

## Chapitre 2

# Modèles quasi-statiques en dynamique moléculaire

### 2.1 Aspect phénoménologique : Effet DDQ

Dans le régime quasi-statique, il est possible de contrôler la dynamique moléculaire en synchronisant le mouvement du paquet d'ondes la décrivant avec la variation temporelle du champ de force qui régit ce mouvement. Ce champ de force est le résultat de l'interaction entre le système moléculaire et un champ laser oscillant. Cette synchronisation peut être obtenue en variant, par exemple, la phase absolue d'un laser continu (Continuous Wave, CW), c.-à-d. non pulsé, strictement périodique dans le temps. Aux fins d'illustration des idées, dans cette section, on considérera que la composante électrique  $\vec{E}(t)$  d'un champ CW est décrite par

$$\vec{E}(t) = -\vec{\epsilon}E_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.1)$$

où  $\vec{E}(t)$  est le champ électrique,  $\vec{\epsilon}$  est la polarisation,  $E_0$  est l'intensité maximale du champ électrique,  $\omega$  est la fréquence du champ ( $T_L = \frac{2\pi}{\omega}$  est sa période) et  $\delta$  est la phase absolue en question.

Pour voir ce que peut représenter  $\delta$  dans un contexte expérimental, on peut imaginer une impulsion XUV (Extreme Ultra-Violet, Ultra-violet extrême) qui agit très rapidement, à l'échelle de l'attoseconde par exemple, pour ioniser une molécule comme  $H_2$ . Considérant cette ionisation bien plus rapide que les mouvements nucléaires, on peut la décrire comme une transition de Franck-Condon (de l'état fondamental de  $H_2$  à celui de  $H_2^+$ ).

La figure 2.1 décrit le champ électrique d'un laser CW avec  $E_0 = 0,0534$  u.a. (correspondant à une intensité de  $1 \times 10^{14} \frac{W}{cm^2}$ ), et de fréquence  $\omega = 943,3 \text{ cm}^{-1}$ , (longueur d'onde  $\lambda = 10,6 \mu$ ). Les oscillations du champ y sont montrées en fonction du temps relatif  $\tau = t - t_0$  où  $t_0 = -\delta/\omega$ . Deux instants d'ionisation possibles y sont indiqués sur cette échelle de temps relatif par des impulsions ultra-brèves représentés en bleu. Si l'on convient que l'ionisation marque toujours

le début de la dynamique dans le champ IR, (l'origine de l'échelle de  $t$  est le temps d'ionisation, donc  $0 = \tau_{XUV} + t_0$ ), alors chaque position de l'impulsion XUV correspond à une valeur de  $\delta$  :  $\delta = 0$  pour  $\tau_1 = 0$ ,  $\delta = \pi/2$  pour  $\tau_2 = T_L/4$ .

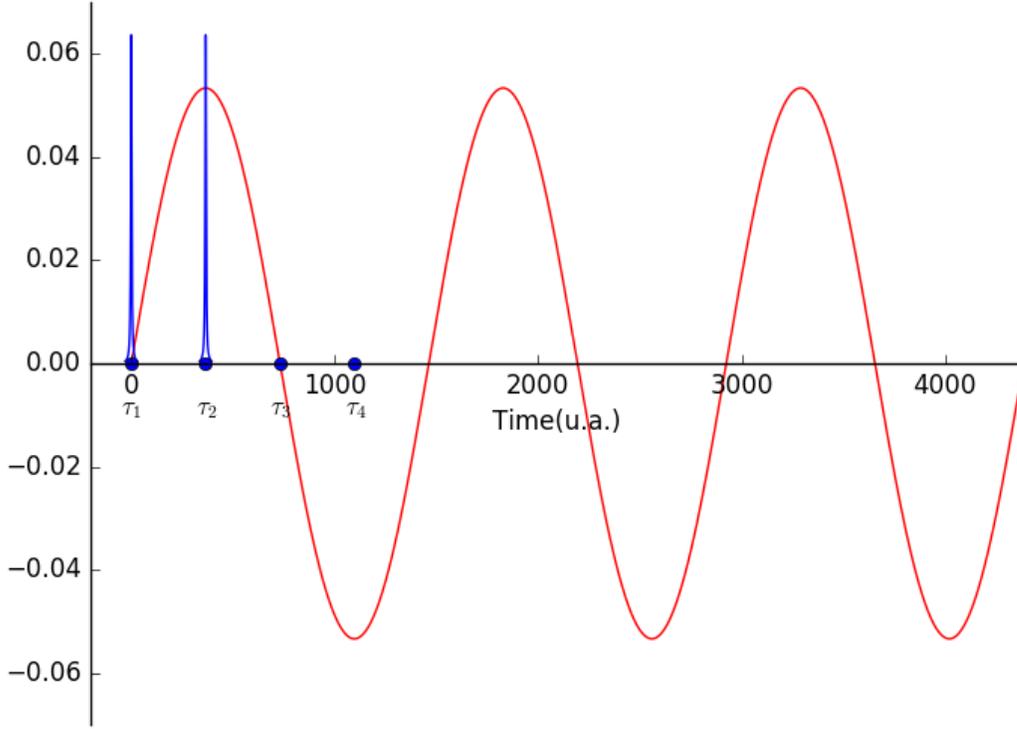


FIGURE 2.1 – Champ électrique (en rouge) décrivant un laser CW d'intensité maximale  $E_0 = 0,0534$  u.a., de fréquence  $\omega = 943,3 \text{ cm}^{-1}$ , tracé en fonction du temps pour  $\delta = 0$  dans eq.(2.1). Deux pulses XUV (en bleu) montrent deux temps d'ionisation possible ( $\tau_1$  et  $\tau_2$ ). Deux autres temps caractéristiques de la dynamique sont identifiés par  $\tau_3$  et  $\tau_4$ .

