

2.3 Molécules polyatomiques : cas école de H_2O

Appliquons maintenant les idées des sections précédentes à l'étude et au calcul du champ de force dynamique au sein d'une molécule quelconque, typiquement polyatomique et multi-électronique. La molécule de H_2O constitue un cas-école intéressant, avec 3 noyaux dans une géométrie non-linéaire assez symétrique, et 10 électrons occupant des orbitales de différents caractères de symétrie. On l'imaginera soumise à un champ de basse fréquence polarisé linéairement le long de l'axe de symétrie C_2 de la molécule, de sorte à conserver en tout temps sa symétrie C_{2v} .

Commençons tout d'abord avec la structure orbitalaire dynamique de la molécule.

2.3.1 Structure orbitalaire dynamique et schéma LCfAO

Schéma LCfAO

Il convient de prendre le plan moléculaire comme étant le plan (y, z) avec l'axe z définissant l'axe de symétrie C_2 de la molécule. L'atome d'oxygène se trouve sur cet axe avec $z_O > 0$ et les atomes d'hydrogène dans le plan zy ont une composante z négative. Le moment dipolaire de la molécule est donc orienté anti-parallèlement à l'axe z .

Cas $F_z > 0$

Dans ce référentiel, un champ statique orienté vers des z positifs (parallèle à cet axe) donnera lieu à un abaissement des niveaux d'énergie des OA de l'oxygène, ici, les orbitales de valence $2s_O$ de symétrie a_1 , $2p_{z,O}$ de symétrie a_1 , $2p_{x,O}$ de symétrie b_1 et $2p_{y,O}$ de symétrie b_2 . Un tel champ fait aussi monter le niveau d'énergie des orbitales $1s_H$, dégénérés dans leur combinaison symétrique ($1s_{H_A} + 1s_{H_B}$, de symétrie a_1 en C_{2v}), et antisymétrique ($1s_{H_A} - 1s_{H_B}$, de symétrie b_2). Le déplacement des orbitales portées par O devrait être plus faible que celui des $1s_H$, vue que l'oxygène est plus proche du centre de masse que les deux hydrogènes.

L'interaction des orbitales atomiques de symétrie a_1 donne trois orbitales moléculaires de cette symétrie. Avec le déplacement des OA par un tel champ, $F_z > 0$, la première de ces OM a_1 , $|2a_1\rangle$ serait poussée vers le bas sur l'échelle d'énergie et devrait être fortement polarisée au profit des orbitales de l'oxygène tandis que la 3^e OM, $|4a_1\rangle$, le serait vers la paire des atomes H. La $|3a_1\rangle$, ordinairement non-liante à la géométrie d'équilibre, devrait être stabilisée par un apport accru des orbitales de symétrie a_1 de l'oxygène.

Les deux OA de symétrie b_2 donnent 2 OM de même symétrie. Dans un champ avec $F_z > 0$, la première, $|1b_2\rangle$ serait poussée vers le bas et polarisée vers l'oxygène, c'est-à-dire qu'elle devrait avoir une contribution plus forte de $2p_{y,O}$ que comparativement à la situation sans champ. La 2^e OM de symétrie b_2 , la $|2b_2\rangle$ devrait être polarisée vers les H, avec une augmentation du poids de la fonction ($1s_{H_a} - 1s_{H_B}$).

L'orbitale $2p_{x,O}$ de symétrie b_1 reste une orbitale atomique de O, (non-liante), comme dans le cas sans champ. Son énergie va suivre le déplacement des niveaux de O vers le bas, mais elle reste non-liante.

Typiquement, le diagramme de corrélation pour ce cas devrait avoir la forme montrée au panneau de gauche de la figure 2.6, (F_z y est désigné par E).

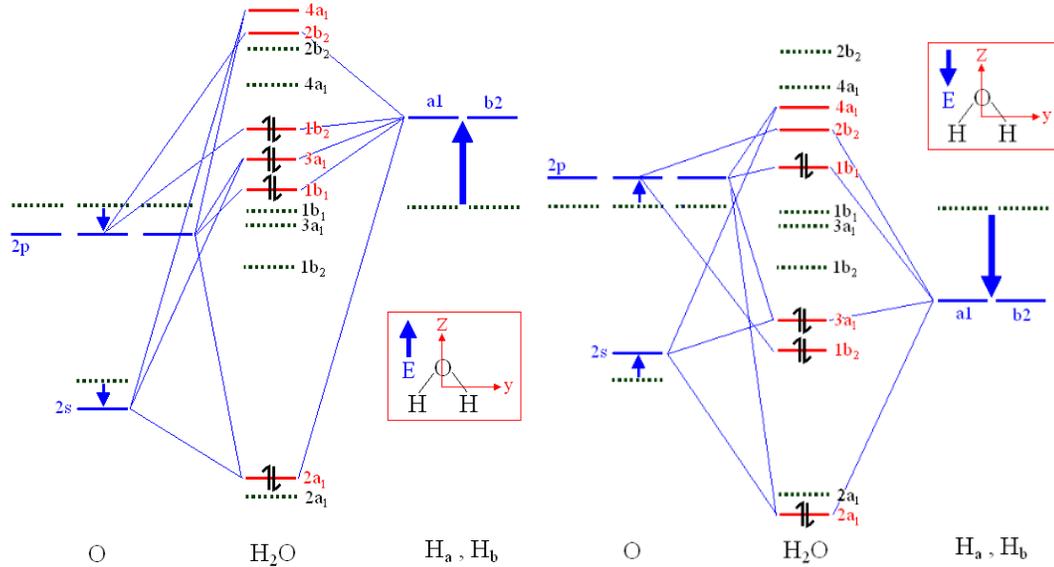


FIGURE 2.6 – Diagramme de corrélation illustrant le schéma LCfAO pour le cas de la molécule H_2O dans un champ laser polarisé anti-parallèlement (panneau de gauche) et parallèlement (panneau de droite) au moment dipolaire de la molécule. Les traits en pointillé indiquent les niveaux d'énergie des orbitales (atomiques et/ou moléculaires) sans champ.

Cas $F_z < 0$

Avec $F_z < 0$, ce sera les niveaux des $1s_H$ qui seront fortement abaissés, tandis que ceux des orbitales portées par l'oxygène seront déplacées vers le haut, toujours par un déplacement plus faible que celui des $1s_H$. Les orbitales $|2a_1\rangle$ et $|3a_1\rangle$ s'enrichiront donc dans la composante $1s_{H_A} + 1s_{H_B}$, et seront ainsi stabilisées. L'orbitale antiliante $|4a_1\rangle$ devrait elle s'enrichir en composantes O.

L'orbitale $|1b_2\rangle$ serait stabilisée en recevant un apport plus important de la combinaison antisymétrique $(1s_{H_A} - 1s_{H_B})$. La $|2b_2\rangle$ elle devrait être polarisée vers l'oxygène, avec une augmentation du poids des orbitales portées par ce noyau.

Le diagramme de corrélation pour ce cas $F_z < 0$ est montré au panneau de droite de la figure 2.6.

