HAL
open science

Étude ab initio de molécules en phase gazeuse : double ionisation, spectroscopies en couches de valence et de cœur

Duflot Denis

To cite this version:

Duflot Denis. Étude ab initio de molécules en phase gazeuse : double ionisation, spectroscopies en couches de valence et de cœur. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2009. tel-00881130

HAL Id: tel-00881130

https://theses.hal.science/tel-00881130

Submitted on 7 Nov 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : H 658

Université Lille 1 Sciences et Technologies

Mémoire

pour obtenir

l'Habilitation à Diriger des Recherches

Présenté par

Denis DUFLOT

Étude *ab initio* de molécules en phase gazeuse : double ionisation, spectroscopies en couches de valence et de cœur

Soutenue publiquement le 11 juin 2009 devant le jury composé de :

Directeur :		
M. Jean-Pierre Flament,	**Directeur de recherche CNRS,**	**Université Lille 1**
Rapporteurs :		
M. Xavier Assfeld,	**Professeur,**	**Université Henri Poincaré (Nancy 1)**
M. Florent-Xavier Gadéa,	**Directeur de recherche CNRS,**	**Université Paul Sabatier (Toulouse 3)**
M. Jacques Liévin,	**Professeur,**	**Université Libre de Bruxelles**
Membres :		
M. Jean-François Paul,	**Professeur,**	**Université Lille 1**
M. Jacques Delwiche,	**Professeur émérite,**	**Université de Liège**

"To explain all nature is too difficult a task for any one man or even for any one age. 'Tis much better to do a little with certainty, and leave the rest for others that come after you, than to explain all things."

Isaac Newton

Remerciements

Je tiens à remercier chaleureusement l'ensemble des (nombreuses) personnes qui m'ont aidé et/ou accompagné dans la réalisation des travaux présentés ici, en particulier :

- Le Professeur Jean-Michel Robbe, qui m'a initié aux méthodes de la chimie quantique, ainsi que le Dr Jean-Pierre Flament, dont les connaissances en chimie et programmation ont joué un rôle essentiel dans l'obtention des résultats présentés ici.

- L'ensemble des membres, permanents et étudiants, de l'équipe « Physico-Chimie Moléculaire Théorique » du PhLAM, pour l'ambiance qui règne au sein de notre groupe.

- Les étudiants que j'ai encadrés : V. Antzoulatos, Dr N. Chabert, S. Zeggari, K. Sidhoum, et M. Zuhair.

- Last but not least, les collègues expérimentateurs, grands pourvoyeurs de nouvelles données à interpréter : J. Delwiche et M.-J. Hubin-Franskin, que je remercie pour leur accueil à Liège, ainsi que plus récemment les groupes de N. J. Mason et P. Limão-Vieira.

Enfin, merci aux membres du jury d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

SOMMAIRE

SOMMAIRE 7

INTRODUCTION GENERALE 13

STABILITE ET FRAGMENTATION DE MOLECULES DOUBLEMENT CHARGEES 17

1) Introduction 17

2) L'acétylène C_2H_2 19
a) Article 1 : *Ab initio* study of the acetylene and vinylidene dications fragmentation 20
b) Commentaires 20

3) Le chlorométhane CH_3Cl 21
a) Article 2 : Stability of the CH_3Cl dication 21
b) Article 3 : *Ab initio* study of the chloromethane dication fragmentation 22
c) Commentaires 22

4) Bilan 23

SPECTROSCOPIE EN COUCHES DE VALENCE 27

1) Introduction 27

2) Méthodes utilisées 27
a) Comparaison expérience-théorie 27
b) États électroniques excités 29
c) États électroniques ionisés 30
d) Structure vibrationnelle 30

3) Le chlorure de thiazyle NSCl 31
a) Article 4 : Thiazyl chloride: an experimental and theoretical study of the valence shell HeI photoelectron spectrum 31
b) Commentaires 31

4) L'acide acétique CH_3COOH 31
a) Article 5 : Acetic acid electronic state spectroscopy by high-resolution vacuum ultraviolet photo-absorption, electron impact, He(I) photoelectron spectroscopy and *ab initio* calculations 31
b) Commentaires 32

5) Le perfluorocyclobutane c-C_4F_8 et l'octafluorocyclopentène c-C_5F_8 32
a) Article 6 : Perfluorocyclobutane electronic state spectroscopy by high-resolution vacuum ultraviolet photoabsorption, electron impact, He I photoelectron spectroscopy, and *ab initio* calculations 32
b) Article 7 : Electronic state spectroscopy of c-C_5F_8 explored by photoabsorption, electron impact, photoelectron spectroscopies and *ab initio* calculations 33

c) Commentaires _____ 33

6) Le tétrahydrofurane OC_4H_8 _____ 35
a) Article 8 : Electronic states of neutral and ionized tetrahydrofuran studied by VUV spectroscopy and *ab initio* calculations _____ 35
b) Commentaires _____ 35

7) Bilan _____ 35

SPECTROSCOPIE EN COUCHES INTERNES _____ 41

1) Introduction _____ 41

2) La méthode ISEELS _____ 44

3) Le modèle du cœur équivalent _____ 46
a) Présentation _____ 47
b) Mise en œuvre _____ 50
c) Article 9 : Electronic excitation of gaseous pyrrole and pyrazole by inner-shell electron energy loss spectroscopy _____ 52
d) Article 10 : The core excitation of pyridine and pyridazine: An electron spectroscopy and *ab initio* study _____ 52
e) Article 11 : Re-analysis of the K-shell spectrum of benzene _____ 52
f) Commentaires _____ 52
g) Inconvénients du modèle du cœur équivalent _____ 54

4) Méthodes ab initio explicites _____ 54
a) Quelques exemples _____ 55
b) Méthodologie choisie _____ 56
c) Localisation *vs* délocalisation du trou de cœur _____ 59
d) Le calcul des intensités de transitions _____ 63
e) Le problème du choix de la base d'orbitales atomiques _____ 64

5) Applications _____ 65
a) Article 12 : Core shell excitation of 2-propenal (acrolein) at the O1s and C1s edges : An experimental and *ab initio* study _____ 65
b) Article 13 : Core shell excitation of furan at the O1s and C1s edges: An experimental and *ab initio* study _____ 65
c) Article 14 : *Ab initio* and experimental study of the K-shell spectra of 2,5-dihydrofuran 65
d) Article 15 : C1*s* and N1*s* core excitation of aniline: Experiment by electron impact and *ab initio* calculations _____ 65
e) Commentaires _____ 66

6) La prise en compte des vibrations et la géométrie des états excités de cœur _____ 67
a) Introduction _____ 67
b) Article 16 : *Ab initio* and experimental study of the K-shell spectra of *s*-triazine ___ 69
c) Article 17 : *Ab initio* study of core excited cyclopropane _____ 71
d) Article 18 : Electronic excitation of gaseous acetic acid studied by K-shell electron energy loss spectroscopy and *ab initio* calculations _____ 71
e) Commentaires _____ 71

7) Bilan et perspectives _____ **72**

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES _____ **77**

ACRONYMES _____ **79**

REFERENCES _____ **82**

Introduction générale

Introduction générale

Ce mémoire présente les travaux de recherche que j'ai effectués depuis 1995 au Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique, devenu en 1998 partie intégrante du Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, au sein de l'équipe actuellement dénommée " Physico-Chimie Moléculaire Théorique ". Ces travaux impliquent l'application des méthodes de la chimie quantique à l'étude des états électroniques excités de molécules en phase gazeuse. Ils peuvent être regroupés en trois grands thèmes, qui sont par ordre chronologique :

a) Structure et processus de fragmentation de molécules doublement ionisées (dications)

b) Spectroscopie en couches internes

c) Spectroscopie en couches de valence (UV et ionisation)

Le premier thème se situait dans le prolongement direct de ma thèse, tandis que le second a été initié lors de mon séjour post-doctoral au laboratoire de Spectroscopie d'Électrons Diffusés de l'université de Liège. Enfin, le troisième sujet a pris de l'importance depuis quelques années suite à des discussions avec divers groupes d'expérimentateurs. C'est d'ailleurs l'une des caractéristiques des articles présentés ici vu que la plupart d'entre eux présentent des études combinées expérimentales et théoriques. Le premier thème était supporté par la communauté européenne dans le cadre du programme SCIENCE. Pour ce qui est des deux derniers, ils entrent dans le cadre de programmes de type COST, sous l'égide de l'European Science Foundation : "RADAM" (Radiation Damage in Biomolecular Systems, 2004-2007) avait pour but d'étudier au niveau microscopique l'impact des rayonnements ionisants (α, β, γ, et X) sur la matière biologique, avec entre autres objectifs d'essayer de résoudre l'énigme de la nocivité des faibles doses. Deux autres programmes, en ont pris la suite, avec des thématiques légèrement différentes : "EIPAM" (Electron Induced Processing At the Molecular Level, 2004-2009) et "ECCL" (Electron Controlled Chemical Lithography, en cours de lancement).

Après quelques hésitations, j'ai choisi de présenter ces sujets dans un ordre légèrement différent. Ce manuscrit se compose en effet de trois chapitres. Le premier décrit les travaux sur les dications, qui impliquaient surtout des recherches de géométries d'équilibre, puis d'états de transitions menant vers les produits de fragmentation. De ce point de vue, les méthodes sont identiques à celles largement employées pour l'étude de la réactivité des molécules neutres. Le second chapitre porte quant à lui sur la spectroscopie en couche de valence (UV et visible). Dans ce cas, il s'agit essentiellement de calculer les états électroniques excités verticalement à la géométrie d'équilibre de l'état fondamental, en essayant de trouver quelle méthode *ab initio* est la plus appropriée à la taille du système. Les problèmes que cela peut poser se retrouvent aussi dans le chapitre trois, qui traite cette fois de spectroscopie par excitation d'un électron interne (couche K), avec les complications qui en découlent tant au niveau théorique qu'expérimental.

Ces trois chapitres présentent souvent des points communs entre eux, qui justifieraient un autre ordre de présentation. Ainsi le programme CIPSI utilisé dans le chapitre un joue un rôle vital dans le troisième alors qu'il n'apparaît pas dans le chapitre deux. D'un point de vue expérimental, l'utilisation du rayonnement synchrotron apparaît dans les trois chapitres, même si les spectres présentés dans le chapitre trois ont la plupart du temps été obtenus par une technique différente, la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons.

En ce qui concerne le contenu de ce mémoire, j'ai longtemps médité sur le texte officiel décrivant l'habilitation à diriger des recherches. Les exemples que j'ai pu consulter montrent une grande disparité non seulement en fonction de la thématique mais aussi de l'université, sans parler du fait que l'épaisseur recommandée du document semble augmenter au fil du temps. Finalement, et en l'absence d'instructions détaillées dans notre université, le présent texte reflète une vision personnelle : outre une présentation du contexte des articles publiés, d'un bilan et des perspectives de mon activité de recherche, mon objectif est que ce mémoire puisse servir de point de départ pour un étudiant de master, en particulier s'il n'est pas anglophone. C'est la raison pour laquelle j'ai inclus quelques rappels sur des notions plus ou moins bien connues, ainsi qu'une liste des principaux acronymes utilisés. Cela m'a amené, au cours de l'année écoulé, à lire ou relire un grand nombre d'articles et de chapitres de livres qui sont référencés ici. Même en se limitant aux molécules en phase gazeuse, la croissance exponentielle du nombre d'articles interdit d'être exhaustif, surtout pour les deux premiers chapitres. Le chapitre trois, qui constitue mon thème de recherche principal, est aussi le plus long car j'y ai détaillé la méthode de calcul que nous avons mise au point, Jean-Pierre Flament et moi, en raison de son caractère non-standard. Cette méthode est notamment comparée à d'autres utilisées dans la littérature. D'autres développements portent sur des points qui semblent souvent tenus pour acquis sans justification (pourquoi peut-on calculer des spectres obtenus par impact d'électrons comme s'il s'agissait de photoabsorption?) ou font l'objet de vifs débats depuis des décennies (l'excitation d'une orbitale 1s est-elle localisée ou délocalisée dans les molécules de hautes symétrie?).

Un autre aspect qui est discuté est de faire des comparaisons avec les travaux publiés *après* la publication de mes propres articles, en montrant les progrès accomplis tant au niveau expérimental que théorique. A plusieurs reprises aussi, il est arrivé que les auteurs d'articles récents n'avaient apparemment pas connaissance de nos travaux. Inversement, en deux occasions au moins, nous n'avons pas pu publier certains calculs car d'autres l'ont fait juste avant nous. Tout ceci justifie la présence d'un paragraphe "commentaires" après chaque article, lesquels sont regroupés en annexe à la fin du document. Comme je doute fort que qui que ce soit lise en détail l'ensemble des articles présentés ici, ces commentaires sont normalement censés être compréhensibles après avoir regardé les figures, les tableaux et/ou les conclusions des articles. A un autre niveau de lecture, on peut aussi se contenter des articles les plus marquants, à savoir 1 pour le premier chapitre, 5, 7 et 8 pour le second, 11, 12, 17 et 18 pour le troisième.

Enfin, pour terminer cette introduction, je voudrais mettre l'accent sur une singularité : du fait de ma formation initiale, de mon poste de maître de conférences en physique - sans compter la baisse régulière des effectifs, il existe une profonde dichotomie entre mon enseignement et ma recherche. Je n'ai ainsi jamais eu l'occasion d'enseigner mes domaines de prédilection (chimie quantique, spectroscopie ni même mécanique quantique), sauf sous forme de projet. Le large spectre des matières que j'enseigne (de l'électricité à la physique stellaire) m'oblige à garder une certaine culture générale plutôt que de rester focalisé sur un domaine très étroit. *A contrario*, mon ignorance quasi-totale en chimie générale a souvent été comblée par Jean-Pierre Flament, en particulier sur la dénomination des molécules. Cet aspect de mon profil explique la difficulté rencontrée pour recruter des étudiants de DEA : les étudiants de physique passent leur chemin lorsqu'ils voient le mot chimie même suivi de quantique, alors que les étudiants de chimie ne penseraient pas à regarder les sujets des laboratoires de physique. Ce n'est d'ailleurs pas un hasard si les trois étudiants en DEA que j'ai eus venaient de l'extérieur.

