformés en AIMP ne sont pas assez attractifs. Seijo et Barandiarán [42] préconisent d'ajouter sur la couche de pseudopotentiels les plus proches du cluster, une contraction de gaussiennes qui représente la dernière couche de valence de l'AIMP, soit pour l'yttrium, les orbitales 4s et 4p. Nous avons testé cette proposition pour constater que l'ajout de ces orbitales avait un effet désastreux sur les distances. Les structures obtenues sont incohérentes. Loin de vouloir remettre en cause les résultats obtenus par Seijo *et al*, nous pensons que la différence majeure vient de l'écriture même des opérateurs dans leurs formes complètement délocalisées. D'autres tests sont en cours et non pas pu être ajoutés à ce manuscrit, notamment des calculs effectués avec le programme Molcas en utilisant les AIMP de la base de données de Seijo *et al*.

## II.4.5 Les optimisations de géométrie sur les cristaux dopés

### II.4.5.1 $Ce^{3+} : LiYF_4$

Il nous faut maintenant doper le cristal et donc substituer à un yttrium un cerium plus gros et à couche ouverte  $f$ . La cohérence de l'optimisation de géométrie s'avère plus délicate à estimer, car nous ne possédons pas les paramètres expérimentaux. Les calculs ont été effectués au niveau RHF-SCF, au niveau MCSCF (pour obtenir des orbitales adaptées à la description des états  $f$  et  $d$ , l'espace actif contient les 7 orbitales  $f$  et les orbitales  $d$  premières excitées) et enfin au niveau CASPT2 (cf tableau II.4.4).

| Centre $S_6$          | B3LYP  | SCF    |
|-----------------------|--------|--------|
| $R(Y-O)$ (Å)          | 2.3116 | 2.2200 |
| $\theta(YOO_z)$ (Deg) | 63.00  | 61.66  |
| $\varphi(O)$ (Deg)    | 0.00   | 3.22   |

| Centre $C_2$            | B3LYP  | SCF    |
|-------------------------|--------|--------|
| $R(Y-O_1)$ (Å)          | 2.2677 | 2.2180 |
| $R(Y-O_2)$ (Å)          | 2.3053 | 2.1718 |
| $R(Y-O_3)$ (Å)          | 2.3601 | 2.2390 |
| $\theta(O_ZYO_1)$ (Deg) | 135.71 | 138.47 |
| $\theta(O_ZYO_2)$ (Deg) | 68.68  | 73.40  |
| $\theta(O_ZYO_3)$ (Deg) | 56.96  | 58.74  |
| $\varphi(O_1)$ (Deg)    | 0,00   | 0.09   |
| $\varphi(O_2)$ (Deg)    | -82.66 | -80.60 |
| $\varphi(O_3)$ (Deg)    | 7.66   | 8.47   |

TAB. II.4.3 – Comparaison de sparamètres structuraux optimisés par CRYSTAL (DFT B3LYP) et par la méthode SCF appliquée au clstuer environné  $(YO_6)^{9-}$

|                          | B3LYP  | SCF    | MCSCF  | CASPT2 |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $R(Ce-F_1)$ (Å)          | 2.2468 | 2.3947 | 2.3999 | 2.368  |
| $R(Ce-F_2)$ (Å)          | 2.2998 | 2.4387 | 2.4423 | 2.414  |
| $\theta(O_ZCeF)$ (Deg)   | 112.88 | 114.30 | 114.44 | 114.69 |
| $\theta(O_ZCeF_2)$ (Deg) | 37.95  | 41.37  | 41.54  | 42.22  |
| $\varphi(F_1)$ (Deg)     | 0.00   | -3.04  | -3.24  | -4.05  |
| $\varphi(F_2)$ (Deg)     | -3.90  | -3.02  | -3.06  | -2.89  |

TAB. II.4.4 – Comparaison des paramètres structuraux optimisés par CRYSTAL et ceux obtenus par la méthode SCF appliquée au cluster environné  $(CeF_8)^{9-}$

| Centre $S_6$                               | B3LYP   | SCF    | MCSCF  | CASPT2 |
|--|---------|--------|--------|--------|
| $R(\text{Bi} - \text{O})(\text{Å})$        | 2.3116  | 2.3108 | 2.3108 | 2.3050 |
| $\theta(\text{O}_Z\text{BiO})(\text{Deg})$ | 63.0000 | 62.53  | 62.53  | 62.36  |
| $\varphi(\text{O})(\text{Deg})$            | 0.0000  | 1.91   | 1.91   | 2.22   |

| Centre $C_2$                               | B3LYP    | SCF    | MCSCF  | CASPT2 |
|--|----------|--------|--------|--------|
| $R(\text{Bi} - \text{O}_1)(\text{Å})$      | 2.2677   | 2.2645 | 2.2900 | 2.2736 |
| $R(\text{Bi} - \text{O}_2)(\text{Å})$      | 2.3053   | 2.2436 | 2.2727 | 2.2628 |
| $R(\text{Bi} - \text{O}_3)(\text{Å})$      | 2.3601   | 2.2977 | 2.3158 | 2.3145 |
| $\theta(\text{O}_Z\text{BiO})(\text{Deg})$ | 135.7115 | 137.99 | 138.33 | 138.77 |
| $\theta(\text{O}_1\text{BiO})(\text{Deg})$ | 68.6896  | 72.56  | 72.71  | 73.11  |
| $\theta(\text{O}_2\text{BiO})(\text{Deg})$ | 56.9687  | 58.91  | 59.03  | 59.08  |
| $\varphi(\text{O}_1)(\text{Deg})$          | 0.0000   | -0.15  | 0,00   | 0.12   |
| $\varphi(\text{O}_2)(\text{Deg})$          | -82.6675 | -80.20 | -80.19 | -79.78 |
| $\varphi(\text{O}_3)(\text{Deg})$          | 7.6696   | 8.37   | 8.75   | 8.90   |

TAB. II.4.5 – Structure optimisée par CRYSTAL vs optimisation  $(\text{BiO}_6)^{9-}$ 

La conclusion de cette optimisation est que l'amélioration des orbitales (calcul MCSCF) ne fait pas varier de façon notable les divers paramètres, en tout cas pour l'état fondamental. Par contre l'inclusion de la perturbation réduit les distances de 0,03Å. C'est donc à partir de cette géométrie que nous allons réaliser le spectre d'absorption du cristal  $\text{LiYF}_4 : \text{Ce}^{3+}$ .

### II.4.5.2 $\text{Bi}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$

De même que pour l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  dans la matrice  $\text{LiYF}_4$ , nous n'avons pas de données expérimentales qui nous permettent de juger de la qualité de nos calculs. En dopant la matrice  $\text{Y}_2\text{O}_3$  par du bismuth trivalent, les structures du cluster  $(\text{BiO}_6)$  ont été optimisées au niveau SCF, MCSCF et CASPT2 pour l'état fondamental (cf II.4.5). Nous avons noté que le rayon ionique du bismuth est proche de celui de l'yttrium dans sa forme 3 fois ionisée, puisqu'ils ne diffèrent que 0.02 Å [30]. Dès lors, nous pouvons supposer que la distorsion du cristal sera localement faible. Les calculs effectués en centre  $C_2$  et  $S_6$  ne présentent pas de grande différence avec la structure originelle de la maille, mais ceci ne constitue en rien une preuve de l'efficacité de cette méthode. Remarquons que le centre  $C_2$  ne présentant pas de centre de symétrie, il nous faut ajouter un degré de liberté supplémentaire au problème. En effet, l'atome central peut tout à fait évoluer le long de l'axe de symétrie  $C_2$  pour trouver une position plus favorable. Les calculs réalisés nous ont montré que le déplacement par rapport à l'origine était mineur mais non négligeable dans ce cas, puisqu'avoisinant 0.02 Å (cf fig II.4.6). C'est donc à partir de ces structures optimisées que vont être calculés les spectres d'absorption de nos divers composés.

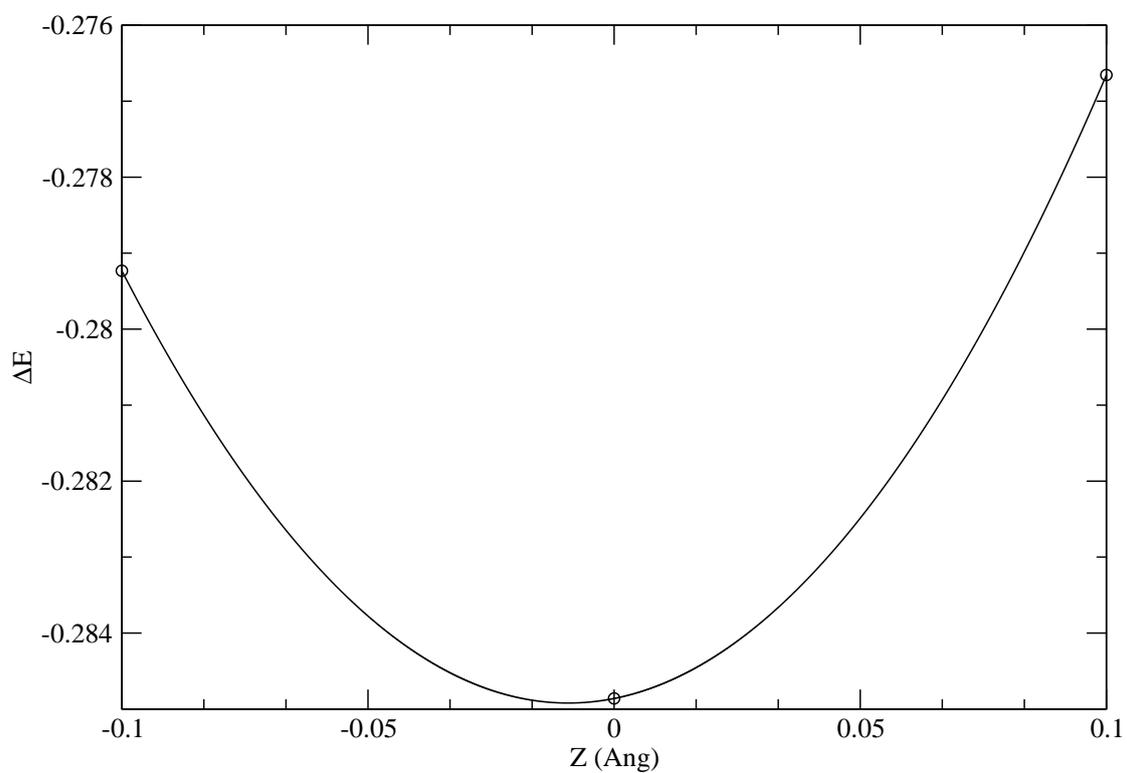


FIG. II.4.6 – Energie de l'état fondamental en fonction du déplacement du dopant sur l'axe  $C_2$

---

**Bibliographie**

- [1] Z. BARANDARIAN AND L. SEIJO, *The abinitio model potential representation of the crystal-line environment. Theoretical study of the local distortion on NaCl : Cu<sup>+</sup>*, J. Chem. Phys. **89**, 5739 (1988).
- [2] I. SOBEL' MAN, *An Introduction to the Theory of Atomic Spectra* (Pergamon Press, Oxford, 1972).
- [3] W. KUECHLE, M. DOLG, H. STOLL AND H. PREUSS, Mol Phys **74**, 1245 (1991).
- [4] H. STOLL, B. METZ AND M. DOLG, *Relativistic energy-consistent pseudopotentials - Recent developments*, J. Comput. Chem. **23**, 767 (2002).
- [5] W. MÜLLER, J. FLESCHE AND W. MEYER, *Treatment of intershell correlation effects in ab initio calculations by the use of core polarization potentials. Method and application to alkali and alkaline earth atoms*, J. Chem. Phys. **80**, 3297 (1984).
- [6] W. MÜLLER AND W. MEYER, *Ground-state properties of alkali dimers and their cations (including the elements Li, Na, and K) from ab initio calculations with effective core polarization potentials*, J. Chem. Phys. **80**, 3311 (1984).
- [7] P. FUENTEALBA, H. PREUSS, H. STOLL AND L. SZENTPÁLY, *A proper account of core-polarization with pseudopotentials : single valence-electron alkali compounds*, Chem. Phys. Lett. **89**, 418 (1982).
- [8] P. FUENTEALBA, H. STOLL, L. SZENTPÁLY, P. SCHWERDTFEGGER AND H. PREUSS, *On the reliability of semi-empirical pseudopotentials : simulation of Hartree-Fock and Dirac-Fock results*, J. Phys. B. **16**(11), L323 (1983).
- [9] P. FUENTEALBA, L. SZENTPÁLY, H. PREUSS AND H. STOLL, *Pseudopotential calculations for alkaline-earth atoms*, J. Phys. B. **18**(7), 1287 (1983).
- [10] L. SZENTPÁLY, P. FUENTEALBA, H. PREUSS AND H. STOLL, *Pseudopotential calculations on Rb<sup>2+</sup>, Cs<sup>2+</sup>, RbH<sup>+</sup>, CsH<sup>+</sup> and the mixed alkali dimer ions*, Chem. Phys. Lett. **93**, 555 (1982).
- [11] O. SINANOGLU, *Many-Electron Theory of Atoms and Molecules. I. Shells, Electron Pairs vs Many-Electron Correlations*, J. Chem. Phys. **36**, 706 (1962).
- [12] R. NESBET, *Atomic Bethe-Goldstone Equations. III. Correlation Energies of Ground States of Be, B, C, N, O, F, and Ne*, Phys. Rev. **175**, 2 (1968).
- [13] P. G. SZALAY AND R. J. BARTLETT, *Multi-reference averaged quadratic coupled-cluster method : a size consistent modification of multi-reference CI*, Chem. Phys. Lett. **214**, 481 (1993).
- [14] J. MIRALLES, O. CASTELL, R. CABALLOL AND J.-P. MALRIEU, *Specific CI calculation of energy differences : transition energies and bond energies.*, Chem. Phys. **172**, 33 (1993).