En résumé, une analyse qualitative de la déformation des orbitales par le champ peut se faire par le schéma appelé LCfAO. Il s'agit du schéma LCAO traditionnel dans lequel chaque orbi-

tales atomiques de base est déplacée par le champ (sur l'échelle énergétique), par une quantité d'énergie proportionnelle à l'intensité du champ et à la distance séparant le centre de masse de la molécule du noyau qui supporte cette orbitale atomique. À cause de ce déplacement, les orbitales moléculaires formées par le principe LCAO se trouvent fortement polarisées et peuvent conduire à des produits de dissociation ionique. Dans la limite d'un champ très intense, où quand $R_{OH} \rightarrow \infty$, le cas $F_z > 0$, soit d'un champ anti-parallèle au moment dipolaire de la molécule, les produits de la dissociation moléculaire seront des ions O^{2-} et $2H^+$. Inversement, lorsque le champ est parallèle au moment dipolaire de la molécule, c'est-à-dire dans le cas $F_z < 0$ les produits de la dissociation seront O^{2+} et $2H^-$.

Vérifications numériques

Pour illustrer et vérifier les prédictions de ce schéma, des calculs quanto-chimiques au niveau SCF-HF, et en base 6-31G**, ont été effectués en utilisant le programme Gaussian 09 [80]. La molécule est considérée d'abord dans une géométrie où R_{OH} est largement étirée, jusqu'à 5,0 Å, tout en maintenant l'angle HOH à sa valeur d'équilibre. La lecture des coefficients LCAO des quatre premières OM occupées de la molécule montre qu'à ce R , en l'absence du champ, les huit premiers électrons vont sur l'atome O (la molécule est déjà comme dissociée en $O + H_2$). de sorte que la HOMO est l'orbitale $|3a_1\rangle$, correspondant à σ_g de H_2 , et la LUMO, la $|1b_2\rangle$, correspondant à σ_u de H_2 . La figure 2.7 montre, au panneau (a), la structure de la HOMO sans champ, via une surface (contour 3D) d'amplitude égale (portant un signe, positif en bleu, négatif en rouge) de la MO concernée. La déformation de cette structure (cette surface) pour un champ $F_z = +0.05$ u.a. est montrée au panneau (b). On voit qu'en présence du champ dans cette orientation, la HOMO, qui reste $|3a_1\rangle$ se stabilise en s'enrichissant dans sa composante $2p_{z,O}$, (celle-ci est abaissée en énergie, son apport est stabilisant). Comme la HOMO est doublement occupée, sa polarisation vers O correspond à un transfert d'électrons de H_2 à O . La LUMO ne semble pas beaucoup changer au niveau de sa forme, étant toujours dominée par $(1s_{H_A} - 1s_{H_B})$, comme elle l'était déjà en l'absence du champ, à cette géométrie étirée de la molécule. On observe une augmentation de son énergie, ce qui va dans le sens prédit par le schéma LCfAO.

Avec le champ orienté dans le sens opposé ($F_z = -0.05$ u.a.), les résultats sont plus difficiles à analyser : Les trois premières OM occupées sont encore une fois des orbitales pures de O . La quatrième est la $|3a_1\rangle$ qui, dans ce cas est constituée majoritairement de composantes a_1 portées par O , mais avec un faible apport de $(1s_{H_A} + 1s_{H_B})$ qui devrait contribuer une certaine stabilisation de cette OM. Par opposition, la prochaine OM de symétrie a_1 est majoritairement $(1s_{H_A} + 1s_{H_B})$ avec une toute petite contribution antiliante des composantes a_1 de O . Et cette orbitale (qui corrèle mieux avec la σ_g de H_2) est poussée vers le haut pour devenir la LUMO, tandis que la HOMO est la combinaison $(1s_{H_A} - 1s_{H_B} \leftrightarrow \sigma_u)$ des orbitales de H pures. Tout ceci peut se voir dans la figure 2.8. Dans ce cas, ce serait l'enrichissement de la HOMO-1 $|3a_1\rangle$

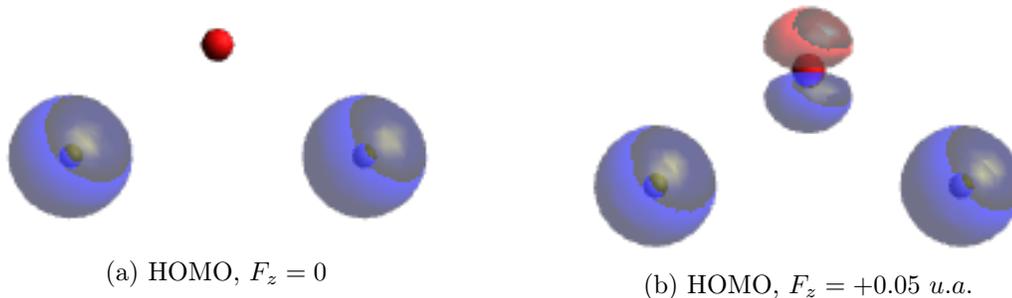


FIGURE 2.7 – Surface d’isoamplitude, au niveau d’une valeur de $\pm 0,02$, de l’orbitale $|3a_1\rangle$ (la HOMO) de H_2O à $R_{O-H} = 5.0 \text{ \AA}$, (a) en l’absence du champ, et (b) avec un champ de $F_z = 0.05 \text{ u.a.}$ orienté anti-parallèlement au moment dipolaire permanent de la molécule.

en composantes $1s_H$ qui correspondrait à un transfert d’électron de O à H . Ce transfert est très faible cependant.

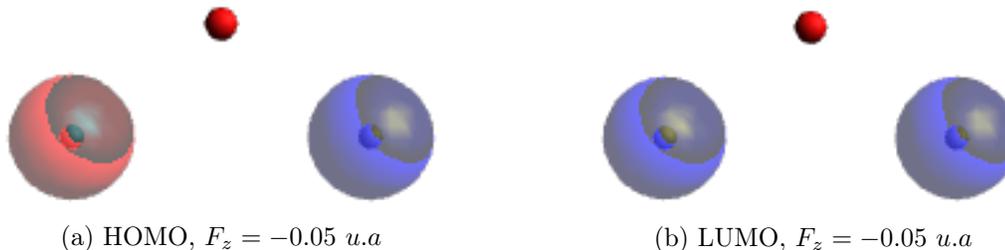


FIGURE 2.8 – Surface d’isoamplitude, au niveau d’une valeur de $\pm 0,02$, des orbitales HOMO et LUMO de H_2O à $R_{O-H} = 5.0 \text{ \AA}$, avec un champ de $F_z = -0.05 \text{ u.a.}$.

À la géométrie d’équilibre, le contraste entre le cas avec champ et celui sans est plus difficile à voir à l’oeil nu directement sur la représentation des OM en contours d’isodensité tel qu’utilisée dans les figures 2.7-2.8. Ce contraste apparait mieux sur une carte montrant, pour une orbitale donnée, la différence des amplitudes de densité orbitalaire entre le cas avec champ et celui sans champ. La figure 2.9 montre, dans le plan de la molécule, la carte d’amplitude de probabilité de l’orbitale $1b_2$ sans champ en (e). Le panneau (a) montre la même orbitale dans un champ de $F_z = 0.5 \text{ u.a.}$. La différence entre cette distribution avec celle du panneau (e) est montrée au panneau (b). La même orbitale moléculaire dans un champ $F_z = -0.5 \text{ u.a.}$ est montrée en (c), et sa différence avec l’OM sans champ est montrée en (d). On voit qu’avec $F_z > 0$, (panneaux (a) et (b)), la contribution de $2p_{y,O}$ augmente tandis que celle de $(1s_{H_A} - 1s_{H_B})$ diminue, c’est-à-dire que la densité électronique dans cette orbitale est polarisée vers l’oxygène. Le contraire se produit dans le cas $F_z < 0$, (panneaux (c) et (d)).