On a trouvé que si l'ion  $H_2^+$  est préparé initialement à un temps  $\tau_1$  (ou si la phase absolue du champ CW était  $\delta = 0$ ) ou  $\tau_3$  ( $\delta = \pi$ ) correspondant à un noeud du champ électrique, alors la dissociation est forte, tandis que si  $\tau_{XUV} = \tau_2$ , ( $\delta = \pi/2$ ) correspondant à un maximum du champ, la dissociation est empêchée dans une grande mesure. La figure 2.2, illustre cet effet, en montrant la probabilité que le système se trouve dans un état vibrationnel quelconque - c'est à dire qu'il reste non dissocié (lié) - en fonction du temps. Le tracé en bleu est pour  $\delta = \pi/2$ , celui en vert pour  $\delta = 0$

On peut facilement voir que cet effet de la phase absolue du laser continu<sup>1</sup> peut s'expliquer

1. À priori, sans se référer à la préparation de l'ion, c.à.d. en faisant abstraction du pulse XUV, c'est un effet étonnant, car la phase absolue ne jouait aucun rôle en spectroscopie traditionnelle, classique, dans le

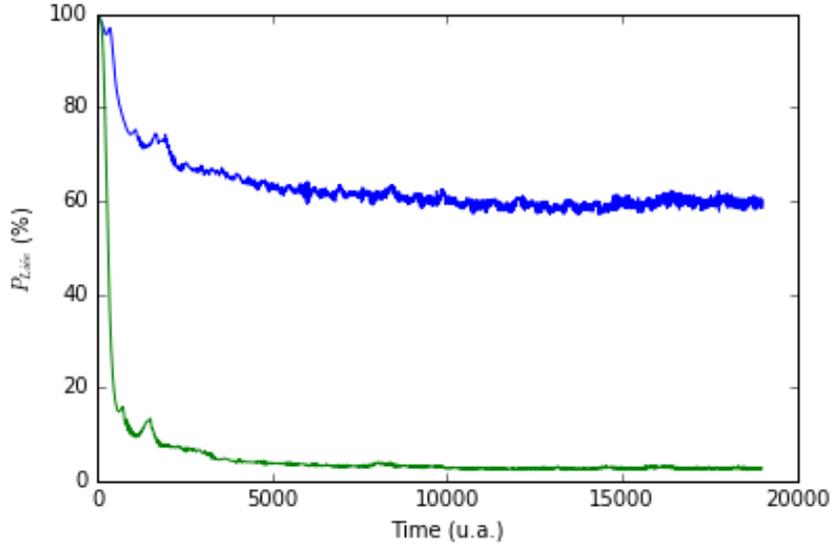


FIGURE 2.2 – Évolution temporelle de la probabilité que  $H_2^+$  reste dans un état vibrationnel lié sous l’action d’un champ laser CW à  $\omega = 943,3 \text{ cm}^{-1}$ , d’intensité  $I = 1 \times 10^{14} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ . Le tracé en bleu est pour  $\delta = \pi/2$ , correspondant à la préparation du système au temps  $\tau_2$  de la figure 2.1, celui en vert pour  $\delta = 0$ , correspondant à la préparation du système au temps  $\tau_1$ .

par la synchronisation entre le mouvement nucléaire et le mouvement des surfaces d’énergie potentielle déformées par le champ laser intense, tel qu’illustré à la figure 2.3, pour  $H_2^+$  dans un modèle à deux états électroniques. Cet effet est donc fondamentalement relié à l’image quasi-statique.

Lorsque la phase absolue du laser correspond à la préparation de l’ion en  $\tau_2$ , l’ionisation a lieu alors que l’intensité du champ est à son maximum. L’état initial et le potentiel à ce temps est présenté à la figure 2.4a. Le paquet d’ondes arrivera à une porte de sortie vers la dissociation au moment où le champ laser est nul tel qu’illustré à la figure 2.4b. La barrière à la dissociation qui s’y trouve (la porte de sortie) sera fermée, et une très grande partie du paquet d’ondes se retrouve piégée dans le puit d’énergie potentielle de l’état fondamental. Ensuite, pendant que cette barrière s’ouvre, la majeure partie du paquet d’onde retourne à de faibles distances internucléaires, rendant impossible la dissociation. Ce phénomène a été appelé arrêt dynamique de la dissociation (DDQ, pour *Dynamical Dissociation Quenching*)[34].

Lorsque la phase absolue du laser correspond à la préparation de l’ion en  $\tau_1$ , l’ionisation a lieu alors que l’intensité du champ est nulle, tel qu’illustré à la figure 2.4c. La dynamique amènera le paquet d’onde à la porte de sortie alors que l’intensité du laser est à son maximum, tel qu’illustré à la figure 2.4d, et une dissociation forte se produira.