- [15] B. METZ, H. STOLL AND M. DOLG, *Small-core multiconfiguration-Dirac-Hartree-Fock-adjusted pseudopotentials for post-d main group elements : Application to PbH and PbO*, J. Chem. Phys **113**, 2563 (2000).
- [16] J. MIGDALEK AND W. BAYLIS, *Relativistic oscillator strengths and excitation energies for the  $ns^2\ ^1S_0 - nsp^3P_1, ^1P_1$  transitions. I. The mercury isoelectronic sequence*, J. Phys. B **18**, 1533 (1985).
- [17] X. CAO AND M. DOLG, *Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the rare earth elements*, J. Chem. Phys **115**, 7348 (2001).
- [18] —, J. Molec. Struct **581**, 139 (2002).
- [19] M. DOLG, H. STOLL AND H. PREUSS, *Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the rare earth elements*, J. Chem. Phys **90**, 1730 (1989).
- [20] O. ALOUI-LEBBOU, C. GOUTAUDIER, S. KUBOTA, C. DUJARDIN, M. T. COHEN-ADAD, C. PEDRINI, P. FLORIAN AND D. MASSIOT, *Structural and scintillation properties of new  $Ce^{3+}$  doped alumino-borate*, Opticals Materials **16**, 77 (2001).
- [21] Y. SHEN, D. B. GATCH, U. R. RODRÓGUEZ MENDOZA, G. CUNNINGHAM, R. S. MELTZER, W. M. YEN AND K. L. BRAY, *Pressure-induced dark-to-bright transition in  $Lu_2O_3 : Ce^{3+}$* , Phys. Rev. B. **65**(21), 2103 (2002).
- [22] B. O. CONNOR AND T. VALENTINE, *A Neutron Diffraction Study of the Crystal Structure of the C-Form of Yttrium Sesquioxide*, Acta Cryst. **B25**, 2140 (1969).
- [23] M. FAUCHER AND J. PANNETIER, *Refinement of the  $Y_2O_3$* , Acta Cryst. **B36**, 3209 (1980).
- [24] F. HANIC, M. HARTMANOVA, G. KNAB, A. URUSOVSKAYA AND K. BAGDASAROV, *Real Structure of undoped  $Y_2O_3$  Single Crystals*, Acta Cryst. **B40**, 76 (1984).
- [25] H. HOEKSTRA, *Phase Relationships in the Rare Earth Sesquioxides*, Inorganic Chemistry **5**, 754 (1966).
- [26] [WWW.CHIMIFM.UNITO.IT/TEORICA/CRYSTAL/CRYSTAL.HTML](http://WWW.CHIMIFM.UNITO.IT/TEORICA/CRYSTAL/CRYSTAL.HTML) .
- [27] D. ANDRAE, U. HAEUSSERMANN, M. DOLG, H. STOLL AND H. PREUSS, Theo. Chem. **77**, 123 (1990).
- [28] A. BECKE, *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [29] C. LEE, W. YANG AND R. PAAR, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
- [30] G. BOULON, J. Physique **32**, 333 (1971).
- [31] E. GARCIA AND R. R. RYAN, Acta. Phys. **C49**, 2053 (1993).

- 
- [32] S. SALAUN, M. FORNONI, A. BULOUE, M. ROUSSEAU, P. SIMON AND J. GESLAND, J. Phys. : Condens. Matter **9**, 6941 (1997).
- [33] A. GORYRUNOV AND I. LOPOV, Russian J. Of Inorg. Chem. **37**, 126 (1972).
- [34] G. RACAH, *Theory of Complex Spectra. II*, Phys. Rev. **62**, 438 (1942).
- [35] Eds. C. GÖRLLER-WARLAND AND K. BINNEMANS, *Rationalization of crystal field parametrization*, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (K.A. Gschneidner, Jr and L. Eyring, Elsevier Science B.V, 1996).
- [36] B. JACQUIER, *Electronic structures of the luminescent centers in rare earth oxysalts doped by bismuth*, J. Chem. Phys **64**, 4939 (1976).
- [37] G. BOULON, C. PEDRINI, M. GUIDONI AND C. PANNEL, *Etude de la Cinétique des centres luminogenes Bi<sup>3+</sup> dans les cristaux*, Le Journal de Physique **36**, 267 (1975).
- [38] Ed. D. CURIE, *Champ cristallin et luminescence* (Gauthier-Villars, Paris, 1968).
- [39] Ed. C. J. BALLHAUSEN, *Introduction to LIGAND FIELD THEORY* (Mc Graw-Hill Book Company, 1962).
- [40] R. WEENY, *Some Recent Advances in Density Matrix Theory*, Rev. Mod. Phys. **32**, 335 (1960).
- [41] J. MEIJAS AND J. SANZ, *Compact model potentials for ab initio embedded cluster calculations. Part I. Basic formulation*, J. Chem. Phys. **102**, 327 (1995).
- [42] J.L.PASCUAL, L. SEIJO AND Z. BARANDIARÁN, *Ab initio model potential study of environmental effects on the Jahn-Teller parameters of Cu<sup>2+</sup> and Ag<sup>2+</sup> impurities in MgO, CaO, and SrO hosts.*, J. Chem. Phys. **98**, 9715 (1993).



## **Troisième partie**

# **Comparaison des méthodes de corrélation électronique appliquées au cluster environné.**

# Introduction

Dans la première partie, différentes techniques de traitement de la corrélation électronique ont été présentées. Quelles furent nos motivations ? Les premiers résultats, obtenus en utilisant la méthode mixte CIPSI [1] pour estimer la contribution énergétique de la corrélation électronique, ont montré qu'il n'était pas facile d'atteindre un seuil de convergence acceptable (cf figure 7). L'évolution des énergies de transition calculées sans inclure la perturbation (figure (a)) montre explicitement que la convergence est atteinte rapidement, ce qui n'est pas le cas pour les énergies obtenues en incluant la perturbation (figure (b)). C'est pourquoi ces différentes techniques ont été appliquées au problème de cluster environné, ainsi que sur la molécule CUO (cf *article en cours de rédaction*). Il est intéressant de spécifier ici que, suivant la méthode de corrélation utilisée, nos résultats obtenus sur les clusters environnés ont montré une sensibilité bien plus grande que celle observée dans le cas atomique . Se pose alors la question de savoir laquelle est la plus efficace dans le cas de l'étude des solides dopés.

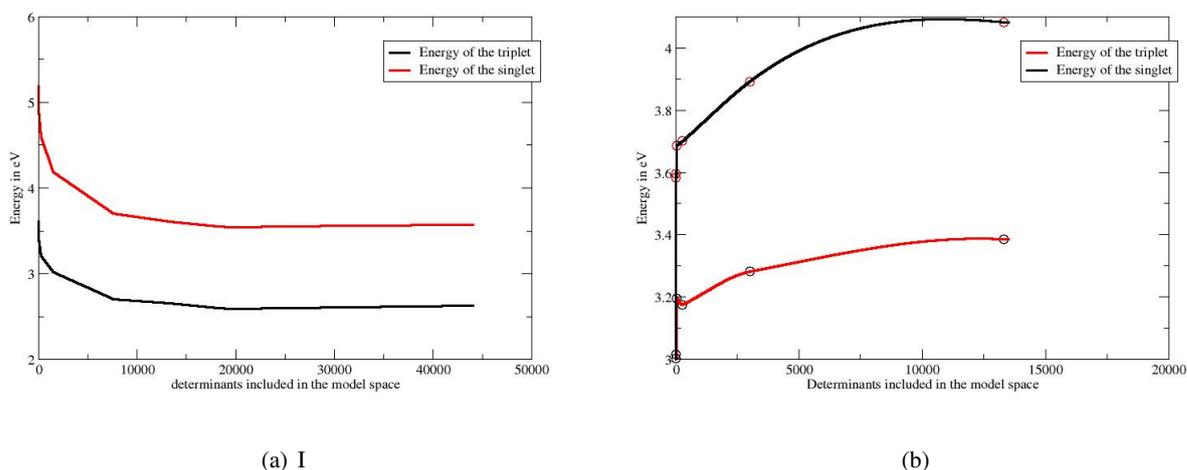


FIG. 7 – Evolution des énergies de transition (avec (b) et sans (a) perturbation) obtenues avec le program CIPSI en fonction du nombre de déterminants introduits dans l'espace variationnel dans le cas du cluster environné  $(\text{BiO}_6)^{9-}$ .

Après avoir rappelé l'essentiel des informations nécessaires à la réalisation de ces calculs, ainsi que des méthodes utilisées, nous présenterons les résultats obtenus sur l'ion bismuth isolé. Pour tester la méthode du cluster environné il convient d'avoir des données expérimentales (assez

---

précises). La matrice  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$  dopé par l'ion  $\text{Bi}^{3+}$ , qui a un site de substitution de haute symétrie qui limite le nombre de transitions permises, et pour laquelle le spectre d'absorption est bien connu, constitue une bonne référence. Nous considérerons ensuite le cas du cristal  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopé par l'ion  $\text{Bi}^{3+}$  qui est à l'origine de ce travail. Finalement, nous monterons pourquoi les lanthanides utilisés comme dopants, bien qu'offrant d'un point de vue expérimental de nombreuses applications, donnent des résultats moins spectaculaires que ceux issus des simulations impliquant l'ion  $\text{Bi}^{3+}$ . Le propos sera illustré par le calcul du spectre d'absorption de la matrice  $\text{LiYF}_4$  dopée  $\text{Ce}^{3+}$ .

## **Chapitre III.1**

# **Le problème du traitement de la corrélation électronique :**

Dans ce chapitre, les résultats relatifs aux apports méthodologiques concernant la corrélation électronique dans les problèmes de cluster environné sont rassemblés sous la forme d'un article.

---

*Ab initio* study of a  $\text{Bi}^{3+}$  impurity in  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :  
comparison of perturbation and variational correlation methods  
used on free ion and embedded clusters

F. Réal, V. Vallet, J-P. Flament and J. Schamps

*Laboratoire PhLAM, Université de Sciences et Technologies de Lille 1,*

*UMR 8523, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

(Dated: February 18, 2006)



## Chapitre III.2

# Traitement de la corrélation électronique dans $\text{Ce}^{3+} : \text{LiYF}_4$ .

Dans la table (III.2.1), nous avons rassemblé les résultats d'un certain nombre de calculs d'IC obtenus en utilisant différentes méthodes : CAS, CASPT2 standard [2, 3], CASPT2 avec différentes valeurs du facteur d'IPEA [4] et enfin DDCI [5] appliquées au cluster  $(\text{CeF}_8)^{5-}$ . Il convient de les comparer entre eux ainsi qu'avec les résultats expérimentaux [6].

Pour fixer les idées, considérons l'énergie d'excitation du plus bas des états majoritairement  $5d$ , le plus important car observé à la fois en absorption et en émission. L'accord des résultats CASPT2 avec l'expérience (inférieur à quelques  $\text{cm}^{-1}$ ) est frappant (même si, en toute rigueur, il faudrait corriger les valeurs pour tenir compte de l'interaction spin-orbite). Par contre pour cet état, les quelques résultats des calculs DDCI sont trop bas d'environ  $4000 \text{ cm}^{-1}$  tandis que le calcul CAS simple donne une énergie  $1700 \text{ cm}^{-1}$  trop basse. Remarquons que ce dernier résultat n'est pas trop mauvais pour un calcul non corrélé (on se souviendra que dans  $\text{Bi}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ , les résultats du CAS étaient comparativement beaucoup plus mauvais). Des conclusions similaires s'appliquent à l'énergie centroïde des états  $5d$ , là encore très bien rendue en CASPT2 standard ou corrigé. Cependant, quelle que soit la méthode d'IC utilisée, on trouve que l'amplitude de l'éclatement de la couche  $5d$  sous l'influence du champ cristallin est toujours autour de  $22000 \text{ cm}^{-1}$ . C'est  $2000 \text{ cm}^{-1}$  plus élevé que la valeur expérimentalement observée ( $19600 \text{ cm}^{-1}$ ). Puisque ce défaut d'énergie est indépendant de la méthode d'IC, il est possible, sinon probable, que cette surestimation du champ cristallin, somme toute assez légère (environ 10%) témoigne d'une imperfection du modèle d'environnement, aussi raffiné soit-il. Dans tous les calculs préliminaires, l'écart entre le premier et le second état  $5d$  est à peu près deux fois trop faible (0.5 eV au lieu de 1 eV). Nous nous attendions à ce que cet écart soit beaucoup mieux rendu, dans la mesure où ces deux états issus d'un doublet dans le groupe de symétrie  $O_h$  scindé par la perte de symétrie dans le groupe  $S_4$ . Il est fort peu probable que le couplage spin-orbite estimé à  $2600 \text{ cm}^{-1}$  dans l'ion libre puisse corriger cette erreur.