La figure 2.10 montre la carte de différences d’amplitudes de probabilité pour les orbitales $2a_1$ et $3a_1$ dans un champ $F_z = \pm 0.5 \text{ a.u.}$. On voit clairement que un champ avec $F_z > 0$ polarise fortement l’orbitale liante $2a_1$ vers l’oxygène, tandis qu’un champ $F_z < 0$ polarise la densité de probabilité dans le sens contraire, c.à.d. vers les atomes H . Le cas de l’orbitale non liante est

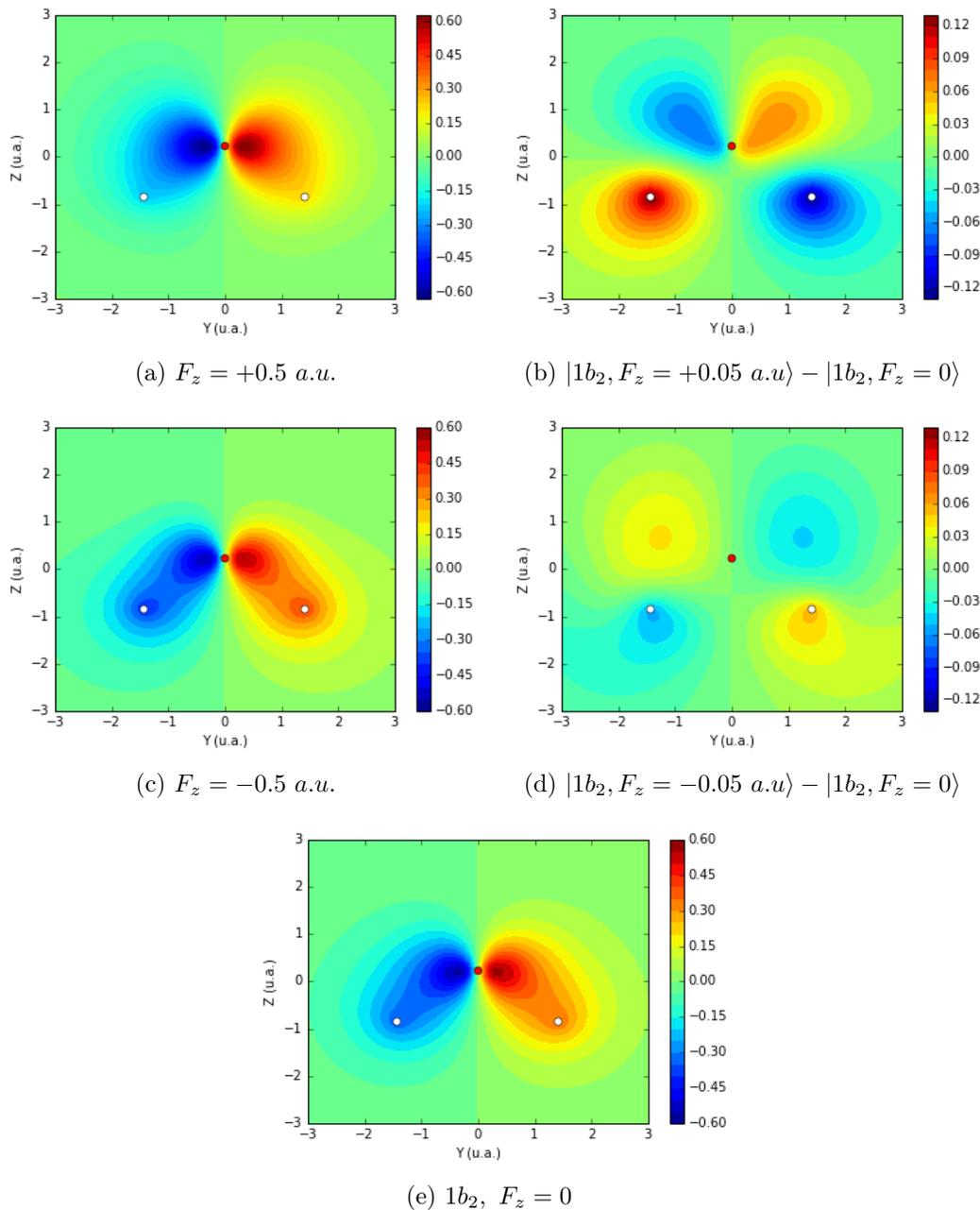


FIGURE 2.9 – Cartes de contours d’isoamplitude de l’orbitale moléculaire $1b_2$ de H_2O dans un champ statique (a) $F_z = +0.5 \text{ u.a.}$, (c) $F_z = -0.5 \text{ u.a.}$ et (e) $F_z = 0.0 \text{ u.a.}$. Les cartes de différence $MO(F_z \neq 0) - MO(F_z = 0)$ pour la même orbitales $1b_2$ sont montrées en (b) pour $F_z = +0.5 \text{ a.u.}$ et en (d) pour $F_z = -0.5 \text{ a.u.}$. Sur toutes les cartes, le point rouge représente la position de l’oxygène et les points blancs celles des hydrogènes.

moins clair : Dans le cas $F_z > 0$, on voit une concentration de la densité électronique orbitale dans un voisinage très petit de l’oxygène, au détriment de la région externe allant jusqu’aux deux H , et ce, de façon assez uniforme. C’est un mouvement contraire de la distribution de

l'électron dans cette OM que l'on voit dans le cas $F_z < 0$, le tout en toute conformité avec les prédictions du schéma LCfIAO.