On peut plus clairement voir la différence entre les deux cas, en complétant l’information

---

régime perturbatif

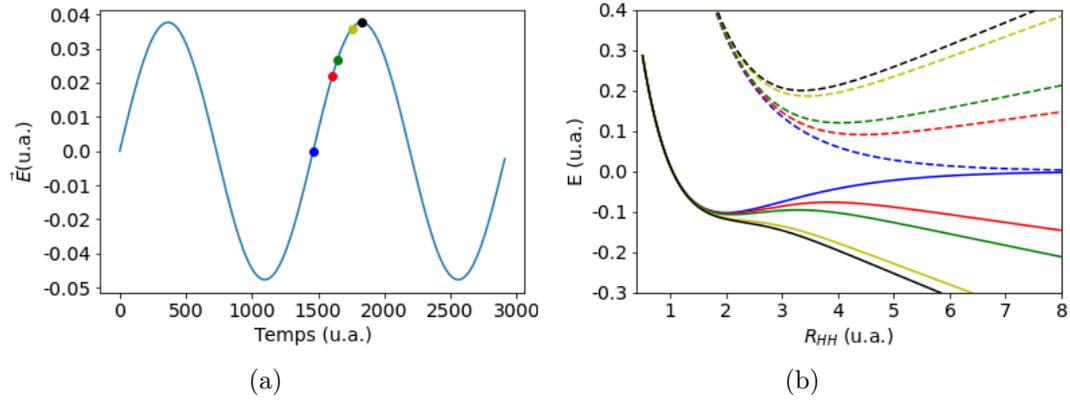


FIGURE 2.3 – Champ électrique pendant deux cycles optiques d’un laser CW de fréquence de  $943 \text{ cm}^{-1}$  et d’intensité de  $5 \times 10^{13} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  (a). La déformation de la courbe d’énergie potentielle de l’état  $\sigma_g$  de  $H_2^+$  au temps représentés par les cinq points de couleurs en (a) est présentée en trait continue avec la couleur correspondante en (b) et celle de l’état  $\sigma_u$  est présentée en trait pointillé.

véhiculée dans la figure 2.1 par celle portant sur l’évolution de la position moyenne du paquet d’ondes vibrationnelles, c.à d. de la l’elongation moyenne de la liaison  $H - H$  par rapport à sa longueur à l’équilibre,  $(R - R_{eq})$ . Ceci est montré à la figure 2.5, où l’on a superposé sur les oscillations du champ la trajectoire de  $\langle (R - R_{eq}) \rangle (t)$  calculée dans les deux cas précédents. La trajectoire en vert est celle pour le cas  $\delta = 0$  et dénote une situation clairement dissociative, tandis que celle en bleu, pour  $\delta = \pi/2$ , amène la molécule à une elongation plus grande qu’à l’équilibre, mais sans dépasser  $5 \text{ u.a.} \simeq 2,5 \text{ \AA}$ .

Plusieurs paramètres du laser peuvent contrôler ce phénomène. Il y a des paramètres du champ de force intrinsèque de la molécule, comme les paramètres de la géométrie d’équilibre, les fréquences de vibration, les anharmonicités, en d’autres termes, les surfaces d’énergie potentielle de la molécule neutre et/ou de son cation, si l’on pense à une généralisation de ce qui est dit ci-haut, pour l’ionisation dissociative de  $H_2$ , à une molécule polyatomique quelconque. Puis il y a des paramètres du champ laser : son intensité détermine le degré maximal de déformation de la surface d’énergie potentielle de la molécule, sa fréquence détermine d’abord dans lequel des deux régimes de dynamiques, multiphotonique ou quasi-statique, l’on sera, puis dans le cas quasi-statique, elle détermine la période des déformations pertinentes du champ de force moléculaire. On peut penser aussi à la phase du champ, phase absolue en correspondance avec le temps d’ionisation comme expliqué et illustré ci-haut, à des phases relatives entre différentes composantes du champ, dans le cas d’un champ non-monochromatique. Dans la mesure où la (ou les) fréquence(s) du champ le justifie, un champ IR par exemple, on doit s’adresser d’abord à un nombre de questions fondamentales : comment le champ de force (la (ou les) surface(s) d’énergie potentielle) moléculaire se déforme dans le champ? est-ce que cette déformation donne lieu à des barrières d’énergie potentielle? à quoi correspondrait le passage