CHAPITRE UN

1

Stabilité et fragmentation de molécules doublement chargées

Stabilité et fragmentation de molécules doublement chargées

Collaborations extérieures :
- J. Delwiche, R. Thissen, Liège, Belgique
- J. H. D. Eland, Oxford, Royaume-Uni

1) Introduction

Les molécules doublement chargées (encore appelées dications) ont été observées dès 1921 par J. J. Thomson [1]. Elles sont aussi fréquemment observées dans les spectres de masse de nombreuses molécules à l'échelle de la microseconde [2]). D'un point de vue théorique, Pauling avait dès 1933 [3], établi la courbe caractéristique d'un dication diatomique AB^{++}, en étudiant le cas simple de He_2^{++} (Courbes calculées avec MOLPRO [4] ;voir aussi [5,6]) :

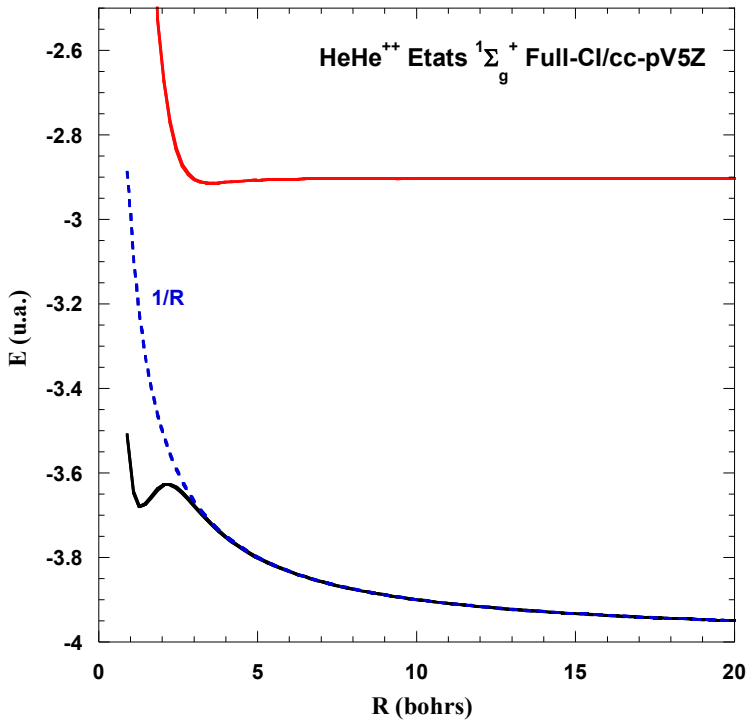


Figure 1.1. Courbes d'énergie potentielle de He_2^{++}

A grande distance, la courbe de potentiel se confond avec la répulsion coulombienne en 1/R entre les deux charges positives. A courte distance, les deux électrons créent une liaison covalente donnant lieu à un état lié de AB^{++}. Dans le cas de He_2^{++}, la distance d'équilibre de 1.33 bohrs est paradoxalement plus courte que celle de H_2.Ceci s'explique par le fait que l'énergie de liaison créée par les électrons libres est bien supérieure à la répulsion électrostatique. En utilisant une coordonnée adaptée, on peut d'ailleurs constater que la courbe de He_2^{++} est la somme de la courbe de H_2 et de la

courbe de répulsion [7]. Le raccourcissement de la longueur de liaison n'est d'ailleurs pas limité aux dications diatomiques. Ainsi, dans le 1,6-diazabicyclo[4.4.4]-tétradécane [8], la liaison N^+-N^+ vaut 1.532 Å contre 2.806 Å dans N-N, en dépit du fait que les charges positives sont localisées sur les atomes d'azote.

A une distance intermédiaire, la courbe de potentiel présente un point-selle caractéristique. L'énergie de ce point-selle détermine la durée de vie du dication, qui est donc métastable (dans la mesure où l'énergie des fragments $A^+ + B^+$ est inférieure à celle du dication [9]). Dans le cas de dications polyatomiques, cette durée de vie explique que la molécule ait le temps de changer de conformation avant que la répulsion coulombienne ne provoque la fragmentation ([10,11] et Article 1). La position du point-selle peut aussi être vue comme le croisement évité entre la courbe de potentiel de l'état se dissociant en $A^+ + B^+$ et de la dissociation en $A^{++} + B$ (par exemple), forcément moins stable, et attractive à cause d'une interaction charge-dipôle induite du type $-2\alpha/R^4$, α étant la polarisabilité de l'atome neutre B :

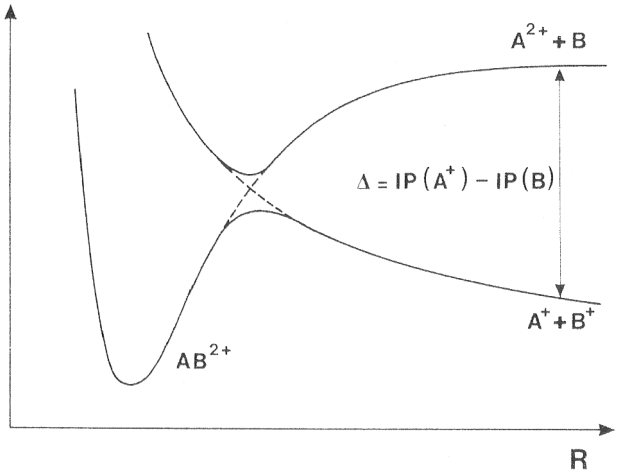


Figure 1.2. Courbes de potentiel d'un dication diatomique AB^{++} d'après [12]

La structure et la dynamique de ce type de molécules a fait l'objet d'un certain nombre d'articles de revue [13-17] couvrant les aspects à la fois théoriques et expérimentaux. Ce type d'étude a bénéficié à partir des années 1990 de la possibilité d'utiliser le rayonnement synchrotron. On peut noter que la double ionisation directe au moyen d'un seul photon est interdite pour une transition dipolaire électrique. La détection de dications est donc la signature expérimentale d'effets de corrélation électronique et illustre les limites de l'approximation mono-électronique. Expérimentalement, il existe deux méthodes distinctes pour réaliser la double ionisation d'un atome ou d'une molécule :

d) Dans la région de valence, l'énergie requise (pour des petits systèmes polyatomiques) se situé entre 25 et 40 eV. Une loi empirique [18,19] indique d'ailleurs que l'énergie de double ionisation vaut environ 2.8 fois la première énergie d'ionisation. Dans le cas de l'acétylène, la double ionisation constituait une fraction de l'absorption totale qui atteint 10% pour une énergie d'excitation de 65 eV ([10,11] et Article 1).

e) A partir de 100 eV, les dications peuvent être produits après excitation ou ionisation en couche interne (voir chapitre 3). Les couches internes possédant des énergies bien séparées, le processus est plus sélectif. Compte tenu de la durée de vie très brève de ces états, la molécule se désexcite par effet Auger qui produit là aussi un dication mais dans plusieurs états électroniques.

Les articles qui suivent constituent des exemples d'études de la stabilité et de la fragmentation de dications polyatomiques, en collaboration avec des expérimentateurs. Les méthodes de calcul utilisées comprenaient deux étapes :

- Optimisation de géométrie et calcul des fréquences harmoniques de vibration au niveau CASSCF

- Calcul de la corrélation dynamique grâce au programme CIPSI dans sa version à deux classes [20-22]

CIPSI est l'un des premiers programmes MP2 multiréférenciel. Vu que ce programme a été très largement utilisé pour les calculs présentés dans ce mémoire, rappelons-en les grandes lignes. La fonction d'onde d'ordre zéro est construite en diagonalisant l'hamiltonien sur un espace S contenant un nombre restreint de déterminants :

$$P_S H P_S \left|\Psi_m^{(0)}\right\rangle = E_m^{(MR)} \left|\Psi_m^{(0)}\right\rangle \text{ avec } P_S = \sum_{N \in S} \left|N\right\rangle\left\langle N\right|$$

Ce qui donne les fonctions d'onde d'ordre zéro pour un état m : $\left|\Psi_m^{(0)}\right\rangle = \sum_{N \in S} C_N^m \left|N\right\rangle$. Puis on calcule l'énergie de perturbation au second ordre en énergie :

$$E_m^{(2)} = \sum_{I \notin S} \frac{\left|\left\langle I \middle| V \middle| \Psi_m^{(0)} \right\rangle\right|^2}{E_m^0 - E_I^0}$$

Tous les calculs présenté ici ont utilisé la partition Møller-Plesset barycentrique de l'hamiltonien, ce qui signifie que les énergies E_m^0 et E_I^0 sont obtenues en utilisant l'opérateur de Fock comme hamiltonien d'ordre zéro. En pratique, la taille de l'espace S est augmentée itérativement, en incluant au fur et à mesure dans S les déterminants I de l'espace de perturbation qui ont le plus "d'influence", en particulier les quasi-dégénérescences qui se produisent lorsque $E_m^0 \approx E_I^0$. Quand on estime que l'espace S est convergé, le dernier calcul est effectué avec la version diagrammatique [21,22], plus rapide. C'est ce processus itératif, fastidieux, qui fait que CIPSI n'est maintenant plus compétitif par rapport aux techniques CASPT2 ou CASSCF/MRCI. En revanche, on peut l'utiliser pour faire une IC sur un groupe de déterminants choisi arbitrairement, une propriété qui est exploitée pour le calcul des spectres d'excitation de cœur décrits dans le chapitre trois.

2) L'acétylène C_2H_2

L'étude expérimentale de la fragmentation du dication acétylène fait partie du travail de thèse de R. Thissen [10,11], qui a aussi étudié les dications méthylamine $CH_3NH_2^{++}$ et chlorométhane CH_3Cl^{++}. La source de lumière était à l'époque le rayonnement synchrotron produit par l'anneau Super-ACO à Orsay. Les fragments chargés étaient ensuite analysés au moyen de techniques de coïncidence (PEPIPICO : Photo Electron PhotoIon PhotoIon Coincidence). Les mesures d'énergie cinétique des fragments ont été quant à elles effectuées à Oxford par J.H.D. Eland.

a) Article 1 : *Ab initio* study of the acetylene and vinylidene dications fragmentation (http://dx.doi.org/10.1063/1.466654)

b) Commentaires

Dans les premières années qui ont suivi la publication de l'article précédent, il ne semble pas que le dication acétylène ait beaucoup attiré l'attention, à l'exception de l'observation de la structure vibrationnelle des états $^1\Delta_g$ et $^1\Sigma_g^+$ [23]. Tout changea en 2003 avec la publication par Osipov *et al.* [24,25] d'une mesure de la durée du réarrangement du dication acétylène-vinylidène (estimée à 60 fs), après ionisation en couche interne de l'acétylène neutre (voir chapitre 3). Depuis, plusieurs publications récentes (théoriques et expérimentales) ont été à nouveau consacrées à $C_2H_2^{++}$:

- Li et Schlegel [26] ont étudié la dynamique de fragmentation de $C_2H_2^{++}$ en recourant aux trajectoires classiques sur la surface de l'état fondamental $^3\Sigma_g^-$ calculée " on the fly " au niveau B3LYP/6-31G* pour les trois principaux processus à deux corps. Bien que 11 à 14 % des trajectoires produisaient le dication vinylidène, la fragmentation de ce dernier n'apparaissait pas, faute d'une énergie suffisante.

- Sans apparemment connaître l'existence de l'article précédent, Zyubina *et al.* [27,28] ont refait l'étude de $C_2H_2^{++}$ en utilisant diverses méthodes : B3LYP/cc-pVQZ, QCISD/cc-pVTZ, CASSCF(8,8)/6-311++G**, CASSCF(8,10)/cc-pVQZ et CASSCF(8,11)/6-311++G**. On peut s'interroger sur la nature (non précisée) de la 11ème orbitale utilisée dans le calcul CASSCF(8,11) car *a priori* l'espace actif de valence de C_2H_2 compte 10 OM (3σ, 2π, 3σ*, 2π*). De même, l'utilisation de fonctions diffuses " ++ " est probablement superflue dans le cas des dications, le nuage électronique étant plus contracté que dans la molécule neutre. Ces auteurs ont calculé les voies de dissociation de l'état triplet en plus du singulet au niveau MRCI(8,10)/cc-pVQZ//B3LYP/cc-pVQZ. Ils ont comparé leurs résultats avec les nôtres mais certaines de leurs remarques semblent difficiles à comprendre : à plusieurs reprises, ils laissent entendre que le seuil d'excitation verticale obtenu avec CIPSI (32.0 eV), plus bas que la valeur expérimentale (32.7 eV), influe sur les barrières d'activation des fragments, ce qui est inexact. De même, contrairement à ce qui est dit, nous avons bien calculé l'état de transition plié de la fragmentation en CH^+ + CH^+ (pour le singulet). Une autre différence est qu'apparemment, la dissociation en C_2H^+ + H^+ du singulet se fait de manière non-linéaire et aboutit à un C_2H^+ plié, ce qui est curieux vu que ce dernier est linéaire. Enfin, les pourcentages des fragments ont été calculés par une méthode RRKM et les résultats sont en accord qualitatif avec les mesures de Thissen *et al.* [10].