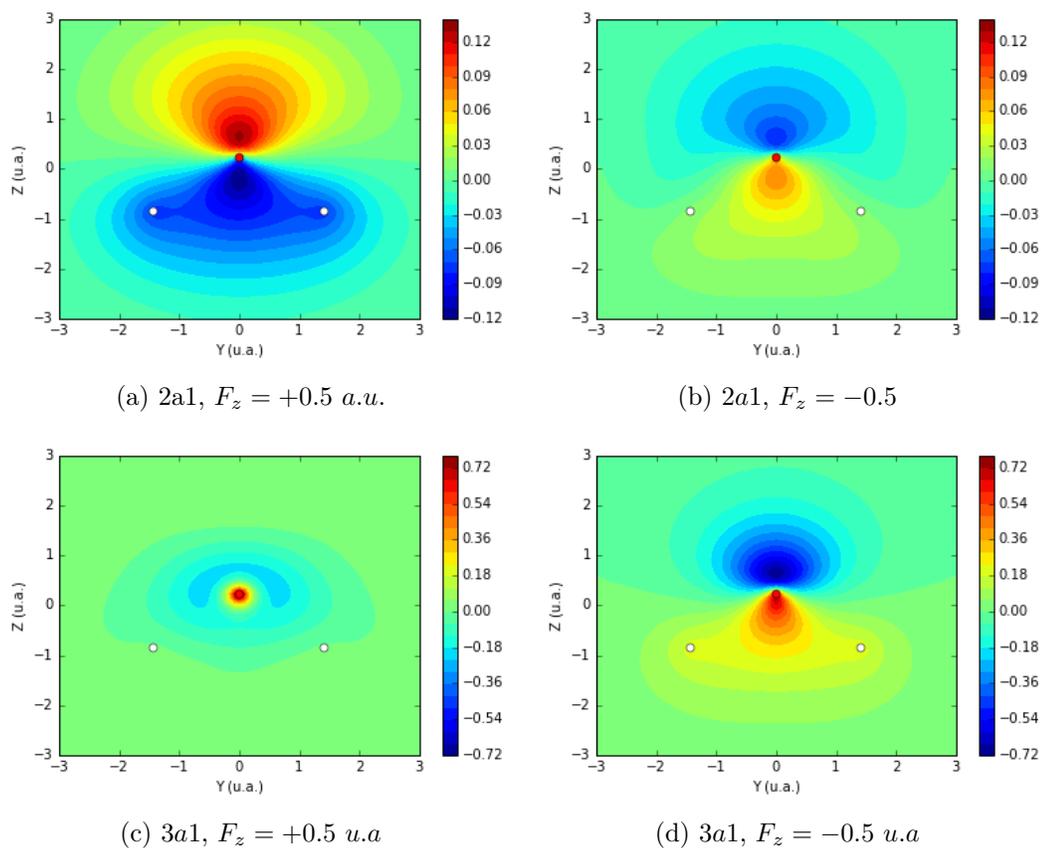


FIGURE 2.10 – Carte de différence $MO(F_z \neq 0) - MO(F_z = 0)$ pour les orbitales $2a_1$ et $3a_1$ de H_2O pour $F_z = \pm 0.5 \text{ a.u.}$.

2.3.2 Champ de force dynamique : Surfaces d'énergie potentielle

$$E(\{\vec{R}_\alpha\}, t)$$

On se tourne maintenant vers le calcul des surfaces d'énergie potentielle dépendantes du temps qui découlent de l'interaction entre les N électrons de la molécule et le champ laser, et qui dépendent du cumul de l'effet du champ sur les orbitales occupées, dont on s'est donné une idée avec l'analyse LCfAO de la section précédente.

L'étude de ce champ de force est nécessaire avant que l'on puisse savoir si, en fonction de l'orientation du champ par rapport à la molécule (ou en fonction de l'alignement de la molécule par rapport au champ), on peut contrôler les produits d'une dissociation moléculaire par exemple. Il est sûr que, pour vraiment vérifier si un contrôle du type DDQ est possible, il faut éventuellement recourir à des calculs de paquet d'ondes multidimensionnelles dans une simulation détaillée de la dynamique moléculaire. Mais avant tout, il nous faudrait d'abord obtenir ce champ de force dépendant du temps qui régit cette dynamique.

Des calculs quato-chimiques préliminaires ont été effectués au niveau de la méthode du champ autocohérent de hartree-Fock [81, 41, 79] (SCF-HF, *SCF*, pour *Self Consistent Field*) avec le champ laser instantané inclus comme un champ statique dans la matrice de Fock. Il est à noter que les volumes de programmes de calcul de structure électronique en circulation, qu'ils soient commerciaux comme Gaussian, ou non, comme Gamess ou Columbus, viennent tous avec une option permettant l'ajout d'un champ statique, produisant une interaction dipolaire électrique dans une direction définie par l'utilisateur, dans le référentiel du centre de masse de la molécule. Avec Gaussian cette option est appelée Field. Les calculs au niveau SCF-HF ont été surtout utiles dans l'analyse de la déformation des orbitales moléculaires induite par le champ selon le principe LCfAO, comme il a été démontré à la section précédente. Ils confirment les prédictions du diagramme de corrélation montré à la figure 2.6 et, en particulier, ils démontrent clairement l'existence d'une antisymétrie temporelle dans les fluctuations dans le temps de la surface d'énergie potentielle associée à l'état fondamental dans le régime quasi-statique. Malheureusement, ces calculs ne sont pas assez précis pour générer une surface d'énergie potentielle d'une qualité suffisante pour être utilisée dans la simulation détaillée de la dynamique vibrationnelle par propagation de paquet d'ondes nucléaires, en particulier pour explorer et délimiter de façon quantitative les conditions de synchronisation pour un effet du type DDQ.

Nous avons donc répété les calculs, mais à un niveau *Post-SCF* pour inclure plus complètement la corrélation électronique, soit avec les méthodes CISD (Configuration Interaction Single-Double, interaction de configurations avec excitations simples et doubles) QCISD (Quadratic Configuration Interaction Single-Double), MP3 (Théorie de perturbations, jusqu'au 3e ordre, de Moller-Plesset). On a aussi utilisé des bases incluant des fonctions de polarisation diffuses, pour avoir une bonne surface à des distances internucléaires assez grandes.

Les calculs, avec un champ non nul, donnant des surfaces d'énergie potentielle les plus lisses sont ceux obtenus avec la méthode CISD avec une base 6-31G**. Les résultats de calculs pour un champ d'amplitude de 0.18 u.a., correspondant à une intensité de $6.3 \times 10^{15} \frac{W}{cm^2}$ sont montrés à la figure 2.11, pour le cas où le champ instantané est orienté dans la même direction que le moment dipolaire permanent de la molécule isolée, et à la figure 2.11b pour le cas où ce champ est anti-parallèle à ce dipôle, en fonctions de l'angle de liaison (HOH) et de la distance R_{OH} entre un des atomes d'hydrogène et l'atome d'oxygène

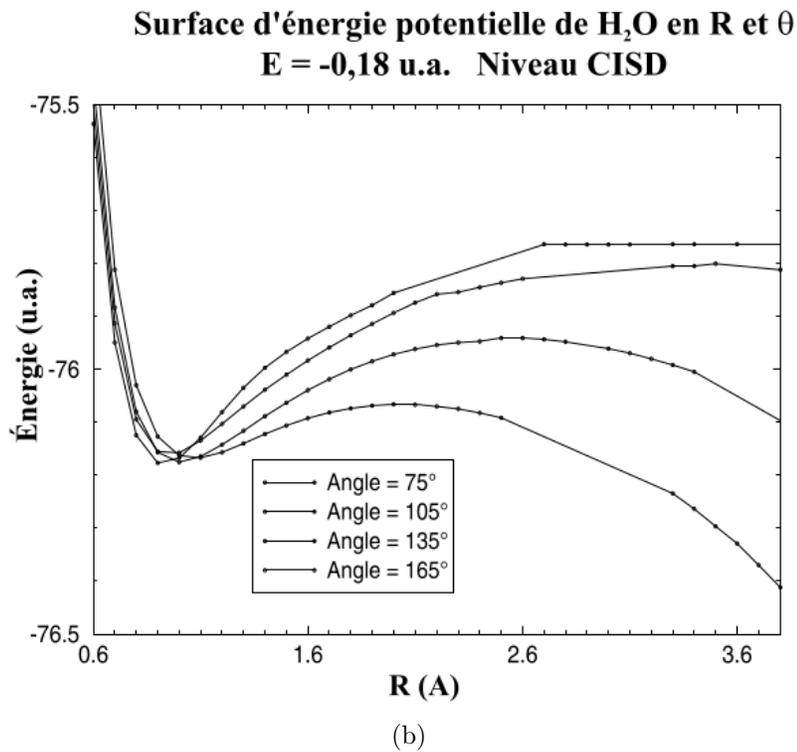
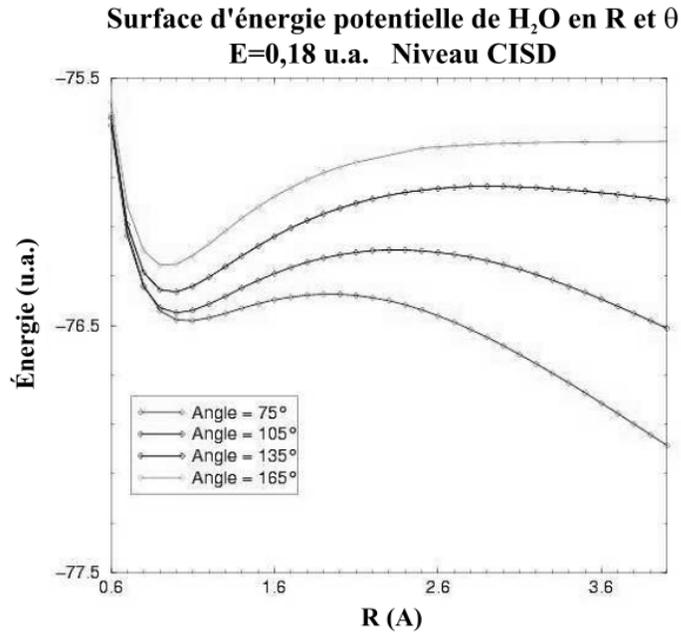