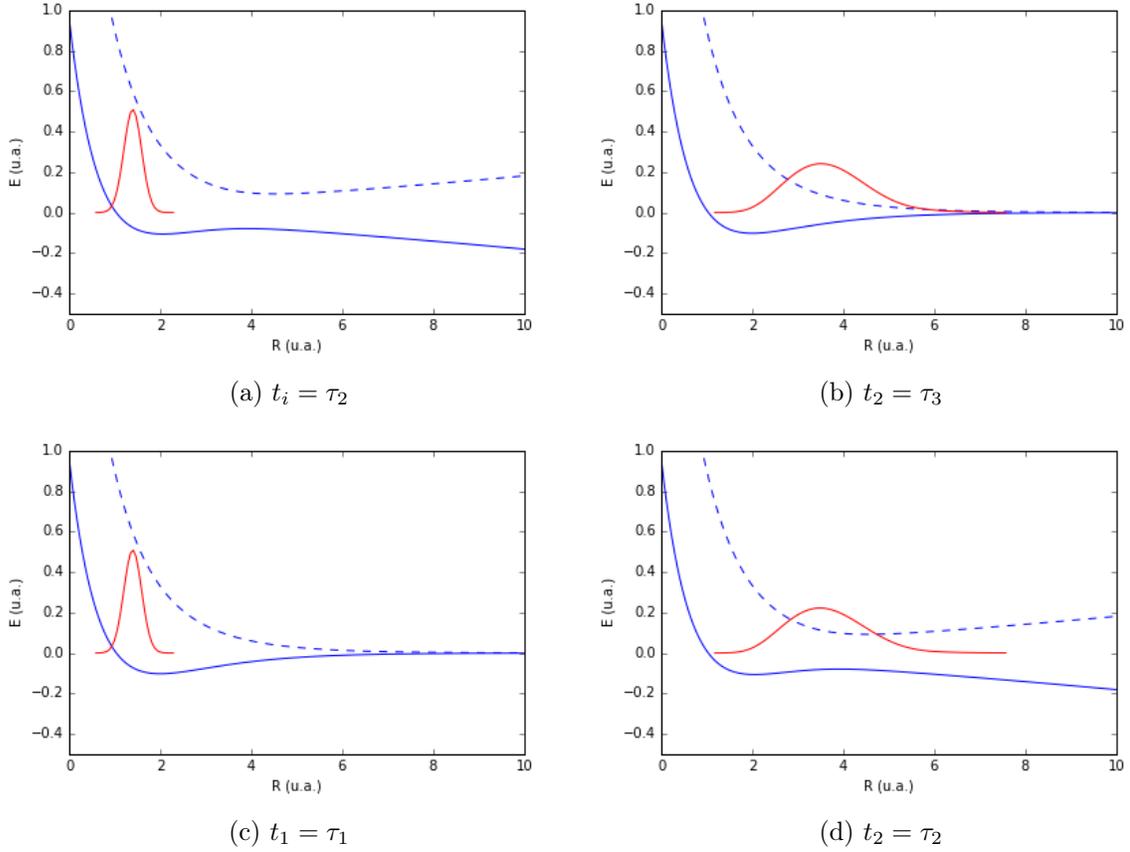


FIGURE 2.4 – Paquet d’ondes  $\chi_g(R, t)$  (en rouge) au temps initial  $t_i$ , (panneau de gauche) et final  $t_f = t_i + T_L/4$  (panneau de droite), positionné par rapport aux potentiels des états adiabatiques  $\sigma_-$  (courbe bleue en trait plein) et  $\sigma_+$  (courbe bleue en pointillé) à ces temps. Pour les panneaux en haut,  $t_i = \tau_2 \leftrightarrow \delta = \pi/2$ , tandis que  $t_i = \tau_1 \leftrightarrow \delta = 0$  aux panneaux du bas.

à travers une telle barrière? On peut finalement s’intéresser à la question du contrôle de ce passage, qui constituerait la généralisation de l’effet DDQ.

La section suivante porte sur ces questions préliminaires à l’étude de la généralisation de l’effet DDQ, examinant comment les déformations des surfaces d’énergie potentielle moléculaire d’une molécule polyatomique découlent de la déformation des orbitales moléculaires par le champ, déformations dépendantes du temps que l’on peut considérer comme définissant une structure moléculaire dynamique.