Ces premiers résultats illustrent bien le fait que les effets de corrélation différentielle dans des clusters ayant pour impureté des lanthanides sont beaucoup plus réduits par rapport à ceux

---

<sup>1</sup>A l'heure actuelle, nous n'avons pas encore pu réaliser les calculs utilisant les méthodes MRCI, AQCC et CCSD(T)

| EXP   | MCSCF | CASPT2 | IPEA 0.20 | IPEA 0.25 | IPEA 0.5 | DDCI  |
|-------|-------|--------|-----------|-----------|----------|-------|
| 0.0   | 0.0   | 0.0    | 0.0       | 0.0       | 0.0      | 0.0   |
| ?     | 81    | 82     | 82        | 82        | 89       | 91    |
| ?     | 197   | 230    | 125       | 101       | 5        | XXX   |
| ?     | 197   | 230    | 125       | 101       | 5        | XXX   |
| ?     | 377   | 387    | 284       | 261       | 160      | XXX   |
| ?     | 377   | 387    | 284       | 261       | 160      | XXX   |
| ?     | 1496  | 1650   | 1662      | 1665      | 1685     | 1645  |
| 33400 | 35054 | 33068  | 33578     | 33697     | 34252    | 29681 |
| 41200 | 39513 | 37374  | 37896     | 38018     | 38589    | 34150 |
| 48600 | 52868 | 50670  | 50971     | 51044     | 51399    | XXX   |
| 50500 | 52868 | 50670  | 50971     | 51044     | 51399    | XXX   |
| 53000 | 57274 | 54923  | 55474     | 55602     | 56204    | 52317 |

|                 | EXP   | MCSCF | CASPT2 | IPEA0.20 | IPEA0.25 | IPEA0.50 |
|-----------------|-------|-------|--------|----------|----------|----------|
| centroïde $5d$  | 45340 | 47515 | 45341  | 45778    | 45881    | 46369    |
| Eclatement $5d$ | 19600 | 22220 | 21855  | 21896    | 21905    | 21952    |

TAB. III.2.1 – **Energies non relativistes du cluster  $(\text{CeF}_8)^{5-}$  environné : Comparaison entre les méthodes perturbatives et variationnelles ( $\text{cm}^{-1}$ )**

estimés dans le cluster  $(\text{BiO}_6)^{9-}$ . En effet, les positions relatives des états correspondants aux transitions  $f \rightarrow d$  sont peu sensibles à la méthode d'IC utilisée et s'étalent sur  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Cependant, dans le cas des énergies intra-configurationnelles  $4f$ , l'augmentation de la valeur du facteur d'IPEA conduit à un croisement d'état, posant ainsi la question de la définition de l'état fondamental. Néanmoins, ces conclusions sont loin d'être définitives puisque, ni l'introduction du couplage spin-orbite, ni l'utilisation de méthodes robustes (MRCI+SD, AQCC [7] et CCSD) pour traiter la corrélation électronique, n'ont encore été réalisées. De plus, ces constatations rejoignent celles présentées dans l'article (cf section III.1) concernant l'évaluation des énergies associées aux transitions  $f \rightarrow d$ . Des calculs en cours nous permettront de compléter ces résultats.

---

**Bibliographie**

- [1] B. HURON, J.-P. MALRIEU AND P. RANCUREL, *Iterative perturbation calculations of ground and excited state energies from multiconfigurational Zeroth-order wavefunctions*, J. Chem. Phys. **58**, 5745 (1973).
- [2] K. ANDERSSON, P.-Å. MALMQUIST, B. ROOS, A. SADLEJ AND K. WOLINSKI, *Second-Order Perturbation Theory with a CASSCF Reference Function*, J. Phys. Chem **94**, 5483 (1990).
- [3] K. ANDERSSON, P.-Å. MALMQUIST AND B. ROOS, *Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function*, J. Chem. Phys. **96**, 1218 (1992).
- [4] G. GHIGO, B. ROOS AND P.-Å. MALMQUIST, *A modified definition of the zeroth order hamiltonien in multiconfigurational perturbation theory (CASPT2)*, Chem. Phys. Letters **396**, 142 (2004).
- [5] J. MIRALLES, O. CASTELL, R. CABALLOL AND J.-P. MALRIEU, *Specific CI calculation of energy differences : transition energies and bond energies*, Chem. Phys. **172**, 33 (1993).
- [6] L. VAN PIETERSON, , M. F. REID, R. T. WEGH, S. SOVERNA AND A. MEIJERINK,  *$4f^n - > 4f^{n-1}5d$  transitions of the light lanthanides : Experiment and theory*, Phys. Rev. B **65**(04), 5113 (2002).
- [7] P. G. SZALAY AND R. J. BARTLETT, *Multi-reference averaged quadratic coupled-cluster method : a size consistent modification of multi-reference CI*, Chem. Phys. Lett. **214**, 481 (1993).



## **Quatrième partie**

# **Résolution du spectre d'excitation du cristal $\text{Y}_2\text{O}_3$ dopé $\text{Bi}^{3+}$ .**

# Introduction

Pour pouvoir expliquer un spectre d'émission comme celui présenté au début de cette thèse (cf Introduction) et pouvoir attribuer à quel type d'émission correspondent les longueurs d'onde observées, il est nécessaire de s'intéresser aux états excités et à leur géométrie d'équilibre. Nous avons démontré au cours du chapitre précédent que les calculs de chimie quantique appliqués à l'approche du cluster environné sont très sensibles à la méthode utilisée pour évaluer la corrélation électronique du système. Ne pouvant faire abstraction de ce fait établi, les calculs effectués à géométrie d'équilibre des états excités impliqués dans le mécanisme d'absorption et d'émission ont nécessité l'utilisation des méthodes perturbatives et variationnelles.

Si on se réfère au schéma présenté figure 1, usuellement, dans le cas de basses températures, l'absorption se produit lorsque le cluster est à la géométrie d'équilibre de l'état fondamental (Minimum de la courbe la plus basse) et peut être immédiatement suivie par un processus non-radiatif (il est à noter que les processus non-radiatifs impliquant de faibles différences d'énergie sont beaucoup plus rapides que les processus radiatifs) qui va amener la molécule au minimum de cette courbe (point 2 sur le schéma). Ce minimum représente l'énergie correspondant à la structure d'équilibre de la pseudo-molécule quand celle-ci est dans un état électronique excité. La molécule retombe ensuite dans l'état fondamental par le biais d'un processus radiatif, émettant ainsi un photon de longueur d'onde plus grande que celle responsable de l'absorption.

Dans notre modèle restreint au cluster, il est très difficile de suivre ces "courbes" de niveau (ou plus exactement, ces surfaces de potentiels) car le nombre de degrés de liberté est de 15 ( $3n-6$ ) pour chacun des sites. Cependant, il est possible de calculer les structures géométriques correspondant au minimum de l'état excité. A partir de ces structures, de nouveaux calculs ont été réalisés afin de positionner les niveaux d'énergie et de déterminer ainsi les longueurs d'onde d'émission. Nous discuterons notamment la différence d'énergie entre l'absorption et l'émission, appelée déplacement de Stokes et les conclusions de B. Jacquier [1] obtenues sur le même cluster mais utilisant une approche LCAO-MO semi-empirique[2] .

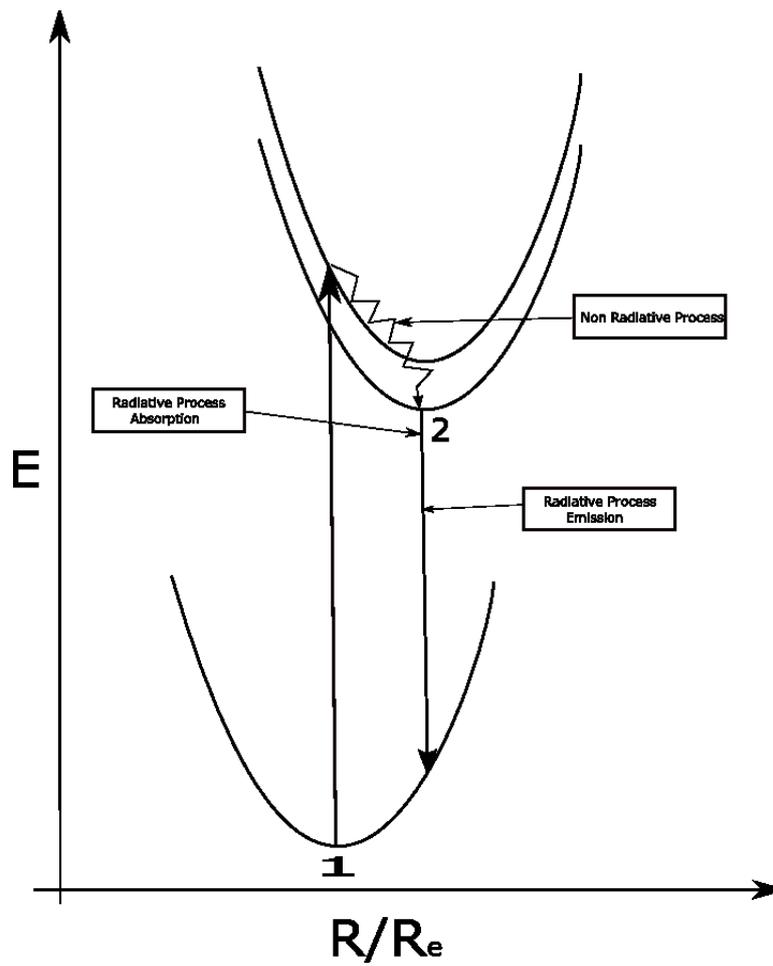


FIG. 1 – Illustration d'une absorption et d'une émission dans un cristal dopé

## Chapitre IV.1

# Structures des différents sites de substitution.

### Sommaire

---

|   |     |
|---|-----|
| IV.1.1 Distorsion de la structure géométrique du centre $S_6$ . . . . . | 153 |
| IV.1.2 Distorsion de la structure géométrique du centre $C_2$ . . . . . | 154 |

---

### IV.1.1 Distorsion de la structure géométrique du centre $S_6$

Suivant les conclusions de la partie III et celles de G.Boulon [3], nous nous sommes donc intéressés à l'évolution de l'état triplet correspondant au peuplement de l'orbitale  $6p_z$  du bismuth. Comme il a été démontré que le positionnement de l'état excité par rapport à l'état fondamental dépendait largement de la méthode de corrélation utilisée nous avons optimisé les géométries en utilisant trois méthodes. La première est un calcul "couche ouverte" n'incluant pas de corrélation électronique, le second est un calcul utilisant la méthode CASPT2[4, 5] et enfin le dernier utilise également la méthode CASPT2 mais corrigée par un facteur IPEA [6] égal à 0.25 ua. Il n'y a pas de différence entre ces trois géométries (de l'ordre de 0.01 Å pour les distances et de 0.5 degré pour les angles) ; c'est pourquoi nous ne présenterons ici que les structures optimisées avec à la méthode CASPT2 corrigée.

| Géométrie d'équilibre de l'état fondamental $^1A_g$ |               |                         |                         |
|---|---------------|-------------------------|-------------------------|
|   | $R(Bi-O)$ (Å) | $\theta(OBiOz)$ (degré) | $\varphi(O(7))$ (degré) |
| O   | 2.304         | 116.9                   | 177.1                   |

| Géométrie d'équilibre de l'état excité $^3A_u$ |               |                         |                         |
|--|---------------|-------------------------|-------------------------|
|  | $R(Bi-O)$ (Å) | $\theta(OBiOz)$ (degré) | $\varphi(O(7))$ (degré) |
| O  | 2.290         | 115.7                   | 177.4                   |

TAB. IV.1.1 – Coordonnées sphériques du cluster  $(BiO_6)^{9-}$  en site  $S_6$  site optimisées au niveau CASPT2 corrigé par un facteur d'IPEA=0.25 ua.

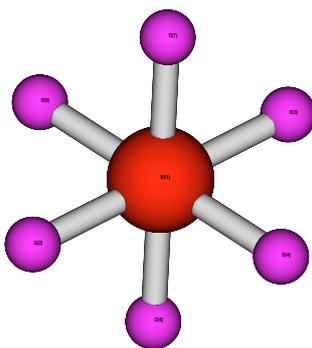


FIG. IV.1.1 – Géométrie optimisée du cluster  $(\text{BiO}_6)^{9-}$  en site  $S_6$  environné pour l'état fondamental

## IV.1.2 Distorsion de la structure géométrique du centre $C_2$ .

Les calculs relativistes effectués à la géométrie d'équilibre de l'état fondamental en site de symétrie  $C_2$  positionnaient les deux états excités triplets proches (cf chapitre III.1). Deux optimisations de géométrie distinctes furent donc réalisées. Les deux états électroniques étant de symétrie différente ( $A$  ou  $B$ ), et comme il existe un moment dipolaire intense sur ce centre, les deux structures que nous avons obtenues sont très différentes. En effet, l'ion bismuth a la possibilité de se déplacer suivant l'axe  $Z$  qui définit l'axe de symétrie  $C_2$  (cf Fig. IV.1.2). Comme l'optimisation a pour critère de minimiser l'énergie de l'état excité, et compte tenu de la dépendance de cette énergie en fonction de la méthode de corrélation électronique utilisée, les structures présentées ont été obtenues grâce à un calcul CASPT2 [4, 5] avec un coefficient IPEA [6] correctif de 0.25 u.a. C'est à partir de ces trois géométries qu'ont été effectués les calculs relativistes explicités dans la première partie de ce manuscrit. Cependant, des calculs identiques réalisés au niveau SCF ou CASPT2 standard nous ont conduits à des structures très semblables, comme dans le cas du site  $S_6$ . En conclusion, les valeurs des déplacement de Stokes qui vont être déduites de ces calculs sont pertinentes.