FIGURE 2.11 – Surface d'énergie potentielle pour la molécule H_2O en fonction de l'angle de liaison (HOH) et de la distance R_{OH} entre un des atomes d'hydrogène et l'atome d'oxygène pour un champ (a) $F_z = +0.18 \text{ u.a.}$, c.-à-d. anti-parallèle ou (b) $F_z = -0.18 \text{ u.a.}$, c.-à-d. parallèle au moment dipolaire permanent de la molécule.

À champ nul, c'est à dire pour la molécule libre, non excitée, les calculs au niveau CISD dans la même base rencontrent quelques problèmes de convergence, se traduisant par des discontinuités évoquant un saut de surfaces, dans une région intermédiaire entre la géométrie d'équilibre et la limite de dissociation des deux liaisons OH , ($R_{OH} = 2.0 - 2.8 \text{ \AA}$), et ce, aux différentes valeurs de l'angle HOH qu'on a considérées. Cela se voit sur la figure 2.12

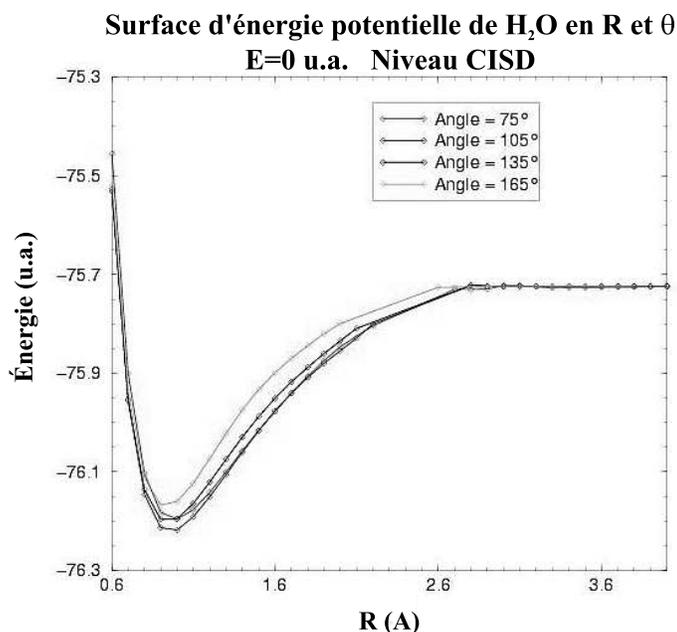


FIGURE 2.12 – Surface d'énergie potentielle pour la molécule H_2O en l'absence du champ, en fonction de l'angle de liaison (HOH) et de la distance R_{OH} entre un des atomes d'hydrogène et l'atome d'oxygène.

Cette difficulté, attribuable à un effet fort de la corrélation électronique, ne se rencontre qu'à champ nul, comme si l'interaction avec le champ intense l'emporte sur cet effet dans le cas où $F_z \neq 0$. Faisant abstraction de ces problèmes de convergence en champ nul, problèmes somme toute localisés dans une petite région de l'espace des configurations nucléaires, on peut faire quelques observations en comparant les courbes de potentiel de la figure 2.11b, par exemple (le champ y est parallèle au moment dipolaire de la molécule, $F_z < 0$), avec celles de la figure 2.12.

1. La plus importante est que le champ déforme le potentiel, c'est-à-dire le champ de force intrinsèque, de la molécule, pour donner lieu à une barrière d'énergie potentielle pour la dissociation de la molécule en $H_2 + O$.
2. La deuxième observation est que cette barrière est d'autant plus basse et moins épaisse,

que l'angle $\angle HOH = \theta$ est faible. Ceci est relié au fait que les déplacements des niveaux orbitaux des trois atomes varient comme $R_{OH} \cos \theta$, de sorte que ces déplacements sont plus forts pour une fermeture d'angle de liaison plutôt que pour une ouverture de cet angle.

3. Cela veut dire que le mode de déformation q_2 (de symétrie A_1 en C_{2v}) devient plus anharmonique avec que sans le champ. En même temps, le mode d'élongation symétrique (aussi de symétrie A_1) est fortement couplé au mode q_2 , puisque le potentiel le long de R_{OH} devient aussi plus anharmonique au point de s'abaisser suffisamment pour donner une barrière, et ce plus θ est faible.
4. Tous ces effets sont accentués par un champ F_z (désigné E dans les figures) plus intense, ou encore quand le champ continue à augmenter dans le demi-cycle optique où il se trouve à être parallèle avec le dipôle moléculaire.

Dans l'ensemble, toutes ces observations rejoignent les conclusions de [42] et [43], sur l'effet d'un champ intense de basse fréquence sur les barrières réactionnelles. Quand l'on regarde les courbes d'énergie potentielle en fonction de (R_{OH}, θ) pour un champ orienté dans la direction opposée, figure 2.11b, elles s'abaissent à un moindre degré, à un angle HOH fixé, et ces anharmonicités dans q_1, q_2 induites par l'interaction avec le champ sont moins fortes, et moins fortement couplées. On voit clairement dans la figure 2.11, qu'une asymétrie temporelle existe, au sein d'un cycle optique, dans le champ de force dynamique de l'état fondamental de la molécule. Un contrôle du type DDQ devrait donc être possible, pour la dissociation symétrique des 2 liaisons OH , et/ou, pour les excitations vibrationnelles des deux modes q_1 et q_2 .