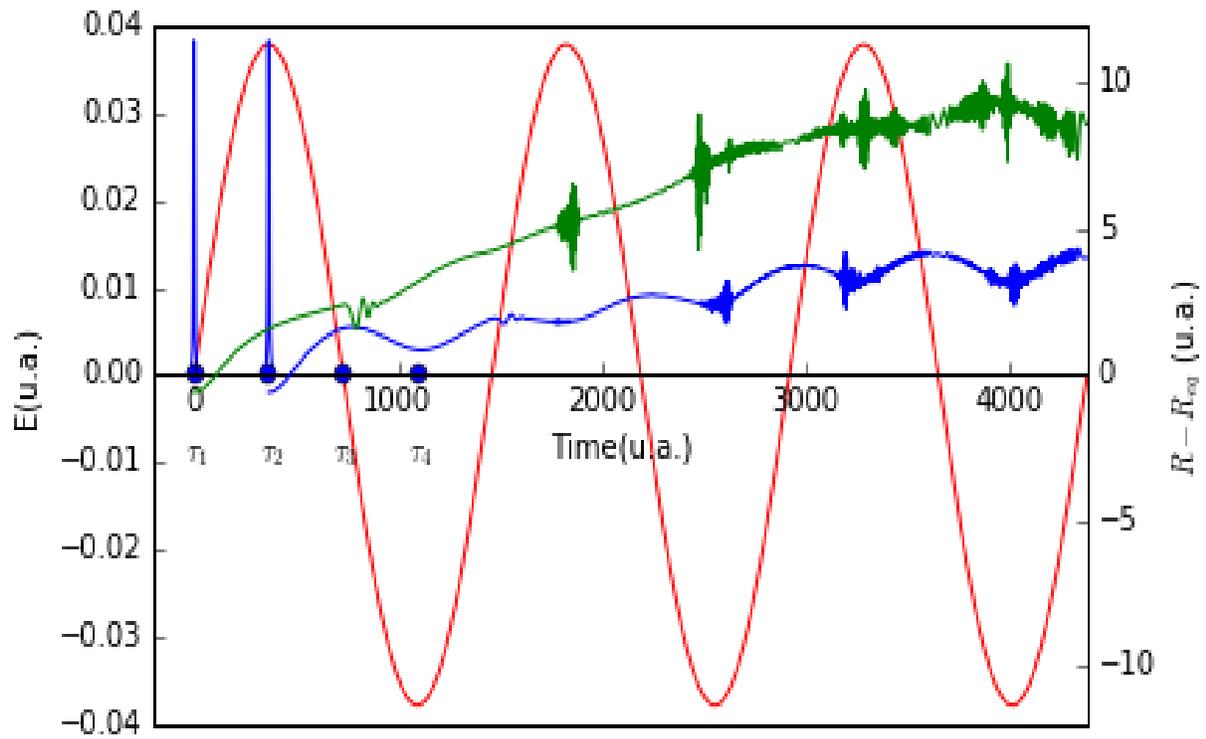


FIGURE 2.5 – Champ électrique (en rouge) tel que décrit à la figure 2.1 et valeur moyenne de la déformation de la distance internucléaire par rapport à celle d'équilibre ( $R - R_{eq}$ ).

## 2.2 Aspect théorique : Champ de force dépendant du temps

### 2.2.1 Considérations générales

La dynamique d'un système polyatomique en interaction avec un champ laser intense dans le régime quasi-statique est régie par le champ de force induit instantanément par le laser. Il s'agit de la généralisation des courbes d'énergie potentielle de la figure 2.3 pour  $H_2^+$ , en particulier de celle de l'état fondamental,  $\epsilon(R, t)$ , dont les fluctuations dans le temps sont essentielles au mécanisme DDQ. Rappelons que ces courbes d'énergie potentielle étaient obtenues en diagonalisant la matrice

$$\mathbb{V}(R, t) = \begin{bmatrix} \epsilon_g(R) & \mu_{gu}(R)\vec{E}(t) \\ \mu_{ug}(R)\vec{E}(t) & \epsilon_u(R) \end{bmatrix}$$

en chaque  $R$  et à chaque temps  $t$  donné. Cette matrice représente l'Hamiltonien électronique de  $H_2^+$  limité à la base des deux états  $\sigma_g$  et  $\sigma_u$  (les deux premières orbitales du cation), dits états de résonance de charge. Dans le cas d'une molécule générale à plusieurs électrons, on doit, de la même façon, diagonaliser l'Hamiltonien électronique instantané, tel que défini par l'interaction des électrons avec le champ, et calculer l'énergie électronique du système, du moins pour son état fondamental, à toutes les géométries nucléaires couvertes par la dynamique multidimensionnelle, et ce, à toutes les valeurs du champ laser nécessaires pour bien le représenter dans une discrétisation de la dimension temporelle. C'est donc le problème de décrire la structure électronique de la molécule dans le champ instantané, définie par l'équation aux valeurs propres

$$\hat{H}_{el}(\{\vec{R}_\alpha\}, t)\Psi_I^{el}(\{\vec{r}_i\}|\{\vec{R}_\alpha\}, t) = E_I(\{\vec{R}_\alpha\}, t)\Psi_I^{el}(\{\vec{r}_i\}|\{\vec{R}_\alpha\}, t) \quad (2.2)$$

paramétrée à la fois par le temps  $t$  et la géométrie moléculaire, représentée par les vecteurs de position  $\{\vec{R}_\alpha\}$  des noyaux, qu'il faut résoudre,  $E_I(\{\vec{R}_\alpha\}, t)$  étant le champ de forces dynamique recherché. L'Hamiltonien électronique dépendant du temps est

$$\hat{H}_{el}(\{\vec{R}_\alpha\}, t) = \hat{H}_{el}^0(\{\vec{R}_\alpha\}) + V_{int}^{EF}(\{\vec{r}_i\}, t) \quad (2.3)$$

où  $\hat{H}_{el}^0$  est l'Hamiltonien électronique sans champ, indépendant du temps. C'est la somme d'une partie monoélectronique, communément appelé Hamiltonien de coeur, et du potentiel  $V_{ee}$  décrivant la répulsion électronique ( $V_{ee} = \sum \sum_{i < j} |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-1}$ ) :

$$\hat{H}_{el}^0(\{\vec{R}_\alpha\}) = \sum_{i=1}^N \hat{h}_{el}^0(\{\vec{R}_\alpha\}, i) + V_{ee} \quad (2.4)$$

Dans l'approximation dipolaire, et en jauge dite «longueur»[1] ou «du champ électrique»[77], le terme d'interaction radiative est donné par

$$V_{int}^{EF}(\{\vec{r}_i\}, t) = -e \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}(t) \quad (2.5)$$

Notons que le champ électrique du laser est ici désigné  $\vec{F}$  plutôt que  $\vec{E}$ , comme  $E$  est réservé pour désigner une énergie (valeur propre d'un Hamiltonien).