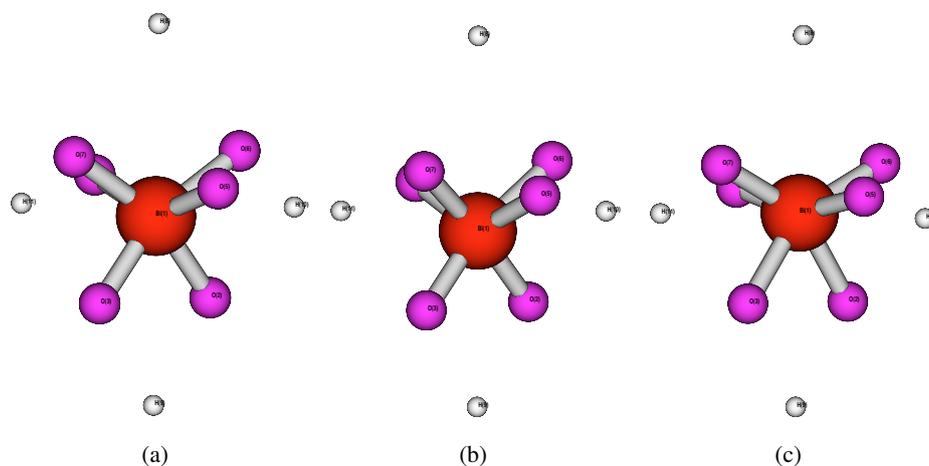


FIG. IV.1.2 – Géométrie optimisée du cluster  $(\text{BiO}_6)^{9-}$  environné pour l'état fondamental (a) et les deux premiers états excités  ${}^3B$  (b) et  ${}^3A$  (c) .

| Géométrie d'équilibre de l'état fondamental |                                       |                           |                   |
|---|---------------------------------------|---------------------------|-------------------|
| Coordonnées de $\text{Bi}^{3+}$ (Bohr)      |                                       |                           |                   |
| Bi  | 0.0                                   | 0.0                       | -0.059            |
|   | $R(\text{Bi} - \text{O}) \text{ \AA}$ | $\theta(O(7)OOz)$ (degré) | $\varphi$ (degré) |
| O2  | 2.212                                 | 138.4                     | 0.0               |
| O4  | 2.201                                 | 73.2                      | 79.9              |
| O6  | 2.297                                 | 59.0                      | -8.4              |

| Géométrie d'équilibre de l'état excité B |                                       |                           |                   |
|--|---------------------------------------|---------------------------|-------------------|
| Coordonnées de $\text{Bi}^{3+}$ (Bohr)   |                                       |                           |                   |
| Bi                                       | 0.0                                   | 0.0                       | -0.362            |
|  | $R(\text{Bi} - \text{O}) \text{ \AA}$ | $\theta(O(7)OOz)$ (degré) | $\varphi$ (degré) |
| O2                                       | 2.132                                 | 138.1                     | 1.5               |
| O4                                       | 2.255                                 | 72.7                      | 79.0              |
| O6                                       | 2.280                                 | 59.1                      | -8.4              |

| Géométrie d'équilibre de l'état excité A |                                       |                           |                   |
|--|---------------------------------------|---------------------------|-------------------|
| Coordonnées de $\text{Bi}^{3+}$ (Bohr)   |                                       |                           |                   |
| Bi                                       | 0.0                                   | 0.0                       | 0.307             |
|  | $R(\text{Bi} - \text{O}) \text{ \AA}$ | $\theta(O(7)OOz)$ (degré) | $\varphi$ (degré) |
| O2                                       | 2.319                                 | 137.8                     | 0.1               |
| O4                                       | 2.137                                 | 74.6                      | 79.0              |
| O6                                       | 2.236                                 | 60.7                      | -9.1              |

TAB. IV.1.2 – Coordonnées sphériques du cluster  $(\text{BiO}_6)^{9-}$  en site  $C_2$  pour les 3 géométries optimisées au niveau CASPT2 corrigé par un facteur d'IPEA = 0.25 ua.



## Chapitre IV.2

# Calculs relativistes, structures électroniques : une interprétation possible du spectre d'émission

### Sommaire

---

|  |     |
|--|-----|
| IV.2.1 Structure électronique du centre $S_6$ à la géométrie d'équilibre du premier état excité: analyse et hypothèse. . . . .     | 157 |
| IV.2.2 Structure électronique du centre $C_2$ aux géométries d'équilibre des premiers états excités: analyse et hypothèse. . . . . | 158 |
| IV.2.3 Existence des états métastables . . . . .   | 161 |

---

### IV.2.1 Structure électronique du centre $S_6$ à la géométrie d'équilibre du premier état excité : analyse et hypothèse.

Le tableau IV.2.1 illustre le faible abaissement énergétique de l'état triplet par rapport à l'état fondamental. Ce dernier n'est que de 0.2 ou 0.3 eV selon la méthode de corrélation utilisée pour extraire les énergies cibles utilisées pour l'habillage de la matrice spin-orbite. Cette stabilisation énergétique est indéniable pour le premier état singulet excité. Le spectre d'excitation du cristal d'yttria dopé par l'ion bismuth indique qu'il existe un processus d'absorption pour une énergie d'environ 3.4 eV qui est suivi par l'émission de photons d'énergie égale à 3 eV (émission violette). En d'autres termes, le cristal a transféré 0.4 eV sous forme de modes de vibrations et de phonons (Le déplacement de Stokes). Au regard des déplacements de Stokes obtenus pour le centre  $S_6$  en considérant une absorption dans l'état  $|2\rangle$  qui possède un moment de transition (cf table IV.2.1), il est tout à fait probable que le centre émetteur de la couleur violette soit le site  $S_6$  comme suggéré par G. Boulon sur la base de considérations d'intensité. Notons que l'erreur relative est inférieure à 4% pour l'absorption et pour l'émission. Cependant comme il est mentionné dans l'article présenté dans la partie précédente, l'état singulet a une énergie un peu trop basse de 0.3 eV par rapport à ce qu'elle devrait être. Des calculs CCSD ont déterminés que les états excités suivant étaient à plus

IV.2.2. Structure électronique du centre  $C_2$  aux géométries d'équilibre des premiers états excités : analyse et hypothèse.

| <b>ECP 60 MDF</b>  |                    |                    |                    |                    |                    |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| A la géométrie d'équilibre du $^1A_g$ (absorption Franck-Condon) |                    |                    |                    |                    |                    |
| TARGET ENERGY  | IPEA 0.25          | DDCI               | DDCI+DC            | AQCC               | CCSD               |
| $ 0\rangle = A_g$  | 0.0                | 0.0                | 0.0                | 0.0                | 0.0                |
| $ 1\rangle = A_u$  | 3.33               | 3.33               | 3.27               | 3.22               | 3.23               |
| $ 2\rangle = E_u$  | <b>3.39(0.003)</b> | <b>3.39(0.003)</b> | <b>3.32(0.003)</b> | <b>3.27(0.003)</b> | <b>3.28(0.003)</b> |
| $ 3\rangle = A_u$  | <b>3.81(0.067)</b> | <b>4.22(0.071)</b> | <b>4.07(0.069)</b> | <b>4.22(0.071)</b> | <b>4.17(0.070)</b> |

| <b>ECP 60 MDF</b>  |                    |                    |                    |                    |                    |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| A la géométrie d'équilibre du $^3A_u$ (émission Franck-Condon) |                    |                    |                    |                    |                    |
| TARGET ENERGY  | IPEA 0.25          | DDCI               | DDCI+DC            | AQCC               | CCSD               |
| $ 0\rangle = A_g$  | 0.0                | 0.0                | 0.0                | 0.0                | 0.0                |
| $ 1\rangle = A_u$  | 3.10               | 3.09               | 3.04               | 2.98               | 2.99               |
| $ 2\rangle = E_u$  | 3.15(0.003)        | 3.14(0.003)        | 3.09(0.003)        | 3.03(0.003)        | 3.03(0.003)        |
| $ 3\rangle = A_u$  | <b>3.75(0.060)</b> | <b>4.00(0.067)</b> | <b>3.84(0.065)</b> | <b>4.01(0.067)</b> | <b>3.95(0.067)</b> |
| <i>Stokes shift</i>  | <b>0.24</b>        | <b>0.25</b>        | <b>0.23</b>        | <b>0.24</b>        | <b>0.25</b>        |

TAB. IV.2.1 – Energies de transition et déplacement de Stokes en eV du cristal  $Y_2O_3 : Bi^{3+}$  en site  $S_6$  calculées à la géométrie d'équilibre du fondamental et à la géométrie d'équilibre du premier état excité avec plusieurs méthodes de corrélation et en incluant le spin-orbite.

de 2 eV des états excités que nous étudions. Ceci nous permet d'exclure un éventuel couplage avec les états plus énergétiques et de reporter cette erreur sur le modèle.

## IV.2.2 Structure électronique du centre $C_2$ aux géométries d'équilibre des premiers états excités : analyse et hypothèse.

Dans le tableau IV.2.3 ont été reportés les résultats obtenus pour chacune des trois géométries précédemment calculées. L'information la plus remarquable est l'important abaissement de l'énergie de transition entre l'état fondamental et le premier état excité. Si nous nous intéressons à l'évolution de l'état  $^3B$ , nous constatons que les états de plus basses énergies subissent une décroissance importante lors que l'état triplet atteint son minimum d'énergie. En effet, le déplacement de Stokes peut être estimé à 0.6, 0.9 eV selon les méthodes. Notons que cette valeur est le double voire le triple de celle observée en site  $S_6$ . Pour l'état  $^3A$  initialement plus haut en énergie que l'état  $^3B$ , son énergie décroît encore plus fortement, levant ainsi le mélange existant entre les deux états excités et l'énergie de transition diminue d'environ 1 eV.

### Absorption dans les états $|2\rangle$ , $|3\rangle$ et $|4\rangle$ .

Au vu des résultats obtenus avec les méthodes DDCI et CASPT2 corrigée et des forces d'oscillateur, supposons que l'absorption ait lieu dans le troisième, quatrième et cinquième état ( $|2\rangle$ ,  $|3\rangle$  et  $|4\rangle$  dans le tableau IV.2.3) respectivement à des énergies égales à 4.10, 4.30 et 4.45 eV, car ce sont les seuls qui admettent des moments de transition non nuls. L'émission aura une énergie de 3.37 eV en moyenne pour le triplet  $B$ , ce qui correspond à un déplacement de Stokes moyen

égal à 0.77 eV dans le cas de l'absorption dans l'état  $|2\rangle$ , à 0.9 eV dans le cas de l'absorption vers l'état  $|3\rangle$  et à 1.07 eV dans le cas de l'absorption dans l'état  $|4\rangle$  (cf table IV.2.2). Pour le triplet A, les déplacements de Stokes sont 0.1 eV supérieurs à ceux obtenus après absorption d'un état de symétrie B et l'énergie associée à l'émission est de 3.23 eV en moyenne. La valeur du déplacement de Stokes est le double voire le triple de celle estimée pour le site  $S_6$ . Si nous admettons une erreur systématique de 0.5-0.6 eV sur les énergies d'absorption, les états de plus haute énergie possédant un moment de transition non nul ( $|6\rangle$  et  $|7\rangle$ ) se trouvent déplacer vers 4.7-4.9 eV. Ces énergies correspondent au second pic émetteur dans le spectre d'excitation. Cette erreur de 0.6 eV représente une erreur de 7% par rapport à l'abaissement d'énergie induit par le cristal (red shift) de l'état singulet de l'ion libre (9.5 eV pour l'état singulet) et 7% pour l'état triplet.

Si nous nous intéressons aux énergies obtenues grâce à la méthode DDCI+DC et CCSD (qui sert de référence à tous nos calculs), les déplacements de Stokes ont des valeurs semblables à celles détaillées précédemment. Les énergies d'absorption ne sont plus qu'à environ 0.3 eV des énergies expérimentales ; Ceci constitue un résultat très satisfaisant. Cependant les énergies correspondant à l'émission sont plus hautes de 0.6-0.8 eV par rapport celles observées. En tenant compte de l'erreur systématique de 0.3 eV obtenue pour les énergies d'absorption, l'émission aurait une énergie de 2.7 eV dans le cas favorable d'une émission à partir de l'état  $^3A$  et de 2.9 eV à partir de l'état  $^3B$ . Ces valeurs suggèrent l'éventuelle existence de 2 longueurs d'onde d'émission. Les mesures expérimentales n'excluent en aucun cas cette éventualité. Pour vérifier cette hypothèse, il serait souhaitable d'obtenir de nouvelles mesures.

| Déplacement de Stokes       | IPEA 0.25 | DDCI | DDCI+DC | CCSD | Stokes shift average |
|-----------------------------|-----------|------|---------|------|----------------------|
| Em $^3B$ (Abs $ 2\rangle$ ) | 0.68      | 0.80 | 0.55    | 0.76 | 0.70                 |
| Em $^3B$ (Abs $ 3\rangle$ ) | 0.83      | 0.93 | 0.72    | 0.93 | 0.85                 |
| Em $^3B$ (Abs $ 4\rangle$ ) | 0.94      | 1.12 | 0.83    | 1.08 | 1.08                 |
| Em $^3A$ (Abs $ 2\rangle$ ) | 0.82      | 0.92 | 0.74    | 0.88 | 0.84                 |
| Em $^3A$ (Abs $ 3\rangle$ ) | 0.97      | 1.05 | 0.91    | 1.05 | 1.00                 |
| Em $^3A$ (Abs $ 4\rangle$ ) | 1.08      | 1.24 | 1.02    | 1.20 | 1.14                 |

TAB. IV.2.2 – Déplacement de Stokes en eV du cristal  $Y_2O_3 : Bi^{3+}$  en site  $C_2$  en considérant une absorption dans les états  $|2\rangle$ ,  $|3\rangle$  et  $|4\rangle$  avec plusieurs méthodes de corrélation et en incluant le spin-orbite.