Il sera donc d'un grand intérêt de pouvoir étudier la dynamique de paquet d'ondes nucléaires exprimés en termes des coordonnées généralisées associées à ces deux modes, dans ce champ de force dynamique. Par contre, l'étude du contrôle du type DDQ de la photodissociation $H_2O \rightarrow H_2 + O$ se fera mieux en termes de (R_{OH}, θ) , ou encore en termes de coordonnées de Jacobi. Peu importe le choix de coordonnées, une étude détaillée, quantitative, de la dynamique nucléaire demande d'abord qu'on soit en possession d'une représentation complète de la surface d'énergie potentielle sur une grille spatio-temporelle suffisamment fine.

2.3.3 Surfaces d'énergie potentielle pour la propagation de paquets d'ondes

Comme signalé ci-haut, au moins deux choix se présentent pour les coordonnées en terme desquelles on peut décrire la dynamique de paquet d'ondes multidimensionnelle, multimode. Le premier choix consiste à prendre comme variables les deux modes normaux de vibration de symétrie A_1 de la molécule dans sa géométrie C_{2v} (conservée à tout temps). L'avantage que présente l'utilisation de ces variable est que la partie « énergie cinétique » de l'Hamiltonien

est de forme dite séparable dans cette représentation, c'est-à-dire qu'il n'y pas de terme croisé dans cette partie, et que le facteur de masse est de 1 pour ces modes :

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_2^2} \right\}$$

Un calcul des fréquences de vibrations de la molécule H_2O dans la base 6-31G** a donné l'expression suivant des vecteurs dits unitaires (\underline{q}_1 et \underline{q}_2) définissant ces modes normaux en fonction des déplacements cartésiens des atomes (en Å).

$$\begin{aligned} \underline{q}_1 = 1 &\leftrightarrow \{ \Delta x_O = 0, \Delta y_O = 0, \Delta z_O = 0.07, \Delta x_{H_1} = 0, \Delta y_{H_1} = -0.43, \\ &\Delta z_{H_1} = -0.56, \Delta x_{H_2} = 0, \Delta y_{H_2} = 0.43, \Delta z_{H_2} = -0.56 \} \\ \underline{q}_2 = 1 &\leftrightarrow \{ \Delta x_O = 0, \Delta y_O = 0, \Delta z_O = 0.05, \Delta x_{H_1} = 0, \Delta y_{H_1} = 0.59, \\ &\Delta z_{H_1} = -0.4, \Delta x_{H_2} = 0, \Delta y_{H_2} = -0.59, \Delta z_{H_2} = -0.4 \} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Ces vecteurs sont dits unitaires dans le sens qu'ils représentent le mouvement de chacun des atomes (en représentation des déplacements cartésiens), pour une valeur unitaire ($q_k = 1$) de la variable dynamique (ou coordonnée généralisée) q_k . Toutes les géométries conservant la symétrie C_{2V} peut être exprimée comme une combinaison linéaire de ces vecteurs unitaires, utilisés comme des unités standardisés, des vecteurs de base en quelque sorte, ayant comme composante des valeurs quelconques (différentes de 1) de q_1 et q_2 . Un programme a été écrit pour générer les coordonnées cartésiennes des atomes en fonctions des valeurs de q_1 et de q_2 , nous permettant de créer les géométries moléculaires correspondants aux points de la grille spatiale (en q_1, q_2), sur laquelle l'on voudrait propager les paquets d'ondes, et où l'on devrait donc calculer les points de la surface d'énergie potentielle, ou champ de force dynamique. Ce dernier calcul en soi ne présente aucune difficulté, ayant été illustré ci haut avec les courbes d'énergie potentielle dépendantes du temps et exprimées en (R_{OH}, θ) , calculés au niveau CISD, en base 6-31G**.

Cependant, il se trouve que la représentation en modes normaux de vibration donne lieu à une grille qui n'est pas rectangulaire. Plus précisément, si l'on se donne d'avance une discrétisation de chaque axe q_k pour constituer une grille de points uniforme par exemple, alors certains points (paires de valeurs de q_1, q_2) peuvent correspondre à une situation non-physique, et devrait être exclus à posteriori. Par exemple, La figure 2.13 montre en rouge les coordonnées q_1 et q_2 représentant une géométrie non physique. Ces géométries correspondent à un angle HOH plus petit que 0 ou plus grand que π ou une longueur de liaison négative.

Il en découle que, dans une représentation du propagateur en exponentielles d'opérateurs factorisées, (formule Split-Operator), l'utilisation de l'algorithme FFT pour passer de la représentation des coordonnées à celle des impulsions, n'est plus possible, comme elle présuppose que l'on a une grille uniforme (dont la dimension est une puissance entière de 2).

C'est pour cette raison que l'on s'est tourné vers des variables de Jacobi qui, pour ce système triatomique dans sa géométrie C_{2V} , sont la distance entre l'atome d'oxygène et le centre de

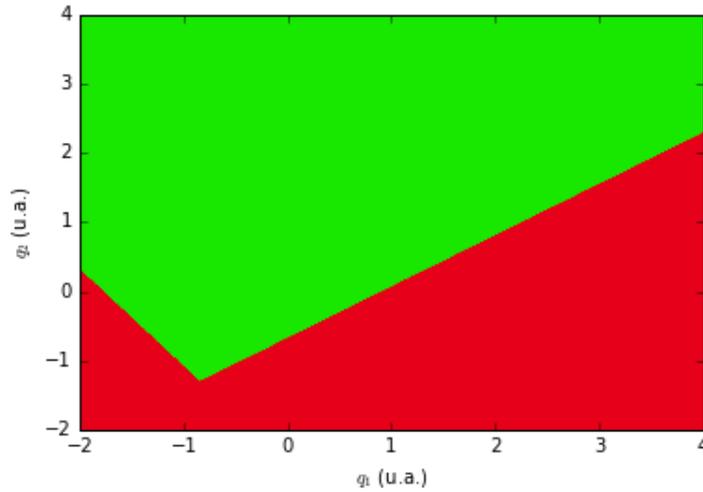


FIGURE 2.13 – Géométrie moléculaire représentant une coordonnée \vec{q}_1, \vec{q}_2 donnant lieu à une géométrie moléculaire physiquement possible (en vert) ou impossible (en rouge).

masse des deux atomes d'hydrogène (R_{O-H_2}) et la distance entre ces deux atomes (R_{H-H}). Le bris de la géométrie C_{2V} demanderait éventuellement l'ajout d'un angle parmi les variables dynamiques, ce qui introduirait certaines difficultés, au niveau de l'énergie cinétique angulaire. Tant que l'on se limite à des géométries préservant la symétrie C_{2V} , ce problème ne se présenterait pas, et l'utilisation des coordonnées de Jacobi serait justifiée. Ce fût donc notre choix final et les surfaces d'énergie potentielle ont été obtenues au niveau CISD sur une grille de 512 points, soit 32 pour la dimension R_{O-H_2} , amenant à une séparation maximale de 7.7 Å, et de 16 points pour la dimension R_{HH} , l'ouverture d'angle HOH maximale étant de 156°. Cette grille n'est pas assez fine pour effectuer une propagation de paquets d'ondes, mais avait été créée dans le but d'ajuster, par morceaux (« *piecewise fitting* »), la fonction énergie potentielle dynamique à des fonctions analytiques. Pour la dimension temporelle, on a divisé le cycle optique en tranches égales correspondant à une discrétisation de la variation totale de l'amplitude du champ en 200 valeurs allant de -0.18 u.a. à 0.18 u.a. Un exemple de surface d'énergie potentielle bidimensionnelle (en fonction des variables de Jacobi) est présenté à la figure 2.14 pour un champ nul et à la figure 2.15 pour un champ de 0.18 u.a. orienté parallèlement au moment dipolaire permanent de la molécule.