Dans la résolution de ce problème, de la description des champs de forces dynamiques, on distingue, au niveau conceptuel et au niveau calculatoire, deux approches :

La première est de considérer directement la construction, soit comme un seul déterminant de Slater (au niveau SCF-HF), ou une combinaison de telles fonctions, (à des niveaux dits post-SCF), de la fonction d'onde à  $N$  électrons  $\Psi_I^{el}(\{\vec{r}_i\}|\{\vec{R}_\alpha\}, t)$  à partir d'orbitales moléculaires dépendantes du temps, définies par

$$\left[ \hat{h}^0(\{\vec{R}_\alpha\}, i) - e\vec{r}_i \cdot \vec{F}(t) \right] \phi_j(\vec{r}_i|\{\vec{R}_\alpha\}, t) = \epsilon_j(\{\vec{R}_\alpha\}, t) \phi_j(\vec{r}_i|\{\vec{R}_\alpha\}, t). \quad (2.6)$$

Ceci découle d'une réécriture de l'Hamiltonien électronique total  $\hat{H}_{el}(\{\vec{R}_\alpha\}, t)$  sous la forme équivalente :

$$\hat{H}_{el}(\{\vec{R}_\alpha\}, t) = \sum_{i=1}^N \left\{ \hat{h}_{el}^0(\{\vec{R}_\alpha\}, i) - e \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}(t) \right\} + V_{ee}. \quad (2.7)$$

Au niveau calculatoire, il s'agit d'inclure le champ électrique du laser comme un champ statique dans les calculs quanto-chimiques, ce qui est possible au sein de tout logiciel de calcul de structure électronique. Au niveau de chaque électron, inclure le champ comme un champ électrique statique a pour effet de déformer le potentiel d'attraction Coulombienne comme illustré à la figure 1.2 présentée dans l'introduction. Cette déformation implique celle des orbitales moléculaires, (OM), que l'on peut comprendre en faisant appel au principe gouvernant le développement, dit LCAO (pour *Linear Combination of Atomic Orbital*, CLOA en français), de celles-ci sur les orbitales atomiques (AO), en tenant compte du déplacement des puits de potentiel atomiques par l'interaction de l'électron avec le champ électrique. Ce schéma LCAO modifié par le champ sera revu à la section suivante.

Cette approche directe a donc le mérite d'être fort intuitive, car elle procède en parallèle avec cette image *LCAO* adaptée à une molécule forcée par un champ.

L'autre approche que l'on peut envisager pour décrire le champ de force dynamique consistera à considérer ce dernier comme le résultat de la diagonalisation du couplage radiatif entre les états stationnaires du système à  $N$  électrons (en l'absence du champ), c.à d. les états propres de l'Hamiltonien sans champ  $\hat{H}_{el}^0$  de eq.(2.4), supposés connus. Dans la version calculatoire de cette vision, on devrait effectuer des calculs quanto-chimiques d'un haut niveau, de préférence des calculs *post-SCF*, comme les calculs CI, MCSCF, utilisant une base étendue satisfaisante, pour la molécule *sans champ*, engendrant ainsi plusieurs états excités ainsi que l'état fondamental sur une grille spatiale multidimensionnelle suffisamment grande. On obtiendra alors les surfaces d'énergie potentielle ( $E_I(\{\vec{R}_\alpha\})$ ) pour les états calculés de la molécule sans champ, les orbitales moléculaires, la composition des états moléculaires, etc. L'inclusion subséquente

du champ introduira des couplages entre ces états, et on devra rediagonaliser la matrice Hamiltonienne une fois ces couplages inclus.

L'avantage de cette technique, tout à fait traditionnelle, est triple :

1. Les calculs quanto-chimiques nécessaires à chaque géométrie nucléaire n'ont à être conduits qu'une seule fois, soit à champ nul ;
2. le champ peut être inclut avec n'importe quelle orientation et polarisation relative à la molécule ;
3. le nombre d'états électroniques générés permet des calculs dynamiques sur plusieurs canaux (ou voies) dynamiques, c.à d. dépendant(es) paramétriquement du temps.

Par contre, cette méthode souffre du fait que les surfaces d'énergie potentielle ainsi générées ne sont pas analysables directement en terme de la modification des orbitales moléculaires par le champ. Aussi, dans la mesure où l'on s'intéresse à la synchronisation du mouvement de paquets d'ondes (multidimensionnelles) sur la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental dans le schéma quasi-statique, ou encore dans l'approximation d'évolution adiabatique[78], cette deuxième approche est moins efficace car elle demande le calcul d'états excités sans champ, calcul qui nécessite des méthodes de calcul quanto-chimiques de haut niveau.

## 2.2.2 Structure orbitale dynamique et schéma LCfAO

### Orbitales atomiques dans le champ quasi-statique

Le potentiel d'interaction radiative

$$V_{int}^{EF}(\{\vec{r}_i\}) = -e \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}(t) \quad (2.8)$$

étant un opérateur mono-électronique, il cause essentiellement un mélange des OM de la molécule sans champ,  $\{\varphi_k\}$  pour donner les orbitales instantanées  $\phi_k$ , solutions de eq.(2.12), i.e

$$\phi_m(\vec{r}, t) = \sum_k D_k^m(t) \varphi_k(\vec{r}). \quad (2.9)$$

Si, de plus, on exprime les OM  $\varphi_k$  sous forme de combinaisons d'OA  $\{\chi_j\}$ ,

$$\varphi_k(\vec{r}) = \sum_j c_{kj} \chi_j(\vec{r}), \quad (2.10)$$

alors on peut écrire

$$\phi_m(\vec{r}, t) = \sum_k D_k^m(t) \varphi_k(\vec{r}) = \sum_k \sum_j D_k^m(t) c_{kj} \chi_j(\vec{r}). \quad (2.11)$$