IV.2.2. Structure électronique du centre  $C_2$  aux géométries d'équilibre des premiers états excités : analyse et hypothèse.

| ECP 60 MDF                           |                    |                    |                    |                      |
|--------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| A la géométrie de l'état $^1A$       |                    |                    |                    |                      |
| TARGET ENERGY                        | IPEA 0.25          | DDCI               | DDCI+DC            | CCSD                 |
| Vectors                              |                    |                    |                    |                      |
| $ 0(A)\rangle = ^1A$                 | 0.00               | 0.00               | 0.00               | 0.00                 |
| $ 1(A)\rangle = 0.60^3B + 0.30^3A$   | 4.03               | 4.09               | 3.85               | 3.91                 |
| $ 2(B)\rangle = 0.60^3B + 0.30^3A$   | <b>4.11(0.007)</b> | <b>4.18(0.007)</b> | <b>3.93(0.006)</b> | 3.99( <b>0.006</b> ) |
| $ 3(A)\rangle = 0.82^3B + 0.08^1A$   | <b>4.26(0.012)</b> | <b>4.31(0.012)</b> | <b>4.10(0.010)</b> | 4.16( <b>0.010</b> ) |
| $ 4(B)\rangle = 0.70^3A + 0.20^1B$   | <b>4.37(0.027)</b> | <b>4.5(0.024)</b>  | <b>4.21(0.019)</b> | 4.31( <b>0.019</b> ) |
| $ 5(A+B)\rangle = 0.60^3A + 0.30^3B$ | 4.95               | 5.03               | 4.75               | 4.82                 |
| $ 6(B)\rangle = 0.20^3A + 0.70^1B$   | <b>5.10(0.025)</b> | <b>5.28(0.029)</b> | <b>5.05(0.032)</b> | <b>5.14(0.032)</b>   |
| $ 7(A)\rangle = 0.80^1A + 0.11^3B$   | <b>5.29(0.041)</b> | <b>5.44(0.043)</b> | <b>5.18(0.040)</b> | <b>5.3(0.040)</b>    |

| ECP 60 MDF                            |                    |                    |                    |                    |
|---------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Géométrie d'équilibre de l'état $^3B$ |                    |                    |                    |                    |
| TARGET ENERGY                         | IPEA 0.25          | DDCI               | DDCI+DC            | CCSD               |
| Vectors                               |                    |                    |                    |                    |
| $ 0(A)\rangle = ^1A$                  | 0.00               | 0.00               | 0.00               | 0.00               |
| $ 1(B)\rangle = 0.9^3B$               | 3.39               | 3.35               | 3.26               | 3.20               |
| $ 2(B)\rangle = 0.9^3B$               | <b>3.43(0.002)</b> | <b>3.38(0.002)</b> | <b>3.29(0.002)</b> | <b>3.23(0.002)</b> |
| $ 3(A)\rangle = 0.9^3B$               | <b>3.45(0.002)</b> | <b>3.40(0.002)</b> | <b>3.31(0.002)</b> | <b>3.25(0.002)</b> |
| $ 4(B)\rangle = 0.9^1B$               | <b>3.86(0.046)</b> | <b>4.03(0.047)</b> | <b>3.91(0.044)</b> | <b>3.95(0.045)</b> |
| $ 5(B)\rangle = 0.9^3A$               | 4.76               | 4.73               | 4.50               | 4.56               |
| $ 6(B)\rangle = 0.9^3A$               | 4.76               | 4.74               | 4.50               | 4.57               |
| $ 7(B)\rangle = 0.9^3A$               | <b>4.78(0.001)</b> | <b>4.77(0.002)</b> | <b>4.51(0.003)</b> | <b>4.58(0.003)</b> |
| $ 8(A)\rangle = 0.92^1A$              | <b>4.98(0.027)</b> | <b>5.04(0.028)</b> | <b>4.88(0.027)</b> | <b>4.92(0.027)</b> |

| ECP 60 MDF                            |                    |                    |                    |                    |
|---------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Géométrie d'équilibre de l'état $^3A$ |                    |                    |                    |                    |
| TARGET ENERGY                         | IPEA 0.25          | DDCI               | DDCI+DC            | CCSD               |
| Vectors                               |                    |                    |                    |                    |
| $ 0(A)\rangle = ^1A$                  | 0.00               | 0.00               | 0.00               | 0.00               |
| $ 1(B)\rangle = 0.9^3A$               | 3.25               | 3.22               | 3.15               | 3.07               |
| $ 2(B)\rangle = 0.9^3A$               | <b>3.29(0.003)</b> | <b>3.26(0.003)</b> | <b>3.19(0.003)</b> | <b>3.11(0.003)</b> |
| $ 3(B)\rangle = 0.9^3A$               | <b>3.30(0.003)</b> | <b>3.27(0.003)</b> | <b>3.21(0.003)</b> | <b>3.13(0.003)</b> |
| $ 4(A)\rangle = 0.9^1A$               | <b>3.79(0.060)</b> | <b>4.08(0.060)</b> | <b>3.89(0.060)</b> | <b>3.99(0.060)</b> |
| $ 5(B)\rangle = 0.9^3B$               | 5.46               | 5.47               | 5.15               | 5.25               |
| $ 6(A)\rangle = 0.9^3B$               | 5.47               | 5.48               | 5.16               | 5.27               |
| $ 7(B)\rangle = 0.9^3B$               | <b>5.49(0.002)</b> | <b>5.50(0.002)</b> | <b>5.17(0.003)</b> | <b>5.27(0.003)</b> |
| $ 8(B)\rangle = 0.92^1B$              | <b>5.79(0.02)</b>  | <b>5.88(0.02)</b>  | <b>5.62(0.02)</b>  | <b>5.76(0.02)</b>  |

TAB. IV.2.3 – Energies de transition en eV du cristal  $Y_2O_3 : Bi^{3+}$  en site  $C_2$  calculées à la géométrie d'équilibre du fondamental et à la géométrie d'équilibre des premiers états excités ( $^3B$  et  $^3A$ ) utilisant plusieurs méthodes de corrélation et en incluant le spin-orbite.

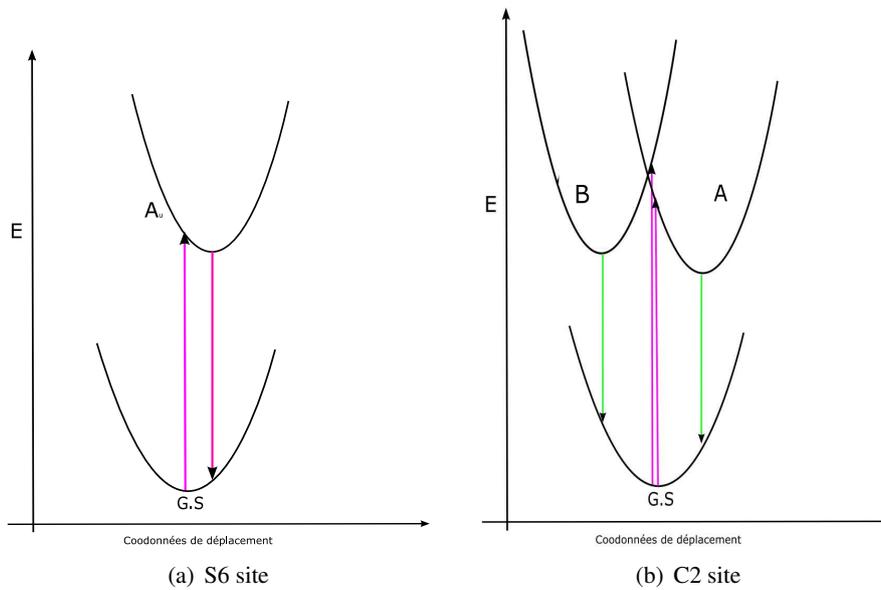


FIG. IV.2.1 – Représentation schématique à une dimension des mécanismes explicatifs du spectre d'excitation de  $Y_2O_3$  dopé par l'ion  $Bi^{3+}$  dans les sites  $S_6$ (a) et  $C_2$ (b).

### IV.2.3 Existence des états métastables

La figure IV.2.2 représente le spectre d'émission de l'yttria dopé par l'ion bismuth réalisé à différentes températures. L'intensité est renormalisée par rapport à l'intensité de l'émission violette. Cette renormalisation ne nous permet pas ici de discuter l'influence de la température sur l'émission violette. Cependant, le spectre montre clairement les variations de l'intensité de la fluorescence verte. On voit que pour des températures suffisamment basses, il y a presque extinction du signal. Ceci suggère l'existence d'un état excité plus bas en énergie que l'état émetteur de la radiation verte. En d'autres termes, pour de faibles températures, les électrons resteraient piégés dans cet état le cristal ne pourrait pas retomber dans l'état fondamental. La désexcitation nécessiterait l'absorption d'un quantum d'énergie (excitation thermique, processus non-radiatif) correspondant

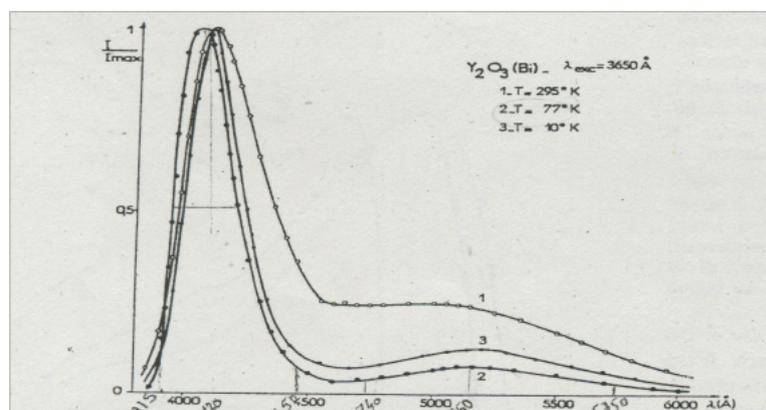


FIG. IV.2.2 – Spectre expérimental d'émission en fonction de la température

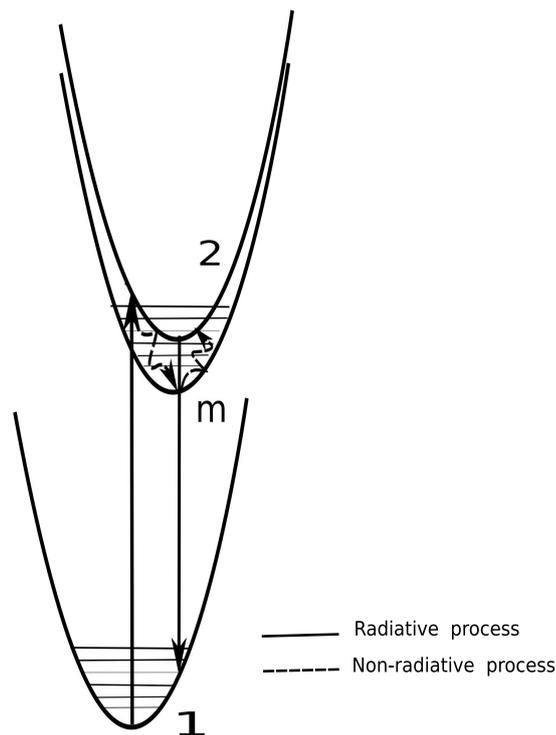


FIG. IV.2.3 – Représentation schématique des niveaux d'énergie de l'état fondamental (1), du niveau métastable (m) et de l'état émetteur (2). Les processus radiatifs sont représentés par des lignes pleines et les processus non-radiatifs par des lignes en pointillé.

à la différence d'énergie entre l'état excité le plus bas et l'état émetteur. L'état piègeur est appelé *état métastable*. Nous pouvons schématiser cette situation par le diagramme IV.2.3

D'un point de vue théorique, ceci signifie qu'il n'existe pas de moment dipolaire entre l'état fondamental et cet état excité. Dans le cas du centre  $C_2$ , le tableau IV.2.3 montre explicitement qu'il n'existe pas de moment dipolaire entre l'état excité le plus bas en énergie et l'état fondamental. Le centre  $S_6$  possède exactement les mêmes caractéristiques (cf table IV.2.1), on devrait donc voir une décroissance de la luminescence en fonction de la température dans le spectre d'émission non-normalisé. Cette propriété est notamment très importante dans le cas de laser à doublement de fréquence et présente donc un réel intérêt pour les expérimentateurs.

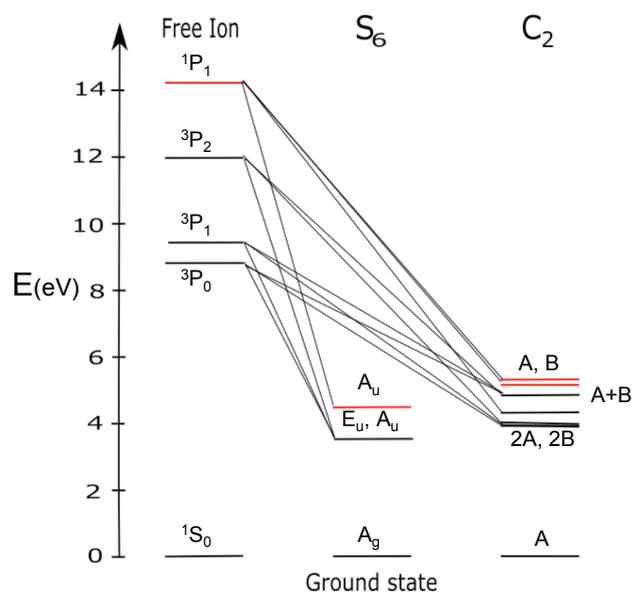


FIG. IV.2.4 – Comparaison des niveaux énergétiques de l'ion isolé et abaissement induit par le cristal  $Y_2O_3$  dopé.