Les points manquants sur ces surfaces indiquent soit des instabilités numériques que nous avons rencontrées ou la non-convergence des calculs quanto-chimiques. On remarque que c'est surtout à champ nul et/ou à champ faible que ces deux types de problèmes sont rencontrés et sont localisés soit à la sortie du puits de potentiel associé à la géométrie d'équilibre, soit à de très grandes distances internucléaires. Ces problèmes semblent indiquer des sauts de surfaces, ce qui suggère que certaines interactions opèrent entre les états électroniques de la molécule libre à ces distances, soit dues à un bris de l'approximation de Born-Oppenheimer ou à des

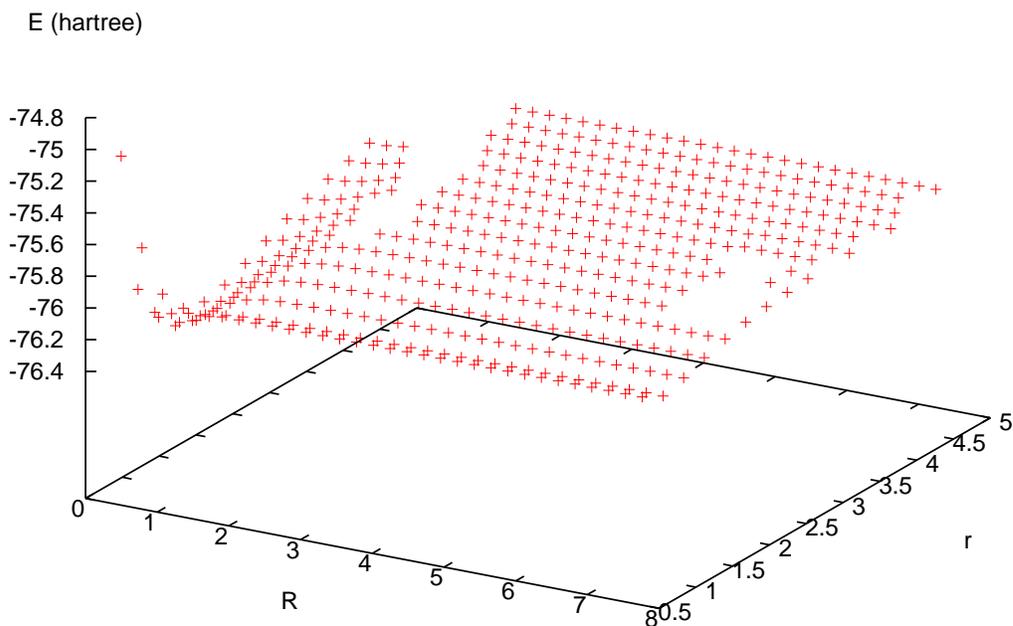


FIGURE 2.14 – Surface d'énergie potentielle pour la molécule H_2O en fonction des variables de Jacobi (R est la distance séparant l'atome d'oxygène et le centre de masse des atomes d'hydrogène, r est la distance séparant ces deux atomes d'hydrogène) pour un champ nul.

effets de corrélation électroniques que la méthode CISD n'a pas pu complètement inclure.

Par contre, la surface d'énergie potentielle à champ fort s'avère très bonne et est dépourvue d'instabilités du type décrit ci-haut. On peut comprendre ceci par le fait que le champ modifie fortement la structure électronique de la molécule, levant les situations de quasi-dégénérescence entre les états électroniques (ou orbitales moléculaires), et atténuant ainsi les interactions non-adiabatiques ainsi que les effets de corrélation électronique forte.

La génération de surfaces d'énergie potentielle utilisant la méthode décrite ci-haut, qui consiste à inclure explicitement et directement le champ dans les calculs de structure électronique, est fastidieuse. De plus cette technique ne génère que la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental de la molécule forcée par le champ. Les problèmes rencontrés à champ faible ou nul nous laisse croire qu'il sera inévitable d'effectuer des calcul d'une très grande qualité, dépassant le niveau présentement atteint (CISD), et employant par exemple une méthode

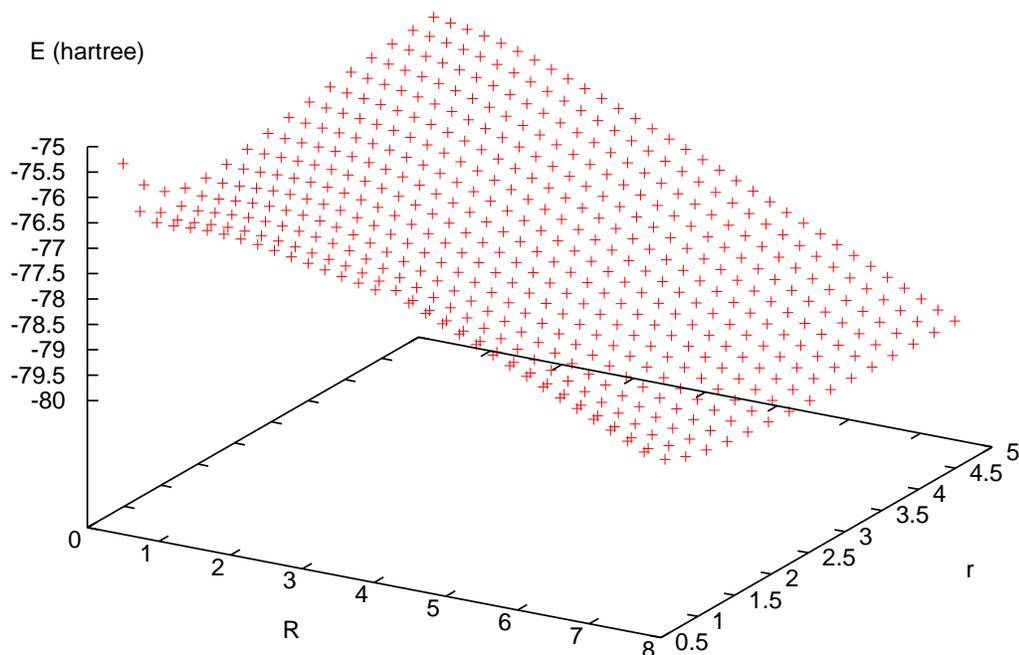


FIGURE 2.15 – Surface d'énergie potentielle pour la molécule H_2O en fonction des variables de Jacobi (R est la distance séparant l'atome d'oxygène et le centre de masse des atomes d'hydrogène, r est la distance séparant ces deux atomes d'hydrogène) pour un champ d'intensité de 0.18 u.a. parallèle un moment dipolaire de la molécule.

d'interaction de configurations partant de plusieurs configurations de références (MRCI pour *MultiReference Configuration Interaction*), du moins à champ faible ou nul. Comme une telle méthode aura permis d'accéder aussi à des états excités, il s'avère plus avantageux d'aborder le problème de la molécule en interaction avec le champ par l'approche conventionnelle, qui consiste à considérer l'interaction induite par le champ entre les états électroniques de la molécule libre, une fois ceux-ci bien caractérisés.