Ces OM induites par l'interaction radiative et qui suivent les oscillations du champ peuvent aussi être décomposées en une superposition du type LCAO, mais en termes d'orbitales atomiques  $\tilde{\chi}_j(\vec{r}, t)$ , (centrées en  $\vec{R}_{c[j]}$ ,  $c[j]$  désignant donc un noyau), qui ont déjà été conditionées par le champ, c.à d. qu'elles satisfont

$$\left[ \hat{h}_j^0(c[j]) - e\vec{r} \cdot \vec{F}(t) \right] \tilde{\chi}_j(\vec{r}, t) = \tilde{\epsilon}_j(t) \tilde{\chi}_j(\vec{r}, t), \quad (2.12)$$

ou encore :

$$\left[ \hat{h}_j^0(c[j]) - e(\vec{r} - \vec{R}_{c[j]}) \cdot \vec{F}(t) - e\vec{R}_{c[j]} \cdot \vec{F}(t) \right] \tilde{\chi}_j(\vec{r}, t) = \tilde{\epsilon}_j(t) \tilde{\chi}_j(\vec{r}, t). \quad (2.13)$$

On remplacera alors eq.(2.11) par

$$\phi_m(\vec{r}, t) = \sum_j \tilde{c}_{mj} \tilde{\chi}_j(\vec{r}, t), \quad (2.14)$$

avec coefficients LCAO  $\tilde{c}_{mj}$  directement dépendants du temps (comme paramètre). On appellera ce schéma LCAO employant des orbitales atomiques pré-conditionées par le champ, **schéma LCfAO** (fAO tient pour *field-induced Atomic Orbitals*)[41],[79].

Dans eqs.(2.12 ) et (2.13),  $\hat{h}_j^0(c[j])$  est l'Hamiltonien effectif (opérateur de Fock par exemple, ou un Hamiltonien mono-électronique avec un potentiel effectif représentant l'effet moyen de

la répulsion électronique), définissant les OA **sans champ**  $\chi_j(\vec{r})$  évoquées à eq.(2.6). Explicitement, on écrirait donc, en unités atomiques

$$\hat{h}_j^0(c[j]) = -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z_{c[j]}}{|\vec{r} - \vec{R}_{c[j]}|} + v_{eff}(\vec{r}) \quad (2.15)$$

Il est la forme limite de l'opérateur  $\hat{h}^0(\{\vec{R}_\alpha\}, \vec{r})$  apparaissant dans eq.(2.12) quand  $\vec{r}$  tend vers  $\vec{R}_{c[j]}$ , c. à d. quand l'électron se trouve dans un certain voisinage du noyau  $c[j]$ ,  $v_{eff}$  regroupant l'effet des noyaux plus distants et de la répulsion moyenne exercée par les autres électrons.

Avec le vecteur de position  $\vec{r}$  de l'électron (défini dans le référentiel du centre de masse) réécrite sous la forme exacte  $\vec{r} = (\vec{r} - \vec{R}_{c[j]}) + \vec{R}_{c[j]}$ , comme montrée dans eq.(2.13), l'effet du potentiel linéaire  $-e\vec{r} \cdot \vec{F}(t)$ , sur l'orbitale atomique  $\tilde{\chi}_j(\vec{r}, t)$  et son énergie  $\tilde{\epsilon}_j(t)$  est triple[41] :

1. En premier lieu, en déformant le potentiel de Coulomb  $-Z_{c[j]}/|\vec{r} - \vec{R}_{c[j]}|$  centré en  $\vec{R}_{c[j]}$ , il transforme l'OA, (état lié d'un électron), en une OA de résonance, qui est dominée par l'orbitale sans champ et une combinaison de fonctions (orbitales) du continuum électronique, dont la présence correspond à une amplitude d'ionisation par effet tunnel, (à travers la barrière d'énergie potentielle créée par l'ajout du potentiel linéaire).
2. Cette dilution de l'état monoélectronique dans le continuum confère un caractère complexe à la valeur propre  $\tilde{\epsilon}_j(t)$ , dont la partie imaginaire est reliée à la probabilité d'ionisation à partir de cette OA, tandis que la partie réelle diffère de l'énergie orbitale sans champ par un déplacement de Stark. Cet effet Stark est dû au second terme dans l'opérateur Hamiltonien dépendant du temps figurant au premier membre de eq.(2.13).
3. À ce déplacement de Stark intrinsèque à l'atome  $c[j]$ , s'ajoute l'effet du dernier terme dans cet Hamiltonien dépendant du temps de eq.(2.13). C'est un déplacement,  $\delta_j(t) = -e\vec{R}_{c[j]} \cdot \vec{F}(t)$ , de l'OA sur l'échelle d'énergie, qui dépend fortement de la géométrie où se trouve la molécule. Et c'est ce déplacement géométrique qui importe le plus dans l'analyse de ce qui se passe au niveau LCAO quand l'on inclut le champ.