## Conclusion

Certes, les énergies d'absorption et d'émission calculées souffrent d'un manque de précision dans le cas du site  $C_2$ . Cependant, nos résultats montrent explicitement qu'il existe dans ce site la possibilité de perdre environ 1 eV. Les déplacements de Stokes calculés pour le site  $C_2$ , supérieurs à ceux estimés dans le site  $S_6$ , pourraient expliquer l'émission de couleur verte d'énergie égale à 2.4 eV qui est le résidu d'une absorption qui a lieu au alentour des 3.7 eV. Ceci concorde parfaitement avec les conclusions émises pour le site  $S_6$ . D'autre part, nos calculs et les moments de transitions obtenus à la géométrie de l'état excité ont montré l'existence d'un état métastable dans les 2 symétries. Cet état situé respectivement à 2.99 eV dans le site  $S_6$  et 3.20, 3.07 eV dans le site  $C_2$  ne possède pas de moment de transition ne peut participer au processus d'émission que par le biais d'un processus non-radiatif permettant de repeupler le niveau le plus proche. Ce dernier point est en accord avec le spectre d'émission réalisé par G.Boulon [3] pour différentes températures qui montre un déclin de l'émission verte par rapport à l'émission violette pour les basses températures.

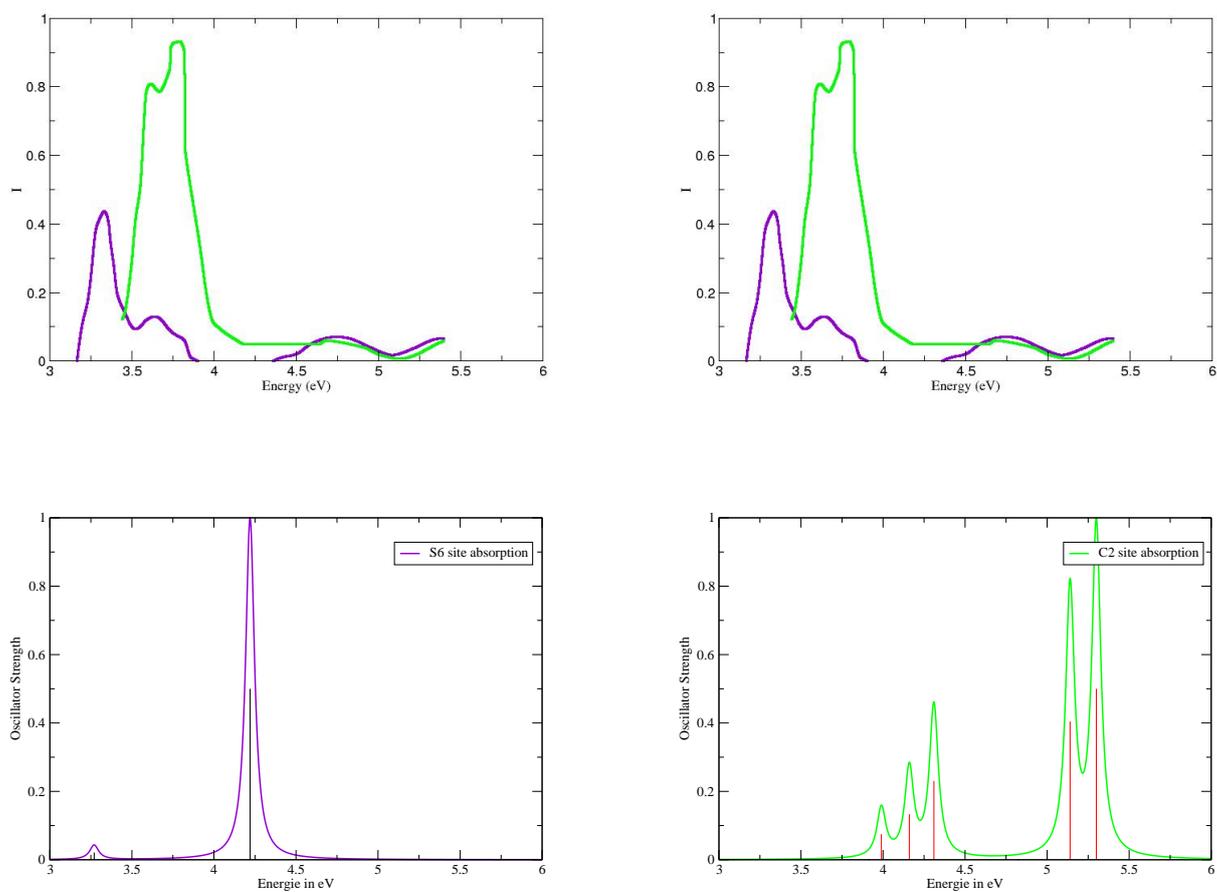


FIG. IV.2.5 – Spectres d’absorption des deux sites de substitution comparés au spectre d’excitation.

## Chapitre IV.3

# Discussion autour des résultats obtenus par une méthode semi-empirique LCAO-MO.

### Sommaire

---

|  |     |
|--|-----|
| IV.3.1 Résultats obtenus grâce à la méthode semi-empirique LCAO-MO. . . . .        | 165 |
| IV.3.2 Résultats obtenus par la méthode de cluster environné par les AIMP. . . . . | 167 |
| IV.3.3 Conclusion . . . . .  | 168 |

---

Etant donné que c'est la seule étude théorique réalisée sur le composé  $Y_2O_3 : Bi^{3+}$ , il est naturel de comparer nos résultats à ceux obtenus par une approche semi-empirique LCAO-MO réalisée par Jacquier [2, 1]. Nous ne rentrerons pas ici dans les détails de cette méthode qui utilise un hamiltonien de Fock estimé de façon semi-empirique et introduit la corrélation électronique et le couplage spin-orbite grâce à une IC limitée (28 déterminants) après un calcul SCF. Nous limiterons notre étude aux résultats obtenus en site  $S_6$  qui méritent d'être davantage discutés.

### IV.3.1 Résultats obtenus grâce à la méthode semi-empirique LCAO-MO.

1. Tout d'abord, le caractère délocalisé de l'orbitale  $a_g$  (correspondant à l'orbitale  $6s$ ) répertorié dans le tableau IV.3.1 extrait de l'article [1] croît contre toute attente en fonction de la distance Bi – O. En effet physiquement, l'interaction et le recouvrement entre les orbitales des proches voisins et celles de l'impureté devrait décroître en fonction de la distance.
2. La méthode LCAO-MO a permis d'étudier la position relative des états excités dans les deux sites de substitution (cf figure IV.3.1). Il est mentionné dans l'article [1] que pour des distances Bi – O inférieures à  $2.30 \text{ \AA}$ , l'état fondamental dans le site  $S_6$  correspond à un singulet  $A_g$  issu de la configuration  $a_u^2$  soit à la double occupation de l'orbitale  $6p_z$ . Les configurations  $a_u e_u$  correspondant à l'occupation des orbitales  $6p_x, 6p_y$  par un électron

TABLE I. Population dependence upon Bi-O distance (in Å) of the highest energy MO's of the  $S_6$  and  $C_2$  type  $(\text{BiO}_2)^{3+}$  cluster.

| Molecular orbital | $Y_2O_3(S_6)d_{\text{Bi-O}} = 2.247$ |         |         |              |              |              | $Y_2O_3(S_6)d_{\text{Bi-O}} = 2.35$ |         |         |              |              |              | $Y_2O_3(S_6)d_{\text{Bi-O}} = 2.40$ |         |         |              |              |              |         |         |
|-------------------|--------------------------------------|---------|---------|--------------|--------------|--------------|-------------------------------------|---------|---------|--------------|--------------|--------------|-------------------------------------|---------|---------|--------------|--------------|--------------|---------|---------|
|                   | $a_x$                                | $a_y$   | $a_z$   | $\epsilon_x$ | $\epsilon_y$ | $\epsilon_z$ | $a_x$                               | $a_y$   | $a_z$   | $\epsilon_x$ | $\epsilon_y$ | $\epsilon_z$ | $a_x$                               | $a_y$   | $a_z$   | $\epsilon_x$ | $\epsilon_y$ | $\epsilon_z$ |         |         |
| Energy (eV)       | +3.09                                | +8.12   | +14.11  | +14.11       | +14.11       | -0.33        | +5.24                               | +5.24   | +10.26  | +10.26       | +10.26       | -3.09        | +2.85                               | +7.11   | +7.11   | -5.52        | +0.65        | +4.27        | 4.27    |         |
| $6s$              | 0.61113                              |         |         |              |              | 0.58067      |                                     |         |         |              |              | 0.54723      |                                     |         |         | 0.50744      |              |              |         |         |
| Bi AO's           |                                      |         | 0.02134 | 0.84079      |              |              |                                     |         | 0.46212 | 0.39877      |              |              |                                     |         | 0.80645 | 0.05349      |              |              | 0.85687 | 0.00222 |
|                   |                                      |         | 0.84079 | 0.02134      |              |              |                                     |         | 0.39877 | 0.46212      |              |              |                                     | 0.05349 | 0.80645 |              |              |              | 0.00222 | 0.85687 |
|                   |                                      | 0.89551 |         |              |              | 0.89582      |                                     |         |         |              |              |              | 0.89614                             |         |         | 0.89641      |              |              |         |         |
| delocalization    | 0.3888                               | 0.10452 | 0.13784 | 0.13784      | 0.13784      | 0.41928      | 0.10416                             | 0.13912 | 0.1391  | 0.4527       | 0.10386      | 0.14006      | 0.49254                             | 0.10356 | 0.14009 | 0.49254      | 0.10356      | 0.14009      | 0.49254 | 0.14009 |

 TAB. IV.3.1 – Dépendance des populations en fonction de la distance Bi – O (en Å) des OM du cluster les plus hautes en énergie en site  $S_6$ .

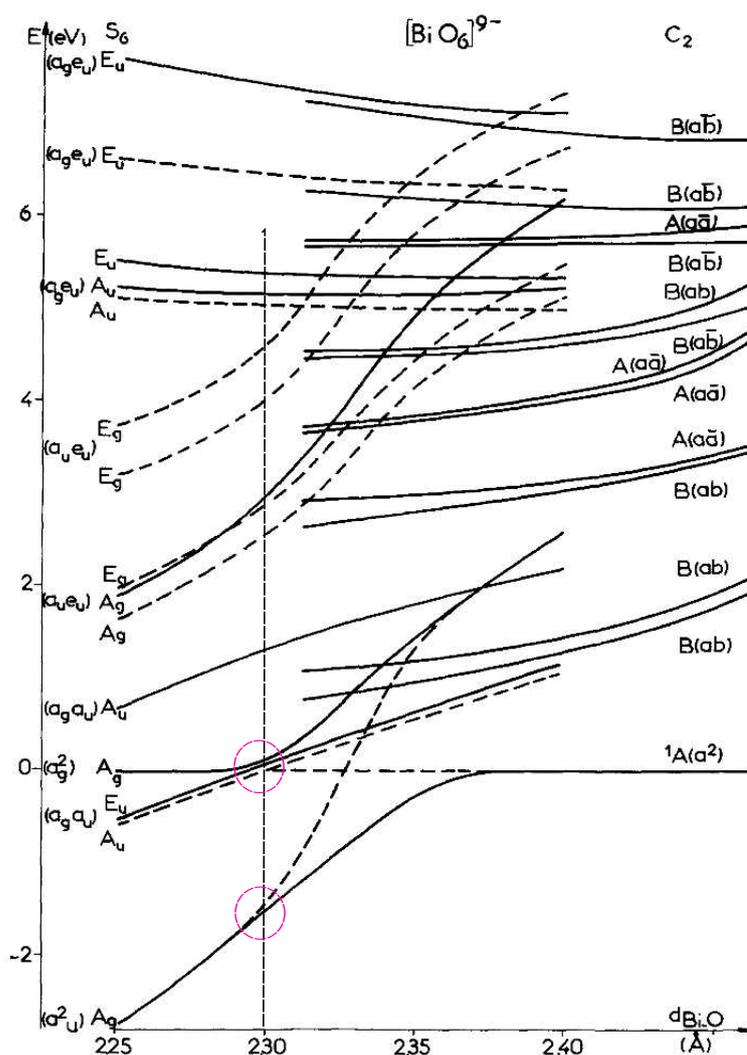


FIG. 5. Dependence on distance of the electronic states of the  $S_6$  and  $C_2$  luminescent centers in  $Y_2O_3: Bi$ . Electronic states of the excited configurations of the  $S_6$  and  $C_2$  luminescent centers are reported on the left and right sides respectively. The dashed lines indicate the metastable levels which only appear in the  $S_6$  environment.

FIG. IV.3.1 – Dépendance des énergies électroniques obtenues par la méthode LCAO-MO [1] pour les configurations excités en site  $S_6$  et en site  $C_2$  en fonction de la distance Bi – O.

initialement dans l'orbitale  $6p_z$  ont des énergies très proches de celles des premiers états excités et devraient apparaître dans nos résultats.

3. A la distance de 2.40 Å, distance d'équilibre choisie par Jacquier, l'état fondamental correspond à la configuration  $a_g^2$  et les premiers états excités aux configurations  $a_g a_u$  et  $a_u^2$ . Ces derniers ont des énergies supérieures de seulement 0.5 eV. Les configurations  $a_g e_u$  et  $a_u e_u$  demeurent dans la zone d'énergie étudiée comprise entre 6 et 8 eV.