- En utilisant des méthodes de calcul poussées (CASSCF-MRCI/cc-pVQZ) et notamment en optimisant les géométries des premiers états linéaires au niveau MRCI, Kinugawa *et al.* [29] ont calculé leur structure vibrationnelle (y compris pour $C_2D_2^{++}$) et déterminé les énergies adiabatiques de double ionisation. Très récemment, l'effet Renner-Teller a été pris en compte pour le calcul de la structure vibronique de l'état fondamental [30].

- Palaudoux *et al.* [31] ont calculé (cc-pV5Z/RCCSD(T)) un nouvel état de transition, de géométrie " papillon " ou dipontée, qui est impliqué dans la dissociation $C_2H_2^{++} \rightarrow C_2 + H^+ + H^+$. Cette prédiction vient d'être confirmée expérimentalement [32]. Notons que,

cette structure, surtout connue pour être la géométrie d'équilibre de Si_2H_2 [33-35], avait déjà été calculée pour l'acétylène neutre par Halvick *et al.* [36] lors d'une analyse de la topologie de la surface d'énergie potentielle : à l'époque, au niveau MP4/6-31G**, un minimum de la surface d'énergie potentielle de forme pontée (angle de 90°, symétrie C_{2v}) avait été trouvé à 79 kcal.mol^{-1}, soit 3.4 eV au dessus de l'état fondamental de l'acétylène. L'état de transition C_2 connectant ces deux minima se trouvait à peine plus haut (80.58 kcal.mol^{-1}). Depuis, la surface d'énergie potentielle de C_2H_2 et $C_2H_2^+$ a été étudiée avec des méthodes de plus en plus poussées (cf. [37] et références citées). En particulier, il a été montré que pour ces deux molécules, l'isomérisation de l'acétylène en vinylidène passe par un minimum très peu prononcé, d'où l'existence de deux états de transition. Il est fort possible que la surface de potentiel de l'isomérisation du dication présente les mêmes propriétés.

- Osipov *et al.* [38] et Flammini *et al.* [39] ont continué l'étude expérimentale des processus de fragmentation du dication produit par cascade Auger après ionisation de cœur. S'appuyant sur le fait que l'effet Auger peuple faiblement les états triplets [40], Osipov *et al.* [38] limitent leur discussion aux singulets, contrairement à Flammini *et al.* [39] et Zyubina *et al.* [27,28]. La quantité mesurée de CH_2^+ est maximum vers 34 eV, en bon accord avec nos calculs à 32.19 eV. Notons aussi que l'asymétrie de la distribution angulaire des électrons Auger conduit Osipov *et al.* [38] à conclure à une signature expérimentale de la localisation dynamique du trou de cœur (voir discussion section 4.c du chapitre 3). Adashi *et al.* [41] arrivent aux mêmes conclusions.

- Enfin, signalons que très récemment, Hishiakawa *et al.* [42] ont étudié la dynamique de fragmentation du dication acétylène ionisé une troisième fois sous l'influence d'un champ laser très intense.

3) *Le chlorométhane CH_3Cl*

Dès 1986, Yates *et al.* [43] avaient montré au niveau Hartree-Fock que les dications du type CH_3X^{++} (X = F, Cl, SH, OH, PH_2, NH_2) étaient plus stables sous la forme CH_2XH^{++} (ylidions). Toutefois, il était possible que l'inclusion des effets de corrélation modifie l'ordre des isomères. Dans sa thèse [11], Thissen avait aussi fait l'étude des processus de fragmentation du dication méthylamine. Le résultat le plus marquant était l'apparition du fragment H_3^+ en proportion non négligeable. L'utilisation de molécules deutérées prouvait que cet ion provenait des atomes H/D liés au carbone, un effet déjà observé par Eland dans le cas de CH_3OH [44].

Vu le succès de l'étude *ab initio* de $C_2H_2^{++}$, l'étape suivante consistait à étudier des composés de plus grande taille, en commençant par le cas le plus simple : le chlorométhane, pour lequel Thissen avait aussi fait des mesures (non publiées). La taille du système permettait d'utiliser toujours les techniques CASSCF afin d'améliorer les résultats de Yates *et al.* Dans un second article, les processus de fragmentations étaient étudiés plus en détail et comparés aux résultats de Thissen (PEPICO) et à ceux de Rühl *et al.* [45] obtenus par PEPIPICO.

a) Article 2 : Stability of the CH_3Cl dication (http://dx.doi.org/10.1063/1.469841)

b) Article 3 : *Ab initio* study of the chloromethane dication fragmentation (http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1176(97)00123-7)

c) Commentaires

Le spectre d'excitation verticale de CH_3Cl^{++} a été remesuré par Double Transfert de Charge (DCT) et recalculé par la méthode ADC(2) en 1999 par Grant *et al.* [46]. Les auteurs n'ont pas fait la comparaison avec nos propres calculs. On peut noter que les énergies calculées étant trop basses, ils ont dû appliquer une correction de +1.2 eV pour faire coïncider les valeurs théoriques avec les mesures. Nos propres valeurs sont plus proches des mesures, mais toujours trop basses en particulier pour les triplets :

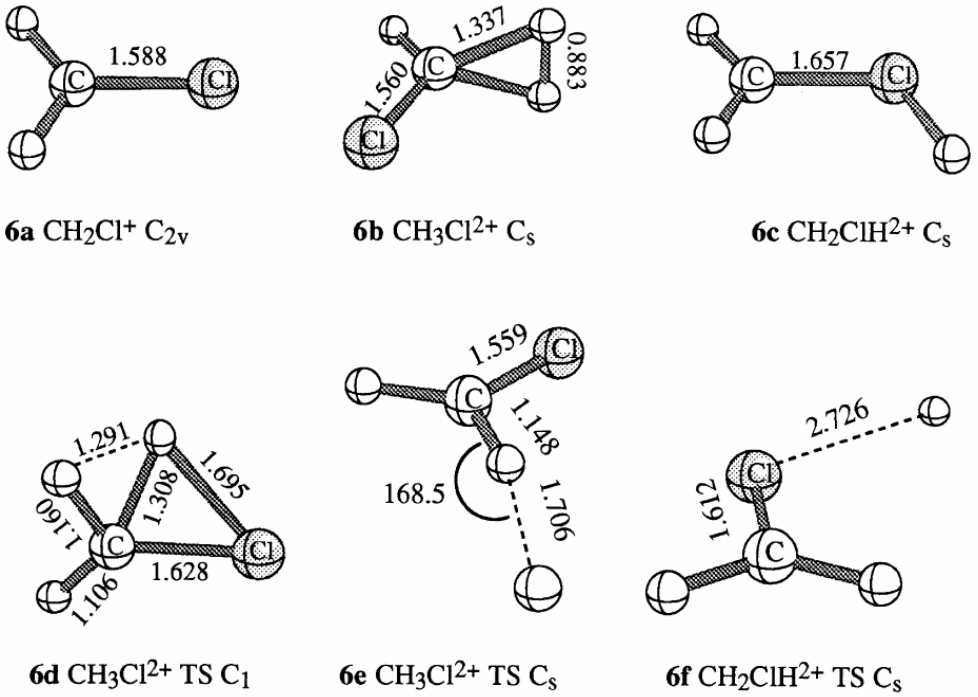
	CIPSI	ADC(2)	DCT(Singulets)	DCT(Triplets)
$^3A_2$	30.69	29.81		31.5 ± 0.2
^1E	31.64	30.76	32.3 ± 0.2	
$^1A_1$	32.15	31.32	″	
$^1A_2$	33.17	32.60	33.6 ± 0.3	
^3E	33.32	32.73		34.1 ± 0.2
$^3A_1$	33.40	32.82		″
^3E	33.47	32.89		″
$^3A_2$	34.17	33.67		35.5 ± 0.3
^1E	34.69	34.02	35.4 ± 0.3	
^1E	35.27	34.78	″	
$^1A_1$	36.17	35.65	36.5 ± 0.3	

Ce problème semble récurrent dans les calculs sur les dications et peut peut-être s'expliquer par un traitement déséquilibré des effets de corrélation entre les molécules neutres et doublement chargées : enlever deux électrons détruit de nombreuses paires et modifie profondément la corrélation électronique par rapport à l'état fondamental. D'ailleurs, les écarts relatifs entre les différents états sont bien reproduits. Il est aussi possible que l'erreur soit due à l'absence de prise en compte de l'énergie de point-zéro vibrationnelle.

La conclusion de l'article 3 indiquait qu'il serait très difficile d'étudier théoriquement les processus de fragmentation des autres membres de la famille CH_3X^{++}, parce que les méthodes du type CASSCF apparaissaient trop coûteuses. Des calculs sur la stabilité de la méthylamine avaient été commencés [47] au niveau MP2 et B3LYP dans le cadre du stage de V. Antzoulatos, étudiant en deuxième année du magistère de chimie physique à Orsay. Mais en 1999, le groupe de Olah a publié un article [48] utilisant ces mêmes méthodes (ainsi que G2) appliquées aux composés CH_3X^{++} initialement étudiés par Yates [43]. Dans le cas du chlorométhane, les auteurs se sont limités à l'abstraction d'un atome d'hydrogène (figure 1.3 page suivante).

Les structures obtenues sont très proches des nôtres si l'on excepte la **6e** que nous n'avions pas trouvée. Elle est calculée 19.9 kcal.mol^{-1} (0.86 eV) au-dessus de 6b, ce qui rend le mécanisme compatible avec le seuil d'apparition de la paire CH_2Cl^{++}/H^+ trouvé à 31.0 ± 0.5 eV.

En ce qui concerne la production de H_3^+, comme indiqué dans l'article 3, nous n'avions pas trouvé de chemin menant à la production de ce fragment. Récemment, l'étude de la production de ce fragment a été poursuivie dans CH_3OH^{++} [49-52], l'emploi d'espèces deutérées confirmant qu'il provient du groupement méthyle comme dans le cas de la méthylamine. De *et al.* [51] l'ont confirmé théoriquement (au niveau UHF/6-311G(2d,1f)) en calculant une surface de potentiel à deux dimensions [R(C-H_3, R(H-H)]. *A priori*, rien n'empêcherait de reprendre les calculs au niveau CASSCF/MRCI ou CASPT2 comme nous l'avons fait pour le chlorométhane.



6a CH_2Cl^+ C_{2v} **6b** CH_3Cl^{2+} C_s **6c** CH_2ClH^{2+} C_s

6d CH_3Cl^{2+} TS C_1 **6e** CH_3Cl^{2+} TS C_s **6f** CH_2ClH^{2+} TS C_s

Figure 1.3. Abstraction de H de CH_3Cl^{++} d'après [48].

4) Bilan

Les calculs sur les molécules doublement chargées se sont progressivement arrêtés à partir de 1997. L'une des raisons est que j'ai consacré pratiquement tout mon temps en 1995/1996 à l'enseignement, avec en particulier le montage *ex nihilo* de nouveaux travaux pratiques. Ensuite, après le départ pour le Japon de R. Thissen — qui n'a d'ailleurs jamais publié ses mesures sur CH_3Cl^{++} et $CH_3NH_2^{++}$, les collègues de Liège se sont focalisés sur d'autres sujets, impliquant par exemple la spectroscopie par perte d'énergie d'électrons (chapitres deux et trois). L'étude de ce type de systèmes se poursuit bien évidemment [9,53], tant au niveau expérimental [54-59] qu'au niveau théorique: pour les petits systèmes, triatomiques en particulier, Hochlaf utilise les méthodes CASSCF/MRCI [30,31,60-69]. Pour des molécules plus grandes, on utilise la DFT, notamment dans le groupe de Olah [70-72].

CHAPITRE DEUX

2

Spectroscopie en couches de valence

Spectroscopie en couches de valence

Collaborations extérieures :
- J. Delwiche, M.-J. Hubin-Franskin, Liège, Belgique
- A. Giuliani, SOLEIL (Saint-Aubin), France
- S. V. Hoffmann, Åhrus, Danemark
- P. Limão-Vieira, Lisbonne, Portugal
- N. J. Mason, Milton Keynes, Royaume-Uni
- B. P. Marinkovic, Belgrade, Serbie

1) Introduction

Les articles présentés ci-dessous concernent la spectroscopie électronique de valence (excitation et/ou ionisation) de molécules dans différents contextes (atmosphérique et biologique). Il s'agissait initialement de calculs ponctuels effectués à la demande des expérimentateurs (Articles 5 et 6). Depuis 2006, cette collaboration s'est étendue à plusieurs groupes expérimentaux européens (Belgique, Danemark, Grande-Bretagne, Portugal et Serbie) dans le cadre des programmes européens COST "RADAM", "EIPAM" et plus récemment "ECCL". Les calculs *ab initio* sont en effet l'un des nombreux outils utilisés conjointement à plusieurs techniques expérimentales :

- Spectroscopie VUV à haute résolution grâce au rayonnement synchrotron (anneau ASTRID, ligne ISA, Åhrus, Danemark, opérationnel depuis 1990) [73].

- Spectroscopie HREELS (High Resolution Energy Loss Spectroscopy), brièvement décrite dans le chapitre 3, à Liège [74] ou plus récemment à Belgrade [75].

- Spectroscopie de photoélectrons, utilisant la raie HeI à 21.22 eV à Liège [76].

2) Méthodes utilisées

a) Comparaison expérience-théorie

Du point de vue théorique, le calcul du spectre électronique de molécules même de petite taille reste une tâche délicate. Une classe de molécules particulièrement étudiée de ce point de vue est constituée de systèmes cycliques aromatiques ou non (benzène, furane, pyrrole, thiophène, pyridine, pyrimidine …). Leur symétrie élevée permet d'utiliser les méthodes les plus coûteuses, i.e. multiconfigurationelles [77,78]. Toutefois, le succès obtenu est des plus variables, comme l'illustre le tableau de la page suivante, qui concerne le cas typique de la pyridine (remarquons que ce tableau est une version abrégée de celui donné par Cai *et al.* [79].