## Schéma LCfAO

Les principes (règles) habituels du développement LCAO s'appliquent directement au développement de l'OM dépendante du temps  $\phi_m$  en termes des OA conditionées par le champ, les *fAO* que l'on vient de définir. Rappelons ici, telles qu'on les invoque habituellement en chimie,

les règles LCAO :

1. Le mélange de  $n$  orbitales atomiques donne  $n$  orbitales moléculaires.
2. Deux orbitales atomiques ne se combinent (ne se mélangent) de façon appréciable que si
  - a) elles se recouvrent bien

b) elles sont proches en énergie

Plus ces deux facteurs sont importants, mieux se ferait le mélange

3. l'interaction orbitalaire (des OA) est transitive.
4. Une OM formée par LCAO de 2 OA situées à des niveaux énergie différents est dominée par l'OA qui lui est le plus proche en énergie.
5. le nombre de noeuds, abstraction faite des noeuds déjà présents dans les OA de base, d'une OM augmente avec son énergie.
6. La symétrie du système peut éventuellement imposer certaines formes de combinaisons linéaires des orbitales atomiques; ces combinaisons linéaires sont dites adaptées à la symétrie.

Ce sont surtout la règle 4 et la règle 2(b) qui interviennent dans le passage de la base  $OA$  à la base  $fiAO$ , vu le déplacement géométrique  $\delta_j = -e\vec{R}_{c[j]}\cdot\vec{F}(t)$  induit par le champ instantané  $F(t)$  dans le positionnement en énergie de l'OA de base centrée sur le noyau  $c[j]$ , qui est l'effet dominant du champ.

Prenons le cas de  $H_2$  ou  $H_2^+$  dans un champ polarisé le long de l'axe internucléaire. Les deux orbitales atomiques  $1s_A, 1s_B$ , qui ont la même énergie,  $-1/2$  u.a., en l'absence du champ, deviennent  $\tilde{1}s_A(t), \tilde{1}s_B(t)$  avec énergies  $\tilde{\epsilon}_{A(B)} = -1/2 \pm RF(t)/2$ , ( $1s_A$  centrée en  $+R/2$  est déplacée par  $+RF(t)/2$ ,  $1s_B$  centrée en  $-R/2$  est déplacée par  $-RF(t)/2$ ). Ces nouvelles OA sont couplées ensemble par les éléments de matrice de  $\hat{H}(t)$

$$\tilde{H}_{AB}(t) = \langle \tilde{1}s_A(t) | \hat{H}(t) | \tilde{1}s_B(t) \rangle = H_{AB} + (-e)\tilde{z}_{AB}F(t)$$

$$\tilde{H}_{AA(BB)}(t) = \langle \tilde{1}s_{A(B)}(t) | \hat{H}(t) | \tilde{1}s_{A(B)}(t) \rangle = H_{AA} \pm \frac{(-e)RF(t)}{2}$$

où

$$\tilde{z}_{AB} = \langle \tilde{1}s_A(t) | z | \tilde{1}s_B(t) \rangle \simeq \langle 1s_A | z | 1s_B \rangle \simeq RS_{AB}.$$

$H_{AA}(R) \simeq -1/2$  u.a.,  $H_{AB}(R)$ , et  $S_{AB}(R)$  sont les intégrales dites de coeur, de Coulomb et de recouvrement que l'on connaît bien du traitement de la molécule sans champ à la géométrie désignée par  $R$ , respectivement. Rappelons ici l'expression des valeurs propres de  $\hat{H}^0$  dans ce traitement, associées aux OM  $\sigma_{g(u)} : \epsilon_{g(u)} = (H_{AA} \pm H_{AB})/(1 \pm S_{AB}) \simeq H_{AA} \pm H_{AB}$ .

Diagonalisant la matrice  $\tilde{H}(t)$ , on obtient, négligant des termes contenant  $S_{AB}$  explicitement :

$$\epsilon_{\pm}(t) = H_{AA} \pm \sqrt{H_{AB}^2 + \left(\frac{RF}{2}\right)^2} = \frac{\epsilon_g + \epsilon_u}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{[\epsilon_g - \epsilon_u]^2 + [RF(t)]^2}. \quad (2.16)$$

On obtient la même expression de ces valeurs propres de  $\hat{H}(t)$ , en la diagonalisant dans la base des OM sans champ  $\{\sigma_g, \sigma_u\}$ . Ce sont ces valeurs propres, vues comme fonctions de  $R$ , qui, sommées à l'énergie de répulsion des 2 noyaux  $+1/R$ , donnent les deux courbes d'énergie potentielle qui respirent dans le temps (ou avec l'intensité instantanée du champ) comme illustré

à la figure 2.3, et qui représentent le champ de force dynamique avec lequel le mouvement du paquet d'ondes nucléaire devrait être synchronisé pour obtenir l'effet DDQ.

On voit ici que, pour une intensité fixée ou un instant donné des oscillations du champ, l'abaissement à grand  $R$  de l'énergie de l'OM de plus basse énergie vient du déplacement  $(-R|F(t)|/2)$  de l'énergie de l'orbitale  $1s$  situé du même côté que la direction instantanée du vecteur champ électrique  $\vec{F}$ . (Car cette OM sera toujours dominée par l'OA qui est de plus basse énergie à ce temps là. ).

Le schéma LCAO est habituellement représenté par un diagramme dit de corrélation (OA  $\longleftrightarrow$  OM). On peut le faire aussi avec le schéma LCfiAO, bien entendu. On illustrera l'utilité de ce diagramme dans l'exemple qui suit sur le cas école de  $H_2O$ .