### IV.3.2 Résultats obtenus par la méthode de cluster environné par les AIMP.

Les calculs effectués en site  $S_6$  sont en contradiction avec les conclusions présentées précédemment :

1. tout d'abord, l'orbitale  $a_g$  est plutôt localisée sur l'ion dopant alors que les orbitales  $a_u$  et  $e_u$  sont délocalisées partiellement sur les autres centres. Une analyse rapide des populations de Mulliken en fonction de la distance nous confirme la tendance qu'a l'orbitale  $a_g$  à se localiser sur l'ion  $\text{Bi}^{3+}$  lorsque la distance  $\text{Bi} - \text{O}$  croît. Cette conclusion est physiquement plus acceptable que la précédente.
2. Ensuite, à la distance de 2.30 Å, les états doublement excités par rapport à l'état fondamental  $a_g^2$  calculés par une méthode CCSD [7, 8] sont à des énergies de l'ordre de 10 eV. A la distance de 2.25 Å, l'état fondamental demeure le même et les configurations di-excitées ont des énergies suffisamment hautes pour pouvoir s'affranchir d'un éventuel défaut de corrélation de ces états. De plus, même avec une IC limitée, nos calculs n'ont jamais laissé prévoir l'existence d'un état fondamental correspond à la configuration  $a_u^2$ .
3. Enfin à la distance de 2.40 Å, bien que la position moyenne des états soit modifiée, nous n'observons pas de croisement de surfaces de potentiel, ni l'existence dans une zone énergétique proche de 3 ou 4 eV de l'état  $^1A_g a_u^2$ .

### IV.3.3 Conclusion

Il est fort probable que l'IC limitée ajoutée au défaut de localisation de l'orbitale  $a_g$  dû au modèle soient la source de cette erreur. Le défaut de localisation de l'orbitale  $6s$  peut peut-être s'expliquer par la mauvaise description de l'environnement mais aussi par une mauvaise évaluation du paramètre correctif de l'intégrale d'échange utilisé dans l'hamiltonien effectif de Fock défini dans la référence [2] et à l'annulation de l'intégrale de Coulomb. En général les intégrales de Coulomb  $J_{ij}$  sont plus grandes que les intégrales d'échange  $K_{ij}$  impliquant les mêmes orbitales  $i$  et  $j$ . Une discussion formelle comparant la méthode semi-empirique LCAO-MO et la méthode de cluster environné fera l'objet d'un article ultérieur.

## Chapitre IV.4

### Conclusion

L'approche locale du cluster environné d'AIMP associée à un traitement efficace de la corrélation électronique s'est avérée être un moyen d'investigation puissant. Cependant, on ne peut ignorer le fait que l'ion bismuth pose un certain nombre de problèmes. En effet, bien qu'une grosse partie de l'effet de l'environnement ait été rendu (les niveaux excités électroniques sont initialement à 9 eV dans l'ion libre et ils descendent à 4 eV dans l'environnement), il n'en demeure pas moins une incertitude importante quant aux énergies de transition. Cette dernière résulte du caractère covalent existant entre les ions du cluster mais aussi sans doute à l'erreur importante de la valeur du potentiel de Madelung aux abords du cluster. Etant donné, que les orbitales correspondant aux états excités sont diffuses, le modèle nécessite une amélioration de la description de l'environnement, ou le traitement explicite des proches voisins du cluster ; mais cette dernière option pose de sérieux problèmes de ressources informatiques et de programmation. Le développement actuel de méthodes dont le coût de calcul varie linéairement avec la taille  $N$  du système et non en  $N^\alpha$  ouvre de nouvelles perspectives mais qui ne seront exploitables que dans quelques années [9, 10](SCF  $\alpha=4$ , MRCI  $\alpha=5$ , CCSD  $\alpha=7$ ). Une autre possibilité pourrait être d'ajouter des potentiels de polarisation sur les AIMP. Ce potentiel pourrait permettre à l'environnement de répondre à une déformation du cortège électronique du cluster. Cependant, ceci nécessite également un travail important de réflexion et de programmation.

## Bibliographie

- [1] B. JACQUIER, *Electronic structures of the luminescent centers in rare earth oxysalts doped by bismuth*, J. Chem. Phys **64**, 4939 (1976).
- [2] B. JACQUIER AND J. RICHARDSON, *Molecular orbital theory for heavy-metal luminescent centers : Application to the  $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Bi}$  phosphor*, J. Chem. Phys **63**, 2442 (1975).
- [3] G. BOULON, J. Physique **32**, 333 (1971).
- [4] K. ANDERSSON, P.-Å. MALMQUIST, B. ROOS, A. SADLEJ AND K. WOLINSKI, *Second-Order Perturbation Theory with a CASSCF Reference Function*, J. Phys. Chem **94**, 5483 (1990).
- [5] K. ANDERSSON, P.-Å. MALMQUIST AND B. ROOS, *Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function*, J. Chem. Phys. **96**, 1218 (1992).
- [6] G. GHIGO, B. ROOS AND P.-Å. MALMQUIST, *A modified definition of the zeroth order hamiltonien in multiconfigurational perturbation theory (CASPT2)*, Chem. Phys. Letters **396**, 142 (2004).
- [7] O. SINANOGLU, *Many-Electron Theory of Atoms and Molecules. I. Shells, Electron Pairs vs Many-Electron Correlations*, J. Chem. Phys **36**, 706 (1962).
- [8] R. NESBET, *Atomic Bethe-Goldstone Equations. III. Correlation Energies of Ground States of Be, B, C, N, O, F, and Ne*, Phys. Rev. **175**, 2 (1968).
- [9] S. GOEDECKER, *Linear scaling electronic structure methods*, Rev. Mod. Phys. **71**, 1085 (1999).
- [10] L. SEIJO AND Z. BARANDIARÁN, *Parallel, linear-scaling building-block and embedding method based on localized orbitals and orbital-specific basis sets*, J. Chem. Phys **121**, 6698 (2004).

## **Cinquième partie**

# **Conclusion et Perspectives**

---

Au cours de la présentation de cette thèse, nous avons voulu mettre en évidence non seulement les apports méthodologiques réalisés, mais aussi les possibilités que recèle l'approche *ab initio* telle que nous la pratiquons dans l'optique d'une interaction fructueuse avec les expérimentateurs. Cette approche est caractérisée par le respect d'une haute exigence de précision. Cette exigence se manifeste tant sur la façon de prendre en compte la corrélation électronique de manière élaborée que sur le choix de modélisation des effets d'environnement (utilisation des AIMP). Ces derniers ont été principalement utilisés dans le cas de site de substitution de haute symétrie. Nous avons montré que la méthode de cluster environné était efficace également dans le cas de site de basse symétrie comme dans l'étude de la matrice  $Y_2O_3$  dopé par l'ion bismuth. L'apport méthodologique majeur a été constitué par l'étude de l'influence des différentes méthodes utilisées pour estimer la corrélation électronique dans le cas des clusters  $(CeF_8)^{5-}$ ,  $(BiCl_6)^{3-}$  et  $(BiO_6)^{9-}$  environnés d'AIMP. Il est à noter que cette étude systématique est généralisable à bon nombre de systèmes et aura d'autant plus d'importance dans le cas de système plus covalent où la corrélation moléculaire devra être traitée avec soin. La dépendance des résultats en fonction de la méthode de corrélation utilisée, qu'elle soit monoréférence variationnelle comme la méthode Coupled-Cluster [1, 2], multiréférence variationnelle comme la méthode MRCI+SD ou encore perturbative comme la méthode CASPT2 [3, 4], soulève de nombreuses interrogations et remet même en cause un certain nombre de "conclusions" précédemment publiées. Par exemple, la nature exacte de l'état fondamental de la molécule CUO a fait l'objet de nombreux articles dont les conclusions divergent [5–7]. Les résultats corrélés incluant le couplage spin-orbite soumis à la même sensibilité que ceux évoqués dans la partie IV font l'objet d'un article en cours de rédaction qui, nous l'espérons, apportera une conclusion définitive à ce problème.

Les nombreux progrès réalisés depuis qu'a été engagée la thématique de l'approche théorique des propriétés optiques des cristaux photoluminescents au Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, nous permettent aujourd'hui de fournir des informations concluantes et utiles à la compréhension des phénomènes physiques qui régissent l'absorption et l'émission dans ces systèmes complexes. Les calculs *ab initio* deviennent ainsi un outil puissant d'investigation qui vient compléter ceux spécifiques aux expérimentateurs. Certes, la méthode de cluster environné d'AIMP a des limites, et nous avons mis quelques-unes en évidence au cours de ce travail, mais nous avons cependant su atteindre notre objectif essentiel, à savoir résoudre le spectre d'excitation du cristal  $Y_2O_3$  dopé par l'ion  $Bi^{3+}$ . Nous avons notamment montré le caractère covalent des liaisons bismuth-proches voisins et l'important caractère diffus des orbitales majoritairement  $6p$ . Pour converger vers une situation physiquement proche de la réalité, il serait souhaitable de traiter explicitement les seconds voisins. Mais calculer les états électroniques d'un tel système nécessite une puissance de calcul qui n'est pas encore disponible. Il est à noter que des calculs ont été réalisés au niveau Hartree-Fock sur de gros clusters environnés de charges ponctuelles, mais en aucun cas cette approche ne peut constituer un modèle prédictif et elle ne permet pas de déterminer un spectre d'absorption ou de prévoir les longueurs d'onde d'émission du système [8]. Pour repousser ces limitations et accroître la précision du modèle de cluster environné, différentes voies ont été explorées. Les méthodes dite à croissance linéaire 'Linear-scaling' [9, 10] semblent être les plus prometteuses, puisque le coût de calcul varie linéairement avec  $N$  ( $N$  étant la taille du système) et non en  $N^\alpha$  ( $\alpha$  dépendant du niveau de calcul).

Dans un avenir proche nos résultats *ab initio*, couplés à une étude utilisant la théorie du champ cristallin présentée dans la partie II, vont nous permettre d'ajuster les paramètres que sont l'échange  $K$ , la constante de couplage spin-orbite  $\xi$  et l'intensité du champ cristallin  $\Delta$  dans le cristal  $Y_2O_3$ . Pour s'assurer de la validité de la méthode, mais aussi pour pouvoir affiner cette dernière, grâce à un spectre d'absorption complètement résolu, nous allons continuer l'étude du dopage de la matrice  $Cs_2NaYCl_6$  par l'ion  $Bi^{3+}$ [11], calculer les fréquences de vibration et les longueurs d'onde d'émission. Les perspectives liées à l'approche du cluster environné sont nombreuses. L'une des plus intéressantes est constituée par l'étude du dopage des fibres par l'ion  $Bi^{3+}$  initiée au laboratoire PhLAM par l'équipe "photonique". D'après de récentes études, ces fibres montrent des caractéristiques d'amplification spectaculaires. Elles sont donc au cœur d'un enjeu économique et technologique majeur. Cependant, l'étude des milieux amorphes dans lesquels existent des liaisons plutôt covalentes qu'ioniques nécessite un développement méthodologique important afin de rendre compte de façon encore plus précise des effets de l'environnement sur le cluster.

## Bibliographie

- [1] O. SINANOGLU, *Many-Electron Theory of Atoms and Molecules. I. Shells, Electron Pairs vs Many-Electron Correlations*, J. Chem. Phys. **36**, 706 (1962).
- [2] R. NESBET, *Atomic Bethe-Goldstone Equations. III. Correlation Energies of Ground States of Be, B, C, N, O, F, and Ne*, Phys. Rev. **175**, 2 (1968).
- [3] K. ANDERSSON, P.-Å. MALMQUIST, B. ROOS, A. SADLEJ AND K. WOLINSKI, *Second-Order Perturbation Theory with a CASSCF Reference Function*, J. Phys. Chem. **94**, 5483 (1990).
- [4] K. ANDERSSON, P.-Å. MALMQUIST AND B. ROOS, *Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function*, J. Chem. Phys. **96**, 1218 (1992).
- [5] L. GAGLIARDI, *Uranium triatomic compounds XUY : a combined multiconfigurational second-order perturbation and density functional study*, Chem. Phys. Lett. **331**, 229 (2000).
- [6] P.-O. W. BJORN O. ROOS AND L. GAGLIARDI, *The ground state and electronic spectrum of CUO : a mystery*, Royal Society of Chemistry **124**, 57 (2003).
- [7] I. INFANTE AND L. VISSCHER, *The importance of spin-orbit coupling and electron correlation in the rationalization of the ground state of CUO molecule*, J. Chem. Phys. **121**, 5783 (2004).
- [8] J. ANDRIESSEN, P. DORENBOS AND C. W. E. VAN EIJK, *Ab initio calculation of the contribution from anion dipole polarization and dynamic correlation to 4f-5d excitations of  $Ce^{3+}$  in ionic compounds*, Phys. Rev. B **72**, 045129 (2005).

- [9] S. GOEDECKER, *Linear scaling electronic structure methods*, Rev. Mod. Phys. **71**, 1085 (1999).
- [10] L. SEIJO AND Z. BARANDIARÁN, *Parallel, linear-scaling building-block and embedding method based on localized orbitals and orbital-specific basis sets*, J. Chem. Phys **121**, 6698 (2004).
- [11] A. V. DER STEEN, *Luminescence of Cs<sub>2</sub>NaYCl<sub>6</sub> – Bi*, Phys. Stat. Sol. b **100**, 603 (1980).