On remarque en effet qu'en fonction de la méthode et/ou de la base employées, les énergies calculées peuvent varier de plusieurs dixièmes d'eV, parfois plus (voir aussi [80]). Qui plus est, la comparaison entre théorie et expérience est souvent difficile, pour des raisons variées :

méthode	base	$^1B_1$ S_1 $n\rightarrow\pi^*$	$^1A_2$ S_3 $n\rightarrow\pi^*$	$^1B_2$ S_2 $\pi\rightarrow\pi^*$	$^3A_1$ $\pi\rightarrow\pi^*$	2^3A_1 $\pi\rightarrow\pi^*$	$^3B_1$ $n\rightarrow\pi^*$	$^3A_2$ $n\rightarrow\pi^*$	$^3B_2$ $\pi\rightarrow\pi^*$
CCSD(T)	aug-cc-pVDZ				4.44		4.54		4.85
CCSD	cc-pVDZ				4.32	4.65	4.49	5.55	4.98
CCSD	aug-cc-pVDZ				4.29		4.45		4.80
EOM-CCSD	cc-pVDZ	5.29	5.69	5.29	4.06	5.12	4.63	5.62	4.90
EOM-CCSD	aug-cc-pVDZ	5.19		5.19	4.04		4.58		4.76
CASSCF(8,11)	cc-pVDZ	5.68	6.37	5.20	4.08	5.25	5.09	6.36	5.06
CASPT2	cc-pVDZ	5.00	5.25	4.89	4.10	4.77	4.37	5.22	4.61
CASPT2	aug-cc-pVDZ	4.93		4.88	4.06		4.31		4.52
TD-B3LYP	cc-pVDZ	4.83	5.09	5.58	3.90	4.89	4.06	4.94	4.57
TD-BLYP	cc-pVDZ	4.39	4.44	5.29	4.07	4.74	3.72	4.32	4.41
SAC-CI	DZ+d+p	5.24	5.69	5.44	4.34	5.32	4.49	5.69	5.09
MRCI	DZ+d	4.50	5.36	4.76	3.95	4.93	3.87	5.43	4.98
CASPT2	ANO	4.91	5.17	4.84	4.05	4.73	4.41	5.10	4.56
STEOM-CCSD	Sadlej	4.91	5.31	4.82	3.73	4.90	4.32	5.31	4.68
Exp.		4.74	5.43?	4.99	4.1?	4.84?		5.43?	4.84?
Exp. + ZPE		4.90	5.52	5.13	4.3	4.93		5.52	4.89

- En général, les énergies de transition expérimentales sont mesurées en cherchant le maximum d'intensité de la bande, tandis que les valeurs calculées correspondent à une transition dite verticale qui ne tient pas compte de l'énergie vibrationnelle de point zéro (ZPE). Il en résulte inévitablement des erreurs sur les énergies de transitions. Si l'on fait un calcul de structure vibrationnelle, il est possible d'obtenir le maximum de la structure vibrationnelle calculée, ainsi que de déterminer la position de la transition vibrationnelle 0-0 (valeur dite adiabatique). Cette dernière est par contre difficile à déterminer expérimentalement, vu qu'elle correspond à une bande vibrationnelle de faible intensité, sans compter la possible présence de bandes chaudes (cf. Article 4).

- Bien souvent, les calculs se contentent de l'énergie de transition. Les choses s'améliorent si l'on évalue les intensités des transitions en calculant les forces d'oscillateurs, qui s'expriment dans l'approximation dipolaire électrique par :

$$f = \frac{2m_e}{3\hbar e^2}\Delta E\left|\left\langle \Psi_{exc}\left|\vec{\mu}\right|\Psi_{fond}\right\rangle\right|^2$$

Où ΔE et $\vec{\mu}$ sont respectivement l'énergie et le moment dipolaire de la transition. Ceci permet de construire un spectre théorique " bâtons ". En principe, les f calculées devraient être comparées à la surface de la raie expérimentale observée [81,82] :

$$f = \frac{2m_e}{\pi\hbar e^2}\frac{\varepsilon_0 c}{N_A}\Delta E\int\frac{\varepsilon(\Delta E)d\Delta E}{\Delta E}$$

Où $\varepsilon(\Delta E)$ est le coefficient d'extinction molaire. Mais la plupart du temps, les calculs prouvent que la bande observée contient une ou plusieurs transitions d'énergies voisines, certaines d'entre elles pouvant toutefois se révéler peu intenses.

- Idéalement, il faudrait aussi évaluer la largeur de chaque raie, autrement dit sa durée de vie. Ce paramètre étant difficile à obtenir (voir toutefois Article 4 où l'on utilise le principe de réflexion [83]), en général on se contente de représenter les transitions calculées par des raies (gaussiennes par exemple) de largeur fixe tirée de la résolution expérimentale.

b) États électroniques excités

Les techniques *ab initio* utilisées dans les articles présentés ci-dessous dépendent de la taille de la molécule étudiée, tant au niveau du nombre d'atomes que du nombre d'électrons à corréler :

- Dans le cas du chlorure de thiazyle NSCl (Article 4), la taille du système a permis d'utiliser des méthodes multiconfigurationnelles (CASSCF/MRCI(D)). Les calculs ayant été faits sur une grille, il a aussi été aisé d'obtenir des fréquences anharmoniques, plus proches de l'expérience.
- Dans le cas de composés de plus grande taille, ces méthodes sont trop coûteuses. On doit donc se restreindre à des méthodes monoconfigurationnelles, récemment revues par Dreuw et Head-Gordon [84]. Parmi elles, les méthodes du type TD-DFT [85] se sont imposées, notamment pour les systèmes les plus gros où il n'existe pas d'alternatives, et en dépit du fait que le caractère exact de la théorie ait été contesté [86,87]. Les difficultés de la TD-DFT à décrire certains types d'états (Rydberg, transfert de charge, états di-excités) sont aussi bien connues [77,84]. Toutefois, il peut arriver que les calculs TD-DFT donnent d'excellents résultats par rapport à l'expérience et aux méthodes multiconfigurationnelles. C'est par exemple le cas pour le spectre UV de l'acroléine en phase gazeuse et solvatée [88], où la fonctionnelle PBE0 [89] fournit des valeurs comparables à des calculs du type MS-CASPT2, y compris pour les états de Rydberg. C'est la raison pour laquelle la même méthode (TDDFT/PBE0/6-311++G**//PBE0/6-311G**) a été choisie pour simuler le spectre UV de l'acide acétique (Article 4). Depuis, Ciofini et Adamo [90] ont montré que la méthode TDDFT/PBE0 couplée à une base adéquate est efficace pour les excitations de Rydberg et de valence au-dessous d'une énergie ε_{HOMO} + 1 eV où ε_{HOMO} est l'énergie de la HOMO de la molécule étudiée.

- Vus les bons résultats obtenus, la même méthode a été employée dans le cas de c-C_4F_8 (Article 5), cette fois avec moins de succès. C'est pourquoi les premiers états

électroniques excités ont été recalculés au niveau CCS, CC2 [91] et CCSD [92] en utilisant DALTON [93]. Malgré leur coût élevé, ces méthodes de type " Coupled Cluster " obtiennent de bons résultats [94,95]. Dans le cas de c-C_5F_8 (Article 6) et du tétrahydrofurane (Article 7), la méthode EOM-CCSD [96], avec calcul des forces d'oscillateur, implémentée dans la version 2006 de MOLPRO [4] a été préférée à DALTON, beaucoup plus lent.

c) États électroniques ionisés

Un nombre d'électrons impair (ionisation) complique encore la situation, du fait de la présence d'une couche ouverte. En plus d'un nombre plus important de configurations dans les méthodes MCSCF (Article 4), il faut choisir entre les formalismes " restricted " ou " unrestricted " dans les calculs monoconfigurationnels. Outre le fait qu'ils ne donnent que le premier potentiel d'ionisation, les calculs RCCSD et RCCSD(T) se sont révélés moins bons que la méthode OVGF [97,98] implémentée dans GAUSSIAN dans le cas de c-C_5F_8 (Article 6). La méthode MR-AQCC [99] a donné de bons résultats dans c-C_4F_8 (Article 5) mais les calculs n'ont pas convergé dans le cas de c-C_5F_8 (Article 6).

d) Structure vibrationnelle

Du point de vue théorique, le calcul des facteurs de Franck-Condon vibrationnels (FCF) n'est pas aisé pour une molécule polyatomique. En premier lieu, si le calcul des fréquences harmoniques de vibration de l'état fondamental est facile, cela n'est pas le cas pour les états excités. Dans l'idéal, il faudrait aussi avoir accès aux fréquences anharmoniques. Domcke et Cederbaum [100-102] ont trouvé une solution élégante qui permet de calculer les FCF sans avoir à calculer explicitement les fréquences de vibration de l'état électronique excité. Rappelons-en seulement les grandes lignes : on considère une transition électronique entre un état fondamental i et un état excité final f. on exprime l'hamiltonien nucléaire de l'état f par un développement limité au second ordre :

$$\hat{H}_f = \sum_s \omega_s \left(b_s^+ b_s + \frac{1}{2} \right) + \sum_s \kappa_s \left(b_s + b_s^+ \right) + \sum_{ss'} \gamma_{ss'} \left(b_s + b_s^+ \right)\left(b_{s'} + b_{s'}^+ \right) + \sum_{ss'} \tau_{ss'} \left(b_s - b_s^+ \right)\left(b_{s'} - b_{s'}^+ \right)$$

Où les indices s et s' parcourent les 3N-6 degrés de liberté nucléaires de la molécule. Les matrices κ et γ sont appelées constantes de couplage linéaire et quadratique, respectivement. La matrice τ représente la variation d'énergie cinétique des noyaux lors de l'excitation et peut s'exprimer en fonction de κ et γ. Les opérateurs de création et annihilation de bosons b_s et b_s^+ s'expriment en fonction des coordonnées normales :

$$Q_s = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(b_s + b_s^+ \right)$$
$$\frac{\partial}{\partial Q_s} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(b_s - b_s^+ \right)$$

Les termes de κ et γ s'obtiennent à partir de l'énergie de transition verticale $E_{if} = E_f - E_i$ à la géométrie d'équilibre de l'état fondamental :

$$\kappa_s = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{\partial E_{fi}}{\partial Q_s}\right]_i \qquad \gamma_{ss'} = \frac{1}{4}\left[\frac{\partial^2 E_{fi}}{\partial Q_s \partial Q_{s'}}\right]_i$$

Autrement dit, κ correspond au gradient de la surface d'énergie potentielle de l'état excité le long des modes normaux de l'état fondamental. De même, γ est la hessienne de l'état excité mais calculée à la géométrie de l'état initial. En exprimant l'hamiltonien $\hat{H}_f$ sous forme matricielle, Domcke et Cederbaum ont montré comment rendre cet hamiltonien diagonal et on trouvé des formules de récurrence permettant de calculer les FCF [100-102]. On voit l'avantage de cette méthode : il n'est pas nécessaire de connaître explicitement les fréquences de vibration de l'état excité. En pratique, le plus souvent, on fait l'approximation du couplage linéaire (γ nulle). Cela signifie concrètement que l'état électronique excité a les mêmes fréquences harmoniques de vibration que l'état fondamental mais à une géométrie différente. Dans ce cas, les facteurs de Franck-Condon obéissent à une distribution de Poisson. Évidemment, cette approximation est d'autant moins justifiée que les deux géométries sont éloignées. Cependant, Domcke et Cederbaum ont montré pour certaines molécules que l'erreur commise en négligeant γ contrebalancer les effets d'anharmonicité non pris en compte [100,101].

Le programme utilisé dans les exemples ci-après correspond à l'implémentation réalisée par J.-P. Flament dans son travail de thèse d'état en 1981 [103-105]. En 2000, il a " ressuscité " ce programme, qui a depuis subi plusieurs adaptations (passage en FORTRAN90 notamment). Les facteurs de Franck-Condon peuvent être calculés jusqu'à un degré d'excitation 8. Les bandes chaudes et les modes de combinaison (jusqu'à quatre modes excités) sont pris en compte. Il est aussi possible de calculer les couplages vibroniques en Q et Q^2, les forces rotationnelles impliquées dans le dichroïsme circulaire et il est prévu un traitement pour le cas où l'état électronique excité présente un double puits.

3) Le chlorure de thiazyle NSCl

a) Article 4 : Thiazyl chloride: an experimental and theoretical study of the valence shell HeI photoelectron spectrum (http://dx.doi.org/10.1016/S0301-0104(02)00966-7)

b) Commentaires

L'étude du spectre de photoélectrons de NSCl constitue l'un des chapitres de la thèse de Nicolas Chabert, soutenue en mars 2001 [106]. Un autre chapitre était consacré au spectre de photoélectrons du composé atmosphérique Cl_2O, mesuré expérimentalement un peu plus tôt [107,108]. Ces résultats n'ont pas pu être publiés suite à la parution à la mi-2000 d'une étude très sembable à la nôtre [109,110] tant du point de vue électronique que vibrationnel.

4) L'acide acétique CH_3COOH

a) Article 5 : Acetic acid electronic state spectroscopy by high-resolution vacuum ultraviolet photo-absorption, electron impact, He(I) photoelectron spectroscopy and *ab initio* calculations (http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.10.032)

b) Commentaires

Les résultats de l'article 5 montrent que la méthode TD-DFT employée conjointement avec la fonctionnelle PBE0 donne d'assez bons résultats, tout au moins pour l'interprétation des principales transitions. On peut néanmoins comparer nos valeurs à celles obtenues avec DALTON par Osted *et al.* [111] au niveau CCSD/aD(T) (CCSD avec base augmentée par des orbitales diffuses) et à celles obtenues par Leach *et al.* [112] (tableau page suivante).