Retournons aux problèmes rencontrés à champ nul. Employant une base plus étendue, la base aug-CC-pvDZ qui comprend, pour H_2O , 41 fonctions de bases (OA), on a refait le calcul de la surface d'énergie potentielle de H_2O sans champ, à l'état fondamental, en utilisant des méthodes quantochimiques diverses. Celles-ci vont du niveau HF-SCF au niveau MCSCF (*Multi-Configuration Self-Consistent Field*, en passant par des calculs en théorie de perturbation de Moller-Plesset d'ordre 2 et 3 (MP2 et MP3) et des calculs du type CI (*Configuration*

Interaction, interaction de configurations) et du type CC (*Coupled-Clusters*, interaction de configurations mais non variationnelle), incluant des excitations simples et doubles, (CISD ou CCSD), à partir de la configuration de l'état fondamental définie en HF-SCF. Des calculs ont aussi été effectués en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, pour *Density Functional Theory*), avec la fonctionnelle B3LYP.

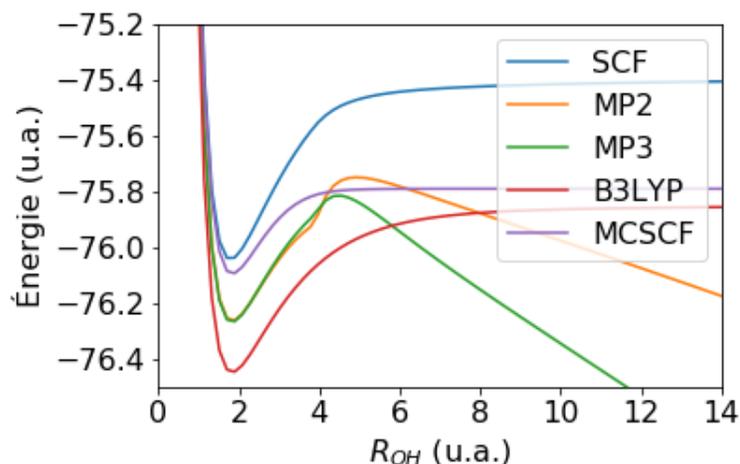


FIGURE 2.16 – Courbe d'énergie potentielle pour l'état fondamental de H_2O calculée, en base aug-CC-pvDZ, avec diverses méthodes quantochimiques (voir texte) avec l'angle $H-O-H$ fixé à 102.9879° .

Les premiers résultats de ces calculs sont présentés à la figure 2.16 qui montre la courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental en fonction de $R = R_{OH}$, en fixant l'angle $H-O-H$ à 102.9879° . Les méthodes CISD (*Configuration Interaction Singles and Doubles*) et CCSD (*Coupled Cluster Singles and Doubles*) ne convergent pas alors que les méthodes MP2 et MP3 (théorie de perturbation de Moller-Plesset d'ordres 2 et 3) échouent pour les plus grandes distances internucléaires. La méthode retenue est la méthode MCSCF. La courbe d'énergie potentielle en MCSCF a été obtenue en retenant dans l'espace actif les 3 orbitales de valences occupées HOMO, HOMO-1 et HOMO-2 ainsi que deux orbitales virtuelles. Cet espace actif comprend donc 6 électrons. La figure 2.17 montre les courbes d'énergie potentielle obtenues pour divers angles $H-O-H$. On remarque que ces courbes sont relativement lisses, sauf pour la région $4.0 < R_{OH} < 7.0 \text{ \AA}$ lorsque l'angle $H-O-H$ est de 35° , où une discontinuité apparaît, évoquant une intersection conique, où l'approximation de Born-Oppenheimer ne tient plus, et la dynamique nucléaire devrait être considérée sur au moins deux surfaces d'énergie potentielle couplées.

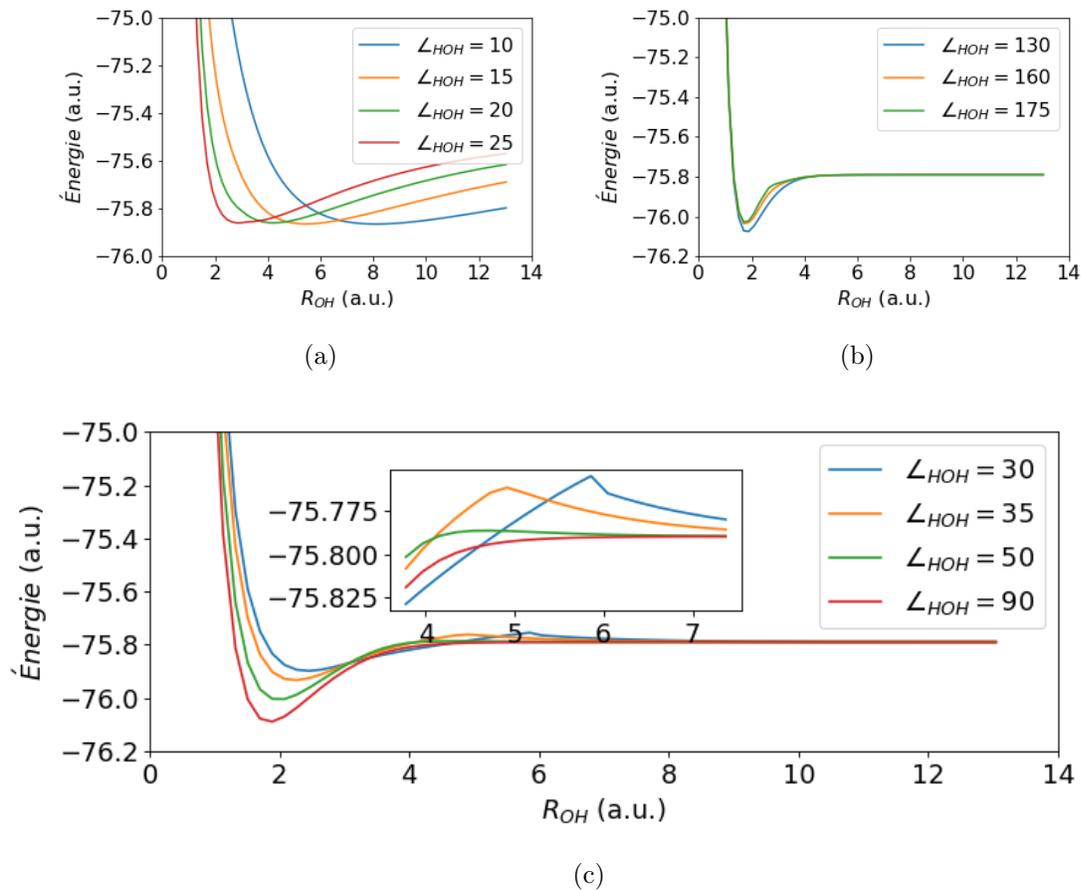


FIGURE 2.17 – Courbes d'énergie potentielle pour l'état fondamental de H_2O calculées, en base aug-CC-pvDZ, au niveau MCSCF, pour des valeurs diverses de l'angle $H - O - H$. (a) $\angle(H - O - H) = 10 - 25^\circ$, (b) $\angle(H - O - H) = 130 - 175^\circ$, (c) $\angle(H - O - H) = 30 - 90^\circ$