# **Annexe1**

## Développement Newton-Raphson

Lors de nos calculs, la méthode d'optimisation utilisée est la méthode de Newton-Raphson (N-R). Les coefficients  $\{c_K\}$  du développement I.1.36 sont préalablement fixés. Par l'utilisation d'une transformation unitaire  $U$  qui doit minimiser l'énergie, les orbitales vont être optimisées. Cette transformation unitaire  $U$  peut s'écrire sous la forme d'un opérateur exponentiel introdu par Levy I.1.37[1, 2] :

$$|\Psi_f\rangle = U |\Psi_0\rangle = \exp(\kappa) |\Psi_0\rangle \quad (1)$$

pour que  $U$  soit unitaire,  $\kappa$  doit être antisymétrique, c'est-à-dire  $\kappa^+ = -\kappa$ .

$\kappa$  peut s'écrire sous la forme suivante, en sommant sur l'ensemble des générateurs ( $\sigma$  représentant le spin) [3] :

$$\kappa = \sum_{r,s} \kappa_{rs} \sum_{\sigma} a_{r\sigma}^+ a_{s\sigma} \quad (2)$$

Il nous reste à déterminer maintenant les  $\kappa_{rs}$  de la rotation. Newton-Raphson proposent d'écrire la fonction, que l'on veut minimiser (ici l'énergie) comme un développement en série de Taylor à l'ordre 2 autour d'un point initial ( $\kappa = 0$ ).

$$E(\kappa) = E(0) + \sum_{r,s} \kappa_{rs} \left( \frac{\partial E}{\partial \kappa_{rs}} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{r,s,t,u} \kappa_{rs} \kappa_{tu} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \kappa_{rs} \partial \kappa_{tu}} \right)_0 = E(0) + \kappa g + \frac{1}{2} \kappa^+ H \kappa \quad (3)$$

$g$  et  $H$  sont respectivement le gradient et le hessien de l'énergie  $E$ .

Le minimum de l'énergie est obtenu à la condition suivante :

$$g + H\kappa = 0, \text{ ie } \kappa = -H^{-1}g \quad (4)$$

Bien évidemment la convergence de cette méthode dépend très largement de la forme initiale, qui se doit de ne pas être trop éloignée de la solution finale.

Exprimons maintenant la variation de la fonction d'onde ainsi que l'énergie afin de tirer les expressions du gradient et du hessien en fonction des paramètres de la rotation.

$$\delta |\Psi_0\rangle = |\Psi_f\rangle - |\Psi_0\rangle \quad (5)$$

$$= (\exp(\kappa) - 1) |\Psi_0\rangle \quad (6)$$

$$= \left( \kappa + \frac{1}{2} \kappa^2 + \dots \right) |\Psi_0\rangle \quad (7)$$

$$= \sum_{r,s} \kappa_{rs} \sum_{\sigma} a_{r\sigma}^+ a_{s\sigma} |\Psi_0\rangle + \frac{1}{2} \sum_{r,s,t,u} \kappa_{rs} \left( \sum_{\sigma} a_{r\sigma}^+ a_{s\sigma} \right) \kappa_{tu} \left( \sum_{\sigma} a_{t\sigma}^+ a_{u\sigma} \right) |\Psi_0\rangle + \dots \quad (8)$$

$$\begin{aligned}
 \delta E &= \delta \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \\
 &= 2 \langle \Psi_f | H | \Psi_0 \rangle \\
 &= 2 \sum_{r,s} \kappa_{rs} \langle \Psi_0 | (\sum_{\sigma} a_{r\sigma}^+ a_{s\sigma}) H | \Psi_0 \rangle \\
 &\quad + \sum_{r,s,t,u} \kappa_{rs} \kappa_{tu} \langle \Psi_0 | (\sum_{\sigma} a_{r\sigma}^+ a_{s\sigma}) H (\sum_{\sigma} a_{t\sigma}^+ a_{u\sigma}) + (\sum_{\sigma} a_{r\sigma}^+ a_{s\sigma}) (\sum_{\sigma} a_{t\sigma}^+ a_{u\sigma}) H | \Psi_0 \rangle + .(9)
 \end{aligned}$$

De ces expressions, il est possible d'extraire le gradient et le hessien :

$$\left( \frac{\partial E}{\partial \kappa_{rs}} \right)_0 = \langle \Psi_0 | [A_{rs}^*, H] | \Psi_0 \rangle \text{ avec } A_{rs}^* = (\sum_{\sigma} a_{r\sigma}^+ a_{s\sigma}) - (\sum_{\sigma} a_{s\sigma}^+ a_{r\sigma}) = A_{rs} - A_{sr} \quad (10)$$

et

$$\left( \frac{\partial^2 E}{\partial \kappa_{rs} \partial \kappa_{tu}} \right)_0 = \langle \Psi_0 | [A_{tu}^*, [A_{rs}^*, H]] | \Psi_0 \rangle \quad (11)$$

$A_{ij}$  est appelé générateur du groupe unitaire.

Maintenant, il nous faut réécrire le hamiltonien H en fonction de ces générateurs et des intégrales mono et bi-électroniques.

$$H = \sum_{r,s} h_{r,s}^c A_{rs} + \frac{1}{2} \sum_{r,s,t,u} \langle rs | tu \rangle (A_{rs} A_{tu} - \delta_{st} A_{ru}) \quad (12)$$

$$E = \sum_{r,s} h_{r,s}^* \gamma_{rs} + \sum_{r,s,t,u} \Gamma_{rs,tu} \langle rs | tu \rangle \quad (13)$$

où  $\langle rs | tu \rangle$  désigne une intégrale bi-électronique.  $\gamma$  et  $\Gamma$  sont les matrices densités d'ordre 1 et 2 indépendantes du spin.

$$\gamma_{rs} = \langle \Psi_0 | A_{rs} | \Psi_0 \rangle \quad \Gamma_{rs,tu} = \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | A_{rs} A_{tu} - \delta_{st} A_{ru} | \Psi_0 \rangle \quad (14)$$

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

A partir des équations précédemment établies, on substitue H par l'expression (12) dans l'équation 11 puis en utilisant la définition (14) et la relation de commutation entre les générateurs du groupe unitaire  $A_{ij}$  :

$$[A_{rs}, A_{tu}] = \delta_{st} E_{ru} - \delta_{ru} E_{ts} \quad (15)$$

nous obtenons les relations suivantes pour le gradient et le hessien :

$$\left( \frac{\partial E}{\partial \kappa_{rs}} \right)_0 = 2[F_{rs} - F_{sr}] \quad (16)$$

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

où l'opérateur de Fock généralisé [4]  $F_{rs}$  est défini ci-dessous :

$$F_{rs} = \sum_t h_{st}^c \gamma_{rt} + 2 \sum_{t,u,v} \Gamma_{rt,uv} \langle st | uv \rangle \quad (18)$$

et les  $w_{rstu}$  :

$$w_{rstu} = 2h_{su}^c \gamma_{rt} + 4 \sum_{v,y} [\Gamma_{tr,vy} \langle su | vy \rangle + (\Gamma_{ty,vr} + \Gamma_{ty,rv}) \langle sv | uy \rangle + \delta_{sr}(F_{ru} + F_{ur})] \quad (19)$$

Si nous nous intéressons maintenant au cas où le gradient est nul (minimisation de l'énergie), c'est-à-dire  $\left(\frac{\partial E}{\partial \kappa_{rs}}\right)_0 = 0$ , il est aisé de montrer que la dernière expression de l'annexe 1 est équivalente à  $\langle \Psi_0 | \sum_{\sigma} (a_{r\sigma}^+ a_{s\sigma} - a_{s\sigma}^+ a_{r\sigma}) H | \Psi_0 \rangle = 0$ .

De cette expression émerge le fait que les interactions des mono-excitations par rapport à la fonction d'onde d'ordre zéro n'interagissent pas avec cette dernière. Ceci n'est pas sans rappeler le théorème de Brillouin [5] évoqué dans la section I.1.3. Il est d'ailleurs appelé "Théorème de Brillouin-Lévy-Berthier" [6]

(cf suite de l'énoncé)

## Bibliographie

- [1] B. LEVY, *Multi-configuration self-consistent wavefunctions of formaldehyde*, Chem. Phys. Lett **4**, 17 (1969).
- [2] L. DOUADY, Y. ELLINGER, R. SUBRA AND B. LEVY, *Exponential transformation of molecular orbitals : A quadratically convergent SCF procedure. I. General formulation and application to closed-shell ground states*, J. Chem. Phys. **72**, 1452 (1980).
- [3] Ed. J. FRENKEL, *Wave Mechanics. Vol. 2, Advanced General Theory* (Clarendon, 1934).
- [4] J. HINZE, *MC-SCF. I. The multi-configuration self-consistent-field method*, J. Chem. Phys. **59**, 6424 (1973).
- [5] Ed. L. BRILLOUIN, *Actualites Sci. et Ind.* (Hermann, 1934).
- [6] B. LEVY AND G. BERTHIER, *Generalized brillouin theorem for multiconfigurational SCF theories*, Int. J. Quant. Chem. **2**, 307 (1968).

## **Annexe2**

Les termes non-nuls de  $H_{cc}$  seront ceux pour lesquels :

$$\hat{S}_6 Y_q^k = Y_q^k \quad (20)$$

Dans notre cas,  $k$  peut prendre les valeurs 0,1,2.

Soit la valeur  $k = 1$ ,  $q$  peut prendre alors les valeurs -1, 0, 1. Si nous appliquons l'inversion à  $Y_m^1$ , nous obtenons le résultat suivant :

$$\hat{i} \begin{pmatrix} Y_{-1}^1 \\ Y_0^1 \\ Y_1^1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -Y_{-1}^1 \\ -Y_0^1 \\ -Y_1^1 \end{pmatrix} \neq \begin{pmatrix} Y_{-1}^1 \\ Y_0^1 \\ Y_1^1 \end{pmatrix} \quad (21)$$

La transformation n'étant pas complètement symétrique, nous pouvons exclure les termes  $\{k = 1\}$ .

Dans le cas,  $k = 0$ ,  $q = 0$ , nous avons

$$\hat{\alpha} Y_0^0 = Y_0^0 \quad \text{avec } \hat{\alpha} = \hat{S}_6, \hat{S}_6^{-1}, \hat{C}_3 \hat{C}_3^{-1}, \hat{i}. \quad (22)$$

Donc nous devons conserver le terme ( $k = 0$ ,  $q = 0$ ) dans la construction de notre Hamiltonien.

Dans le cas  $k = 2$ ,  $q = -2, -1, 0, 1, 2$ ,

$$\hat{i} \begin{pmatrix} Y_{-2}^2 \\ Y_{-1}^2 \\ Y_0^2 \\ Y_1^2 \\ Y_2^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Y_{-2}^2 \\ Y_{-1}^2 \\ Y_0^2 \\ Y_1^2 \\ Y_2^2 \end{pmatrix} \quad \hat{C}_3 \begin{pmatrix} Y_{-2}^2 \\ Y_{-1}^2 \\ Y_0^2 \\ Y_1^2 \\ Y_2^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Y_{-2}^2 \exp(-i\frac{4\pi}{3}) \\ Y_{-1}^2 \exp(i\frac{2\pi}{3}) \\ Y_0^2 \\ Y_1^2 \exp(i\frac{2\pi}{3}) \\ Y_2^2 \exp(i\frac{4\pi}{3}) \end{pmatrix} \quad (23)$$

Si l'inversion ne nous permet pas d'éliminer de composante, en revanche l'application de l'opérateur  $\hat{C}_3$  sur  $Y_m^2$ , nous permet d'exclure les composantes  $q = -1, 1, 2, -2$ .

Pour la symétrie  $S_6$ , l'opérateur  $H_{cc}$  a donc la forme suivante :

$$H_{cc}(S_6) = \sum_i [A_0^0 r_i^0 C_0^0 + A_0^2 r_i^2 C_0^2] \quad (24)$$



# Remerciements

L'aventure humaine et scientifique qu'ont constitué ces trois années de thèse m'a permis d'apprendre à connaître et à me passionner pour le monde de la recherche. Pour cela je voudrais remercier *Joël Schamps*, mon directeur de thèse, pour son optimisme permanent et pour la patience dont il a fait preuve pour me transmettre son savoir et sa passion. Je remercie aussi *Jean-Pierre Flament*, mon co-directeur, pour son entière disponibilité, ses remarques pertinentes et caustiques et pour avoir su transmettre la rigueur dans le travail et son engouement pour l'informatique. Je voulais aussi adresser mes plus sincères remerciements à *Valérie Vallet* pour ses conseils avisés et sans qui je ne serais pas là. Elle m'a permis de rencontrer des personnes formidables et a su être un soutien permanent.

Je tenais également à remercier messieurs *Ulf Wahlgren*, *Luis Seijo* ainsi que *Richard Moncorgé*, *Georges Boulon* et *Marc Douay* pour leurs critiques et commentaires enrichissants.

Les amitiés créées au cours de ses trois années, nouvelles ou anciennes, m'ont permis de vivre des instants magiques à jamais gravés dans ma mémoire. J'espère faire encore un bout de chemin avec les berlous du bureau 72, les espaguins et les autres doctorants.

Il nous reste à faire la fête de Stockholm à Pise en passant par Lille et Madrid. Je vous remercie pour tout ce que vous m'avez apporté. Je voudrais aussi remercier les "dames du secrétariat" pour leur bonne humeur permanente, ainsi que les membres de l'équipe qui m'ont permis de m'insérer avec plaisir dans cette vie de chercheur.

Enfin, je voulais renouveler mon attachement à Axelle, à mes parents et à ma famille sans lesquels je n'aurais sans doute jamais pu vivre cette passionnante aventure.