On constate des différences de plusieurs dixièmes d'eV entre les deux fonctionnelles. Pour le calcul CCSD, mise à part pour la première transition purement de valence, on retrouve des différences assez significatives pour les états de Rydberg. Il est dommage que les auteurs n'aient pas calculé la transition $2\pi \rightarrow 1\pi^*$.

	TD-DFT PBE0		TD-DFT B3LYP [112]		CCSD aD(T) [111]	
$n_O \rightarrow 1\pi^*$	5.926	0.0007	5.825	0.0005	5.98	0.00032
$n_O \rightarrow 3s\sigma/\sigma^*$(O-H)	7.000	0.0495	6.669	0.0466	7.27	0.04990
$n_O \rightarrow 3p\sigma$	7.730	0.0018	7.3782	0.001	8.17	0.01931
$2\pi \rightarrow 3s\sigma/\sigma^*$(O-H)	8.906	0.0001			8.26	0.00323
$2\pi \rightarrow 1\pi^*$	8.685	0.1719	8.4283	0.1492		
$1\pi \rightarrow 1\pi^*$	10.021	0.1476				

Des calculs identiques viennent d'être faits sur d'autres acides carboxyliques dont les spectres ont été mesurés par les expérimentateurs : acide propionique CH_3-CH_2-COOH, acide butyrique CH_3-CH_2-CH_2-COOH et acide valérique CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH (travail en collaboration avec S. Canneaux du PC2A de l'USTL, soumis à PCCP). La fonctionnelle B3LYP a aussi été employée, les deux fonctionnelles ne montrant pas de différences importantes. Une nouvelle difficulté tient à la présence de plusieurs conformations d'équilibre proches en énergie (~0.1 kcal.mol^{-1}) pour les acides butyriques et valériques, en raison de la rotation des groupements COOH et CH_3. En ce qui concerne les états ioniques, seul le spectre HeI de l'acide propionique a été mesuré. Les calculs montrent notamment que la forme ionisée céto COOH est beaucoup moins stable que la forme énol COHOH. De plus, c'est la migration d'un atome d'hydrogène du groupe CH_2 central (CH_3-CH-COHOH$^+$) qui est favorisée par rapport à la migration à partir du groupement méthyle terminal (CH_2-CH_2-COHOH$^+$).

5) Le perfluorocyclobutane c-C_4F_8 et l'octafluorocyclopentène c-C_5F_8

a) Article 6 : Perfluorocyclobutane electronic state spectroscopy by high-resolution vacuum ultraviolet photoabsorption, electron impact, He I photoelectron spectroscopy, and *ab initio* calculations (http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.76.032509)

b) Article 7 : Electronic state spectroscopy of c-C_5F_8 explored by photoabsorption, electron impact, photoelectron spectroscopies and *ab initio* calculations (http://dx.doi.org/10.1021/jp7107939)

c) Commentaires

Les deux articles précédents montrent des différences importantes entre les calculs TD-DFT et CC (CC2 pour C_4F_8 et CCSD pour C_5F_8). Pour C_5F_8, il est possible de comparer graphiquement les transitions calculées au spectre expérimental (voir figures 2.1a et b page suivante). Comme on peut le constater, le résultat est assez décevant, en particulier pour la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ (HOMO $\rightarrow$ LUMO) qui est sous-estimée par la TD-DFT et surestimée par EOM-CCSD par plus de 0.5 eV. Un autre problème provient de la bande autour de 8.8 eV qui est bien rendue par la TD-DFT (transition HOMO $\rightarrow$ σ^*(C-F) alors qu'elle n'existe pas dans le calcul EOM-CCSD). Il est fort possible que du fait du grand nombre d'électrons provenant des atomes de fluor, la limitation aux di-excitations d'un calcul CCSD ne soit pas suffisante. De même, la base cc-pVDZ employée est peut-être trop petite, ce choix étant dicté par la nécessité de rajouter des orbitales diffuses pour décrire les états de Rydberg. Pour le moment, le coût d'un calcul CCSD(T)/cc-pVTZ reste prohibitif. En ce qui concerne la TD-DFT, nous avons aussi testé la méthode SAOP [113,114]. Cette méthode est implémentée dans le code ADF (version 2006 du CINES) [115] et est censée corriger le mauvais comportement asymptotique de la DFT. Les calculs ont été faits avec la base AUG-TZ2P et à la géométrie PW91/TZ2P. Les transitions calculées sont représentées par des gaussiennes (FWHM de 0.1 eV). On constate que l'accord avec l'expérience est encore moins bon avec en particulier la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ encore plus sous-estimée qu'avec PBE0 (Fig. 2.1.).

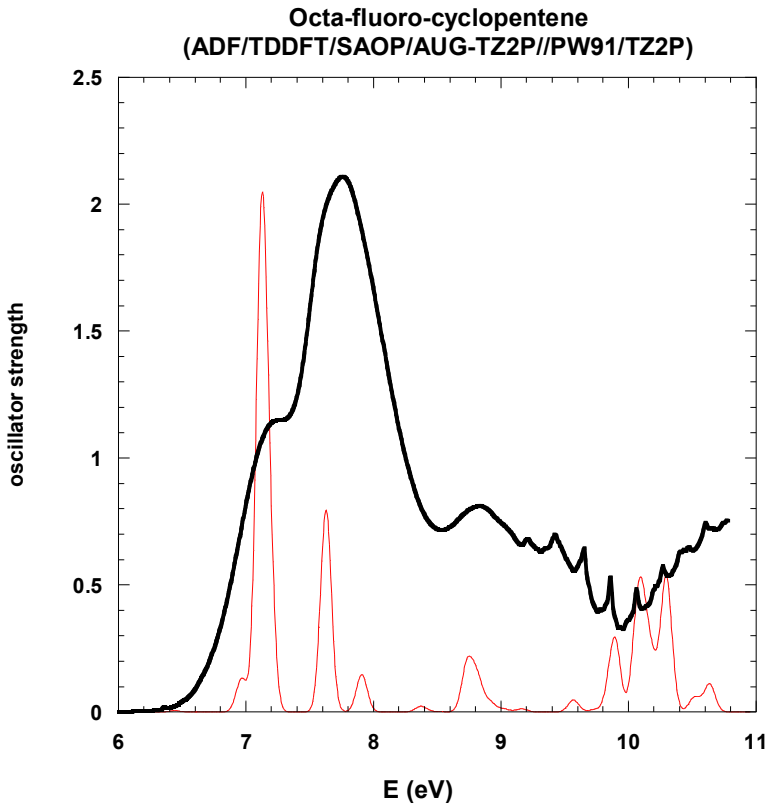
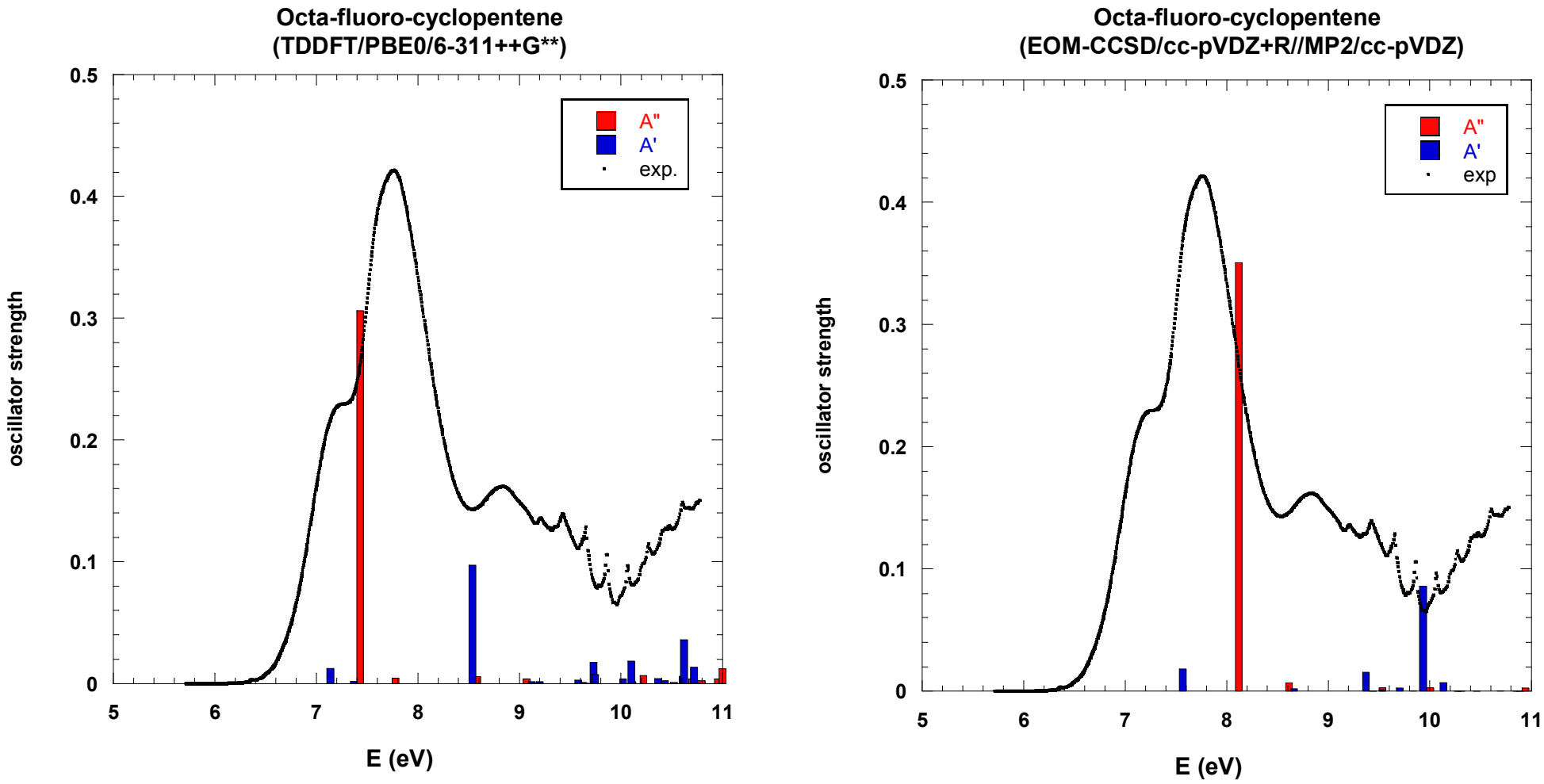


Figure 2.1. Le spectre UV de c-C_5F_8 en TD-DFT avec ADF.



(a) (b)

Figure 2.2. Les spectres UV de c-C_5F_8 calculés en TD-DFT et EOM-CCSD comparés à l'expérience

Le texte de l'article indique aussi que le modèle de Domcke-Cederbaum a été utilisé pour déterminer l'énergie d'ionisation adiabatique de la première bande. Les calculs ont été faits en prenant en compte la matrice γ de l'ion. Les figures (montrées page suivante) n'ont finalement pas été incluses dans l'article.

Ces sont bien des spectres "bâtons" et on se rend compte du grand nombre de pics vibrationnels évalués. L'accord avec la bande observée est assez bon, mis à part pour le premier massif qui est un peu trop intense. Ceci provient du mode de "ring-puckering" qui est mal décrit par l'approximation harmonique utilisée. Une fois supprimé de la simulation, on obtient des intensités relatives proches de celles de la figure 4.b de l'article. Pour la seconde bande (fig. 2.4b), l'accord est moins bon car le spectre observé montre peu de structure fine.

6) *Le tétrahydrofurane OC_4H_8*

a) Article 8 : Electronic states of neutral and ionized tetrahydrofuran studied by VUV spectroscopy and *ab initio* calculations

b) Commentaires

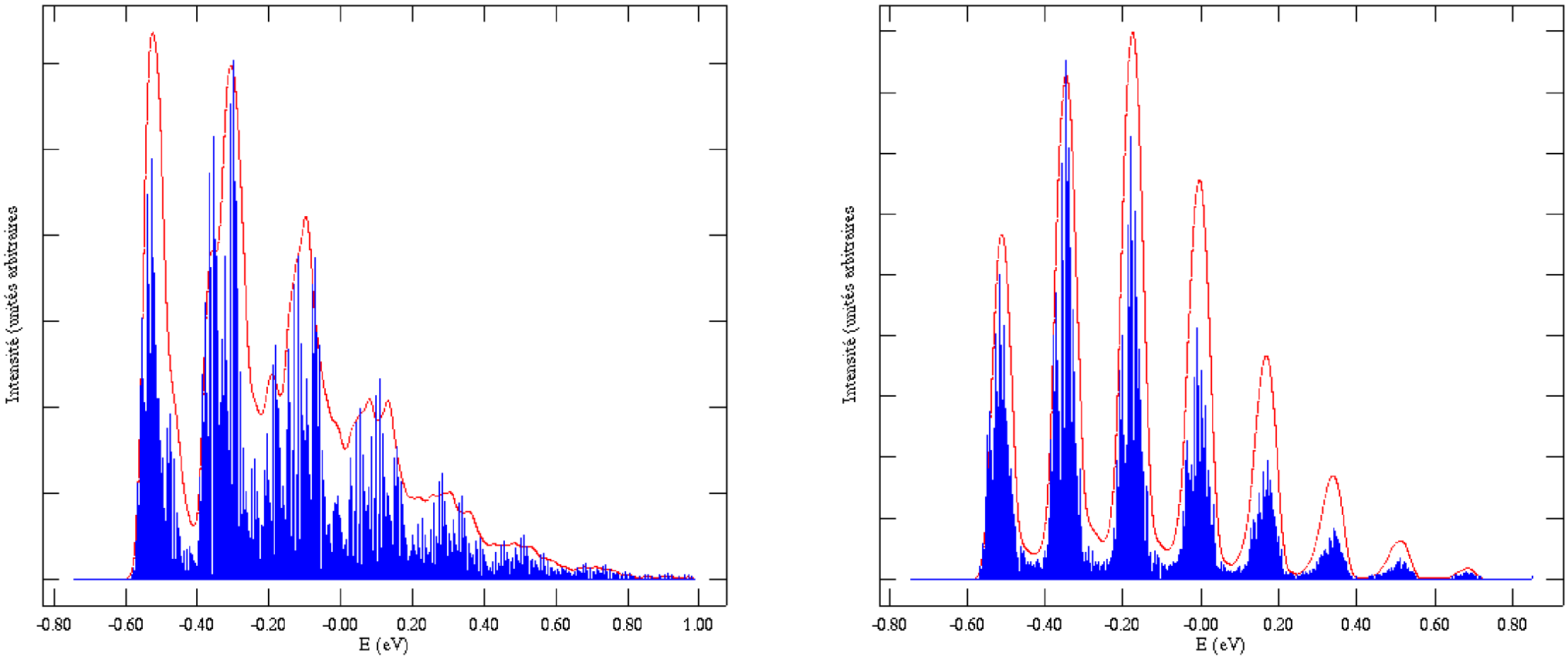
Comme indiqué dans l'article 8, la question de la géométrie d'équilibre du THF en phase gazeuse est largement débattue, en raison de la quasi-dégénérescence des isomères C_2 et C_s, reliés par un point-selle d'ordre 2 de symétrie C_{2v}. Les calculs de l'article 8 indiquent par contre que les énergies des transitions HOMO → 3s des deux isomères diffèrent par ~0.25 eV, ce qui se traduit par deux progressions vibrationnelles distinctes dans le spectre expérimental. Notons que les énergies de transition HOMO → 3s ont été recalculées après la rédaction de l'article avec une base aug-cc-pVTZ (et à la géométrie d'équilibre MP2/aug-cc-pVTZ) :

	aug-cc-pVDZ+R	aug-cc-pVTZ+R
C_2 (^{1}B)	6.357	6.559
C_s (^{1}A')	6.608	6.812
ΔE (eV)	0.251	0.253

Les nouvelles valeurs absolues semblent légèrement surestimées par rapport à l'expérience mais l'écart est identique. En ce qui concerne les ions, il serait intéressant de confirmer les résultats cc-pVDZ en cc-pVTZ, étant donné que pour la molécule neutre ce paramètre joue beaucoup. Pour le moment, l'espace disque nécessaire au calcul MP2 n'est pas disponible.

7) *Bilan*

En conclusion, ce chapitre illustre toute la difficulté à reproduire correctement les spectres UV de molécules, même de petite taille. La TD-DFT a l'avantage de fournir rapidement des résultats et reste la seule solution praticable pour les très gros systèmes. En revanche, lorsqu'on peut la comparer à d'autres méthodes, on constate de grandes disparités. Qui plus est, la DFT souffre d'une maladie que Gill a qualifiée de "Hyper Parametric Disorder" [116] qui fait qu'il est de plus en



(a) (b)

Figure 2.3. Structure vibrationnelle calculée des deux premières bandes du spectre de photoélectrons de c-C_5F_8

plus difficile de choisir une fonctionnelle parmi la multitude proposée. Le choix de PBE0 pour l'acide acétique était uniquement dicté par la bonne concordance avec CASPT2 obtenue dans le cas de l'acroléine [88]. Les calculs sur d'autres acides gras ne montrent pas beaucoup de différences avec B3LYP, tant au niveau des géométries que des énergies des isomères. Mais en ce qui concerne les spectres, les énergies et forces d'oscillateurs peuvent varier assez largement.

La TD-DFT ne semble pas être utilisable non plus pour l'étude des composés fluorés. Les techniques CC ont d'ailleurs elles aussi quelques difficultés. Récemment, l'étude des spectres électroniques des fluoroéthylènes [117], calculée au niveau SAC-CI [118-123], a elle aussi révélé une grande difficulté à reproduire les transitions π - π^*. Certaines des transitions présentaient une caractère valence-Rydberg comme dans le cas bien connu de l'éthylène [124]. Néanmoins, vu l'impossibilité d'utiliser les méthodes CASSCF/MRCI ou CASPT2, elles restent la meilleure alternative.

En ce qui concerne les spectres PES, la méthode OVGF donne de bons résultats et les premières bandes observées sont parfois suffisamment séparées pour envisager un calcul vibrationnel.

CHAPITRE TROIS

3

Spectroscopie en couches internes

Spectroscopie en couches internes

Collaborations extérieures :
- A. Aouni, Fès, Maroc
- J. Delwiche, J. Heinesch, M.-J. Hubin-Franskin, Liège, Belgique
- L. F. Ferreira, Lisbonne, Portugal
- A. Giuliani, SOLEIL (Saint-Aubin), France
- G. Tourillon, Orsay, France
- I. C. Walker, Edimbourg, Royaume-Uni

1) Introduction

L'utilisation des rayons X en spectroscopie est très ancienne puisque M. Siegbahn reçut le prix Nobel de physique en 1924 pour son travail sur les raies observées dans les spectres atomiques [125]. Dans les années 1960, son fils K. Siegbahn (prix Nobel en 1981 [126]) conçut les premiers spectromètres de photoélectrons X qu'il utilisa entre autres pour l'étude des molécules. La méthode initialement appelée ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) [127] est maintenant connue sous le nom de XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy). A l'heure actuelle, les meilleures sources de rayons X sont les anneaux synchrotron, en particulier ceux de 3ième génération. Comme dans le domaine VUV (chapitres un et deux), elles n'ont pas de rivales en termes de brillance et de résolution. Elles sont utilisées pour sonder la matière tant en phase solide, que liquide et gazeuse [128], et pour l'étude des surfaces [129-131] et concerne tous les champs disciplinaires des sciences de la nature, y compris la médecine. En conséquence, il existe une multitude de techniques spectroscopiques dans ce domaine, sans compter qu'elles peuvent êtres couplées à d'autres méthodes, notamment les méthodes de coïncidence (chapitre un), ou des lasers femtosecondes [132]. Dans tout ce qui suit, on se limitera au domaine de la physico-chimie moléculaire, soit l'étude de "petites" molécules (moins de ~30 atomes), en phase gazeuse. De même, au niveau théorique, on laissera de côté les techniques basées sur le "multiple scattering" [129,133,134].

Les principaux phénomènes se produisant lorsqu'on envoie des photons X sur un système moléculaire sont schématisés dans la figure 3.1 page suivante. On peut distinguer les méthodes d'*ionisation* de cœur des méthodes d'*excitation* de cœur :

- Dans la méthode XPS (X-ray Photo-electron Spectroscopy), le photon X arrache un électron. Éventuellement, un second électron (de valence), peut être ionisé. C'est le phénomène de "shake off", qui se traduit par la présence de raies satellites dans le spectre XPS.

- Dans les méthodes du type XAS (X-ray Absorption Spectroscopy), l'électron de cœur est simplement excité dans un état lié. Là aussi, il peut y avoir une excitation concomitante d'un électron de valence ("shake up"). La molécule se trouve donc dans un état doublement excité. Comme il y a une multitude d'états excités, qui convergent vers la limite d'ionisation, on obtient un spectre constitué d'un certain nombre de raies discrètes. Ce type de spectres est appelé NEXAFS ou XANES. Il ne faut pas confondre la spectroscopie NEXAFS avec l'EXAFS, qui se produit à beaucoup plus haute énergie et qui constitue une méthode spécifique d'analyse structurale [133].

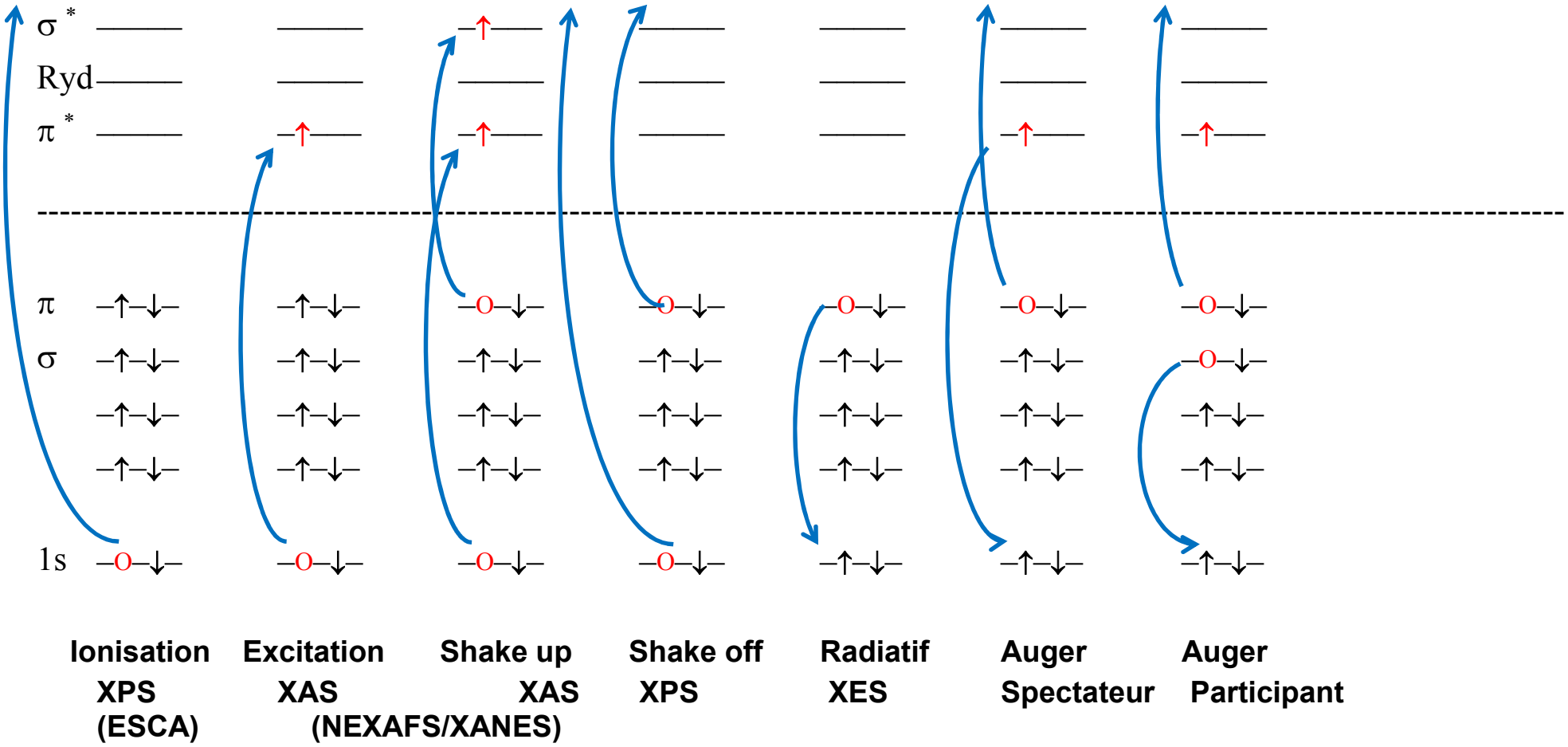


Figure 3.1. Principaux phénomènes liés à la spectroscopie d'absorption des rayons X et leurs acronymes.

Tant pour l'ionisation que pour l'excitation, la molécule finit par retomber dans son état fondamental. La désexcitation peut prendre deux formes :

- Une forme radiative qui se traduit par une fluorescence sous la forme d'un photon X (XES)
- Une forme non-radiative sous la forme d'une cascade Auger (effets Auger spectateur ou participant, Fig. 3.1).

La spectroscopie en couche interne présente un avantage majeur par rapport à la spectroscopie électronique de valence. Comme l'illustre le chapitre deux, celle-ci sonde des transitions de type HOMO → LUMO qui implique des orbitales délocalisées sur au moins deux des atomes composant la molécule. En revanche, les méthodes de type XAS excitent les orbitales les plus profondes, qui ne participent pas aux liaisons chimiques et gardent un caractère atomique[1]. Néanmoins, les énergies de transition sont légèrement différentes pour un même type d'atome en fonction de son environnement chimique, comme l'illustre l'exemple célèbre du spectre XPS du trifluoroacétate [135] :

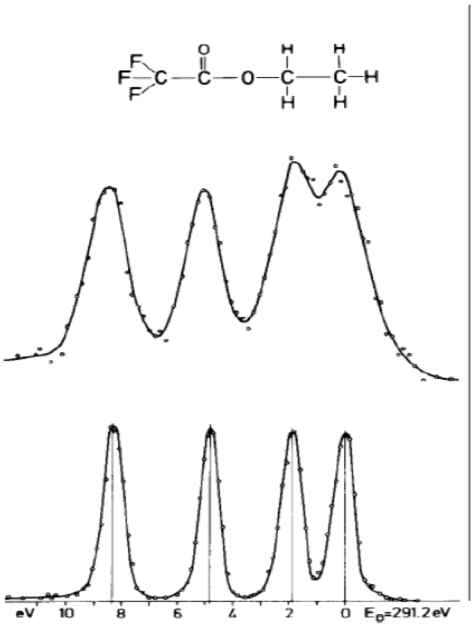


Figure 3.2. Le spectre XPS de CF_3-CO-CH_2-CH_2-H d'après [135].

On distingue quatre raies séparées correspondant aux quatre atomes de carbone différents composant la molécule. L'écart entre les transitions est appelé "chemical shift". L'une des questions auxquelles il faut répondre est de savoir à quel atome attribuer une raie. En général, les expérimentateurs s'inspirent de l'interprétation du spectre de molécules voisines mais seuls les calculs *ab initio* permettent d'apporter une réponse sans ambiguïté. Dans le cas de l'ionisation de cœur, le spectre a une structure relativement simple car il n'y a qu'un seul état ionique, même s'il peut y avoir des raies satellites. Dans le cas de l'excitation, il existe une infinité d'états excités qui convergent vers l'état ionique. Le spectre présente alors la forme caractéristique de la figure 3.3 page suivante [129].

[1] Les articles présentés dans ce chapitre concernent l'excitation des couches 1s d'atomes légers (carbone, azote, oxygène) mais les principes généraux restent valables pour des couches plus élevées d'atomes plus lourds (tels que les couches 2s et 2p pour le soufre par exemple).

Ce spectre se divise en deux zones dont la frontière est le seuil d'ionisation : en-dessous de ce seuil, on trouve des transitions discrètes alors qu'au-delà, le spectre présente un continuum auquel se superpose des bandes très larges habituellement attribuées à des "shake up" et surtout à des résonances de forme ("shape resonances") [129]. Toutefois cette interprétation est vivement contestée par Piancastelli [136]. Profitons-en pour préciser que nos calculs ne peuvent pas décrire correctement ce qui se passe au-delà du seuil d'ionisation, faute d'une représentation adéquate des états du continuum.

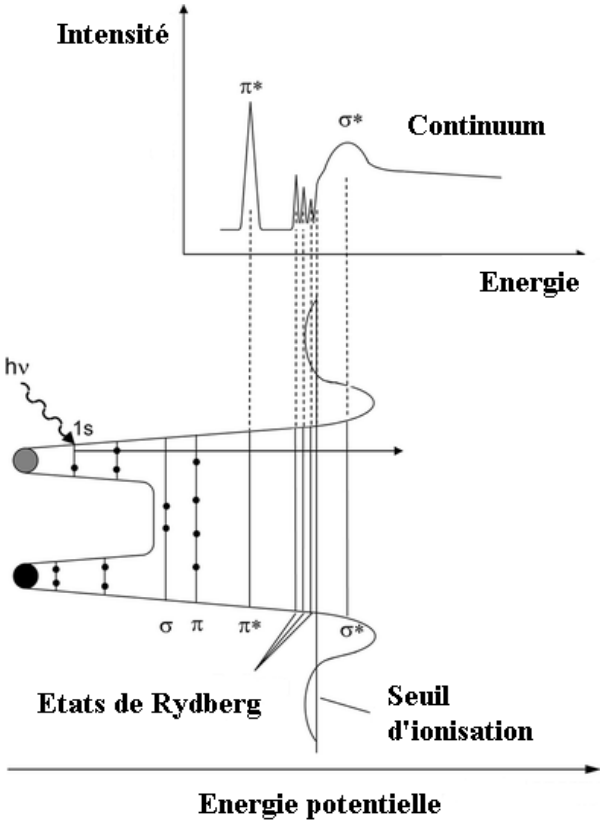


Figure 3.3. Spectre XAS typique, adapté de [137].

Avant d'expliquer comment calculer théoriquement des transitions électroniques en couches internes (qui sont de l'ordre de plusieurs centaines d'eV pour les atomes de la seconde ligne de la table périodique), il faut dire quelques mots de la seconde technique expérimentale utilisée pour mesurer des spectres d'excitation en couches internes : la méthode ISEELS. En effet, c'est cette méthode et non les rayons X, qui a été utilisée pour les spectres des articles de ce chapitre.

2) La méthode ISEELS

Dans la méthode ISEELS (Inner Shell Electron Energy Loss Spectroscopy) [138-140], un faisceau d'électrons mono-énergétique d'énergie E_i (par exemple 2 keV), est diffusé inélastiquement par un atome ou une molécule M :

$$e^-(E_i) + M(E_0) \rightarrow M^*(E_f) + e^-(E_\ell)$$

L'analyse de la perte d'énergie subie par l'électron ($E_\ell = E_0 - E_f$) ainsi que de leur distribution angulaire donne des informations spectroscopiques sur l'état excité de la molécule. En général, on exprime le résultat en fonction de la variation de quantité de mouvement $\hbar\overrightarrow{K_{0f}} = \hbar\vec{k}' - \hbar\vec{k}$ de l'électron incident correspondant à l'excitation d'un état électronique i à un état électronique f de la molécule-cible :

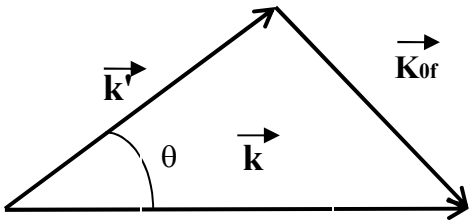


Figure 3.3. Transfert d'impulsion en ISEELS.

Si l'électron incident est suffisamment rapide, le transfert de quantité de mouvement est faible ($\overrightarrow{K_{0f}} \approx \vec{\mathbf{0}}$, c'est-à-dire que l'angle de diffusion θ est petit) et on peut appliquer l'approximation de Born [141-143]. La section efficace différentielle de diffusion s'écrit alors [144-146] :

$$\frac{d\sigma_{0f}}{d\Omega} = 4\left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2}\right)^2 \frac{k'}{k} K_{0f}^{-4} \left|\varepsilon_{0f}\left(\overrightarrow{K_{0f}}\right)\right|^2 \qquad \text{avec } \varepsilon_{0f}\left(\overrightarrow{K_{0f}}\right) = \left\langle f \left| \sum_n \exp\left(i\overrightarrow{K_{0f}}.\vec{\mathbf{r}}_\mathbf{n}\right) \right| 0 \right\rangle$$

Il est remarquable que cette expression est le produit de deux termes : l'élément de matrice $\varepsilon_{0f}\left(\overrightarrow{K_{0f}}\right)$, décrit la réponse à la collision des n électrons de la molécule tandis que le reste de l'expression décrit le changement subit par le mouvement de la particule incidente. Pour un échantillon en phase gazeuse, les molécules sont orientées aléatoirement. En conséquence, l'élément de matrice $\varepsilon_{0f}\left(\overrightarrow{K_{0f}}\right)$ ne dépend que de la norme de $\overrightarrow{K_{0f}}$: $\varepsilon_{0f}\left(\overrightarrow{K_{0f}}\right) = \varepsilon_{0f}\left(K_{0f}\right)$. Bethe [141] a introduit la notion de force d'oscillateur généralisée (GOS), qui s'exprime (en jauge vitesse) par :

$$f_{0f}\left(K_{0f}\right) = 2\frac{m_e}{\hbar^2}\frac{E_{0f}}{K_{0f}^2}\left|\varepsilon_{0f}\left(K_{0f}\right)\right|^2$$

E_{0f} étant l'énergie de transition. Il s'agit d'une généralisation de la notion de force d'oscillateur utilisée en absorption optique (cf. chapitre deux). On peut effectuer un développement en série de Taylor du terme exponentiel de $\varepsilon_{0f}\left(K_{0f}\right)$ [144,147]:

$$\varepsilon_{0f}\left(K_{0f}\right) = \left\langle f \left| \sum_n \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\left(i\overrightarrow{K_{0f}}.\vec{r}_n\right)^m}{m!} \right| 0 \right\rangle = \sum_{m=1}^{\infty} \left\langle f \left| \sum_n \frac{\left(i\overrightarrow{K_{0f}}.\vec{r}_n\right)^m}{m!} \right| 0 \right\rangle = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\left(iK_{0f}\right)^m}{m!} \vec{u}.\left\langle f \left| \sum_n \frac{\left(\vec{r}_n\right)^m}{m!} \right| 0 \right\rangle = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\left(iK_{0f}\right)^m}{m!} \varepsilon_{0f,m}$$

Où $\vec{u}$ est le vecteur unitaire de $\overrightarrow{K_{0f}}$. La force d'oscillateur généralisée se met alors sous la forme [148,149] :

$$f_{0f}(K_{0f}) = 2\frac{m_e}{\hbar^2}\frac{E_{0f}}{K_{0f}^2}\left|\sum_{m=1}^{\infty}\frac{(iK_{0f})^m}{m!}\varepsilon_{0f,m}\right|^2 = 2\frac{m_e}{\hbar^2}E_{0f}\left[\varepsilon_{0f,1}^2 + \frac{K_{0f}^2}{4}\varepsilon_{0f,2}^2 - \frac{K_{0f}^2}{3}\varepsilon_{0f,1}\varepsilon_{0f,2} + \frac{K_{0f}^4}{36}\varepsilon_{0f,3}^2 + \ldots\right]$$

Si le transfert d'impulsion est faible $(K_{0f} \approx 0)$, on peut ne retenir que le premier terme :

$$f_{0f}^{(0)}(K_{0f}) = 2\frac{m_e}{\hbar^2}E_{0f}\varepsilon_{0f,1}^2 = 2\frac{m_e}{\hbar^2}E_{0f}\left|\vec{u}.\langle f|\sum_n \vec{r}_n|0\rangle\right|^2$$

Où l'on reconnait l'expression de la force d'oscillateur optique dans l'approximation dipolaire électrique ($\vec{u}$ représentant dans ce cas-là la polarisation du rayonnement incident) [150]. Ce résultat est le théorème limite de Lassettre [141,151] :

$$\lim_{K\to 0} f_{0f}(K_{0f}) = f_{0f}^{\text{optique}}$$

Les autres termes de $\varepsilon_{0f,m}$ correspondent aux transitions quadrupolaire électrique, dipolaire magnétique … Le théorème de Lassettre justifie le fait que les spectres ISEELS (pour des énergies incidentes élevées et aux faibles angles de diffusion) sont très semblables aux mêmes spectres obtenus en photoabsorption (voir Fig. 3, Article 5). En particulier, les transitions obéissent aux mêmes règles de sélection pour les molécules symétriques [152]. En conséquence, du point de vue *ab initio*, il n'y a pas de différences entres les spectres ISEELS et XAS, la problématique restant la même : obtenir les énergies de transitions et les forces d'oscillateur, comme illustré dans les articles de ce chapitre. En revanche, on voit qu'à plus haut transfert d'énergie (K et θ plus grands), l'intensité des termes non-dipolaires électriques est exacerbée par rapport aux dipolaires [153,154]. De plus, à faible énergie d'impact et grand angle de diffusion, il est possible d'observer des transitions interdites de spin du type singulet-triplet [155,156]. Cela se justifie par le fait que c'est le spin total du système électron-molécule qui se conserve et qu'il peut y avoir un échange entre l'électron incident et un électron de la molécule.

Même si les premières expériences de diffusions d'électrons remontent aux premières décennies du XXème siècle, le premier spectromètre ISEELS apparut en 1970 [157] et jusque dans les années 1980, la résolution était meilleure qu'avec un rayonnement synchrotron. Ce n'est plus le cas aujourd'hui, même si l'ISEELS présente encore un certain nombre d'avantages sur le synchrotron [138] en plus de la possibilité déjà mentionnée d'observer des transitions non-dipolaires : outre un coût plus faible, la résolution est constante dans la gamme d'énergie observée. Ce n'est pas le cas pour le synchrotron. Enfin, c'est grâce à l'EELS qu'il est possible de mesurer les énergies absolues qui servent de référence pour la calibration des spectres en photoabsorption [138]. Ce genre de mesures reste toutefois difficile [158-165].

3) Le modèle du cœur équivalent

Du point de vue *ab initio*, le calcul d'un état ionisé/excité de cœur est *a priori* impossible : si on veut faire un calcul Hartree-Fock (ou DFT), le principe variationnel implique qu'à la fin du calcul le trou se retrouve sur la HOMO de la molécule étudiée. En pratique, cela dépend de l'algorithme utilisé pour faire converger le calcul, ainsi que de la fonction d'onde d'essai initiale. En effet, le calcul variationnel converge vers le minimum local le plus proche du point de départ. Si

l'on démarre le calcul avec une fonction d'onde proche de celle décrivant l'état de cœur, le calcul peut converger sur la solution espérée.

Une autre approche possible consiste à utiliser les OM d'un calcul de l'état fondamental, puis de faire une IC convenablement choisie pour décrire l'état de cœur. Cette méthode est souvent utilisée pour calculer des états excités de valence, par exemple en EOM-CCSD (voir articles 7 à 9). Toutefois, elle ne fonctionne que dans la mesure où les OM de l'état fondamental sont (relativement) proches de celles de l'état excité. Or, comme on le verra plus loin, la densité électronique d'un état de cœur est très différente de celle de l'état fondamental. Un exemple frappant est celui d'un calcul " state-averaged " par Shirai *et al.* [166] sur l'acide acétique et l'acide formique : les erreurs sur les seuils d'ionisation O1s approchent la dizaine d'eV.

a) Présentation

Le modèle du cœur équivalent (" Equivalent Core Model ou Approximation), aussi appelé Z+1 pour des raisons explicitées ci-après, a été initialement proposé par Jolly et Hendrickson [167,168], après avoir été pressenti expérimentalement par Nakamura *et al.* [169]. Le but premier de cet article était de proposer des grandeurs thermodynamiques qui soient correctement corrélées aux énergies d'ionisation de cœur de *solides* (notamment des sels). Par la suite, ce modèle a été largement employé pour des molécules en phase gazeuse, notamment par Schwarz [170]. On part de l'hypothèse qu'après l'éjection d'un électron 1s, les électrons de valence s'adaptent à l'accroissement de la charge du cœur (défini comme étant le noyau et la couche 1s). Si l'on admet que des cœurs qui ont la même charge sont chimiquement équivalents, on peut conclure que l'accroissement de la charge du cœur d'une unité correspond au remplacement du noyau par celui de l'élément qui le suit dans la classification périodique. Par exemple, cela signifie que l'ion de cœur de l'ammoniac $N^*H_3^+$ est équivalent à l'état fondamental de la molécule OH_3^+, du point de vue de leurs électrons de valence. On voit tout de suite l'avantage au niveau *ab initio* : il est beaucoup plus aisé de calculé l'état fondamental de OH_3^+ (molécule à couches fermées) qu'un état excité de cœur de NH_3^{+*}.

Le modèle du cœur équivalent peut se formaliser au niveau des équations Hartree-Fock [171]. Pour cela, exprimons le " Term Value " ou TV, défini comme la différence entre l'énergie d'un état excité de cœur 1s → i* et l'énergie d'ionisation de cœur 1s → ∞ :

$$TV(1s \rightarrow i^*) = E(1s \rightarrow \infty) - E(1s \rightarrow i^*)$$

Si l'on fait l'hypothèse que le nuage électronique de l'ion de cœur ne change pas lorsqu'on amène l'électron supplémentaire i*, le TV se réduit aux termes impliquant l'électron i* :

$$TV(1s \rightarrow i^*) = \langle i^* | \frac{-Z_E}{r_E} | i^* \rangle + J_{i^*,1s} \pm K_{i^*,1s} + \sum_{a \neq 1s} \left[2J_{i^*,a} - K_{i^*,a} \right] + \langle i^* | \frac{\Delta_{i^*}}{2} | i^* \rangle + \sum_{B \neq E} \langle i^* | \frac{-Z_B}{r_B} | i^* \rangle$$

où E désigne le noyau de l'atome excité de cœur, B les autres atomes et a les électrons des autres couches (de valence ainsi que les couches 1s qui ne sont pas excitées). Le signe vaut + pour le triplet de spin et – pour le singulet. Maintenant, on applique le modèle du cœur équivalent en remplaçant l'atome E par son suivant dans le tableau périodique, ce qui revient à ajouter un proton et un électron dans la couche 1s qui redevient complète. Dans ce cas, le TV vaut :

$$TV_{Z+1}(1s \rightarrow i^*) = \langle i^* | \frac{-(Z_E + 1)}{r_E} | i^* \rangle + 2J_{i^*,1s} - K_{i^*,1s} + \sum_{a \neq 1s} \left[2J_{i^*,a} - K_{i^*,a} \right] + \langle i^* | \frac{\Delta_{i^*}}{2} | i^* \rangle + \sum_{B \neq E} \langle i^* | \frac{-Z_B}{r_B} | i^* \rangle$$

et l'état correspondant est un doublet de spin. La différence entre ces deux TV vaut (pour le singulet) :

$$TV_{Z+1}(1s \rightarrow i^*) - TV(1s \rightarrow i^*) = \langle i^* | \frac{-1}{r_E} | i^* \rangle + J_{i^*,1s}$$

L'hypothèse du cœur équivalent repose sur l'idée que la répulsion coulombienne entre les électrons 1s et i* compense parfaitement l'attraction électrostatique entre le proton supplémentaire et l'électron i* :

$$\langle i^* | \frac{1}{r_E} | i^* \rangle = J_{i^*,1s} = \int |i^*(r_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |1s(r_2)|^2 dr_1 dr_2$$

Autrement dit, à cause de la localisation de l'orbitale 1s autour du noyau a, on suppose que l'électron 1s surnuméraire écrante parfaitement le proton. Dans ce cas, on voit que le TV est identique dans la molécule excitée de cœur et dans son équivalent Z+1. En pratique, cela ne peut pas être entièrement vrai car l'intégrale d'échange $K_{i^*,1s}$ de l'atome Z+1 n'est pas rigoureusement identique à celle de l'atome excité de cœur. La valeur de $K_{i^*,1s}$ sera d'autant plus élevée que le recouvrement $\langle 1s | i^* \rangle$ sera proche de 1, c'est-à-dire que l'orbitale i* sera localisée autour de l'atome excité de cœur. A l'inverse, cette intégrale sera faible pour les états de Rydberg. Ce sera aussi le cas si Z est élevé et que l'orbitale i* pénètre peu dans le cœur : on peut ainsi prédire [171] que le modèle Z+1 devrait mieux fonctionner pour les atomes de la seconde ligne de la table périodique que pour ceux de la première ligne. Toutefois, d'autres effets, notamment de corrélation, interviennent.

La validité du modèle Z+1 peut être testée en la comparant au résultat d'un " vrai " calcul de l'état de cœur. A titre d'illustration, on a calculé la fonction d'onde de différents états électroniques du carbone et de l'azote : $C(^3P)$, $N^+(^3P)$, $N(^4S)$ et $C^*(^5S)$ excité de cœur 1s → 2p. Notons que d'après le modèle Z+1, on a : $C^*(^5S) \equiv N(^4S)$. Le spin élevé permet de forcer les trois orbitales 2p à rester dégénérées. Les états ^3P et ^4S ont été obtenus au moyen d'un calcul ROHF-GVB (*vide infra*). L'état ^5S a été obtenu au moyen d'un calcul MCSCF dans l'espace (1s, 2s, 2p). La fonction d'onde était moyennée sur les états $2s^{-1}$ et $1s^{-1}$ mais avec un poids de 100% sur le second. Afin de s'affranchir du problème du choix de la base, on a utilisée la base cc-pV5Z de Dunning [172] sous une forme totalement décontractée : 14s8p4d3f. Dans ce cas, la description de la couche s par une combinaison linéaire de 14 gaussiennes permet d'éviter la question du choix des exposants – carbone ou azote. On génère donc des orbitales naturelles atomiques ou ANO telles que définies par Almlöf et Taylor [173]. Les exposants choisis étant ceux du carbone, le calcul de l'état fondamental ^3P de C redonne les coefficients ANO de la base cc-pV5Z, tels qu'optimisés par Dunning. Les courbes suivantes représentent la densité de probabilité radiale pour les couches 1s, 2s et 2p (Figure 3.4. page suivante).

Pour ce qui concerne la couche 1s, il y a une nette différence entre les états fondamentaux du carbone et de l'azote $C(^3P)$ et $N(^4S)$. On remarque que l'orbitale 1s de l'atome excité de cœur $C^*(^5S)$ est un peu plus contractée que dans l'état fondamental $C(^3P)$. Elle tend à se rapprocher de son analogue Z+1, l'azote $N(^4S)$. Enfin, les OA 1s de $N(^4S)$ et $N^+(^3P)$ sont identiques, comme on s'y attend pour une ionisation de valence (Figure 3.5. page suivante).

Enfin, pour la partie externe de la couche 2s, il y a cette fois une différence nette entre l'azote neutre et l'ion N^+. Pour le carbone excité de cœur, on a toujours une situation intermédiaire entre le carbone et l'azote. Toutefois, dans la partie interne, qui se recouvre avec la 1s, le carbone $C^*(^5S)$ est encore plus proche de l'azote que du carbone (Figure 3.6.).

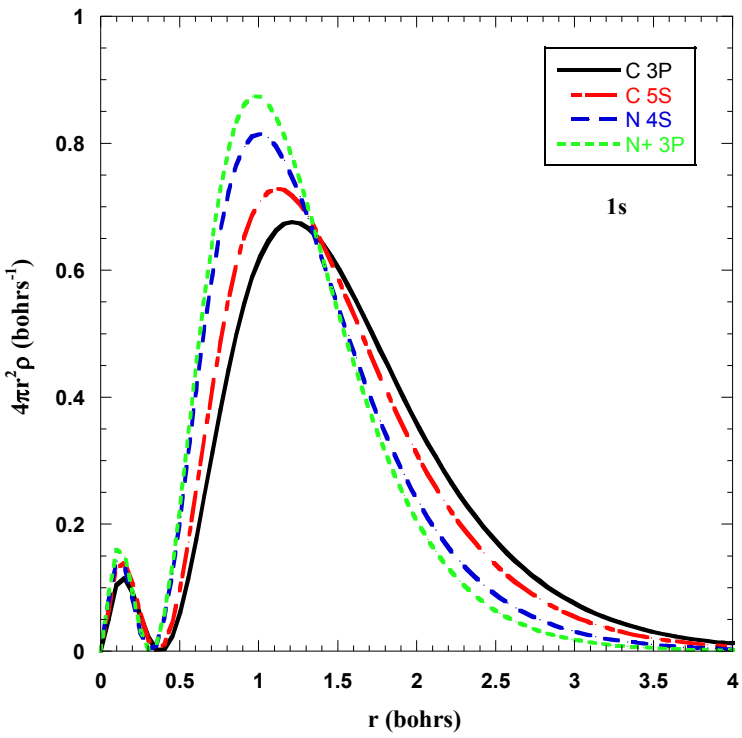


Figure 3.4. Densité de probabilité radiale : orbitales 1s.

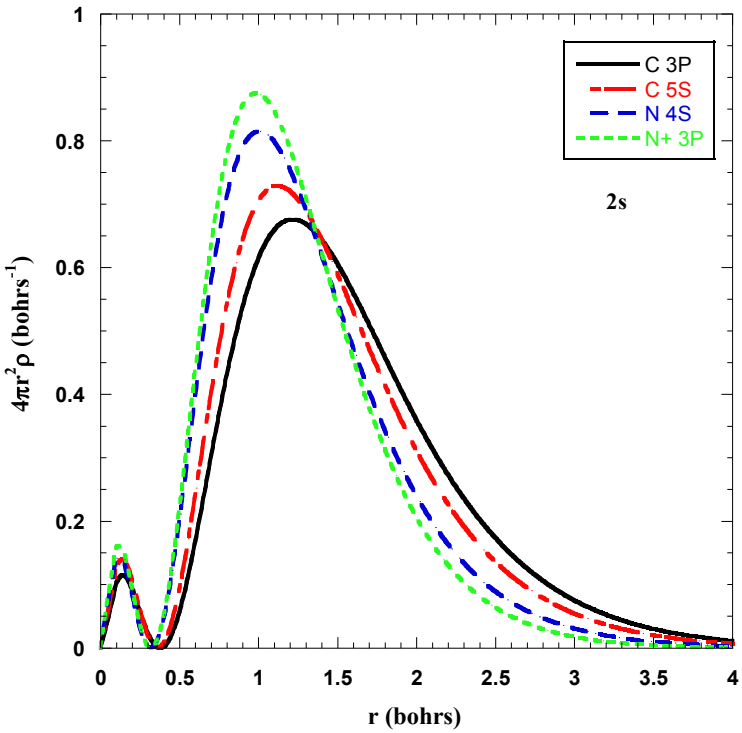


Figure 3.5. Densité de probabilité radiale : orbitales 2s.

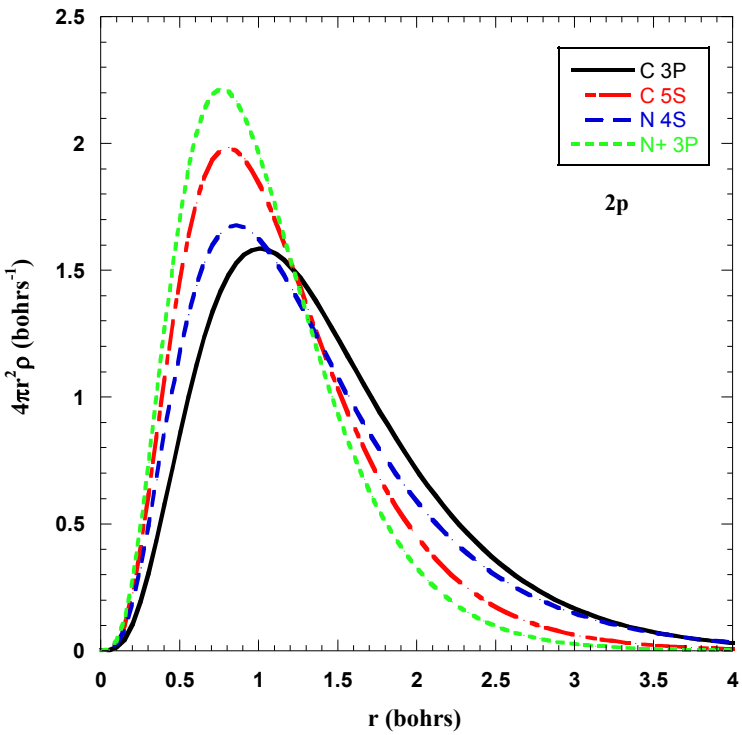


Figure 3.6. Densité de probabilité radiale : orbitales 2p.

En ce qui concerne l'orbitale 2p, la probabilité maximale pour le carbone excité de cœur se situe clairement au même niveau que l'azote et diffère notablement de la valeur de l'état fondamental de C. Ainsi, en accord avec le modèle, on peut conclure que les électrons de valence se comportent plus ou moins de la même manière dans l'atome excité de cœur que dans son analogue Z+1.

Enfin, il est remarquable que Hurley [174] avait proposé dès 1961 d'étudié des molécules doublement chargées par une méthode de type Z+1 : il s'agissait d'obtenir des fonctions d'ondes d'une molécule telle que F_2^{++} à partir de celles de la molécule isoélectronique O_2 au moyen d'un facteur de contraction (voir aussi [7]).

b) Mise en œuvre

La mise en œuvre du modèle Z+1 s'inspire des idées de Schwarz [170,175,176] et Millié [177-180]. Le but est de calculer *ab initio* les TV des différents états excités de cœur, et de les comparer aux TV expérimentaux afin d'attribuer les spectres mesurés. Remarquons que ceci n'est possible que si les énergies d'ionisation de cœur ont été aussi mesurées, par exemple en XPS, ce qui permet d'obtenir des TV expérimentaux. En première approximation, le TV vaut :

$$TV(1s \rightarrow i^*) = - \varepsilon_{i^*}$$

Où ε_{i^*} est l'énergie mono-électronique de l'orbitale virtuelle RHF i* obtenue après un calcul de l'ion cœur équivalent (EICVOM ou " Equivalent Ionic Core Virtual Orbital Model "). Il s'agit en fait du théorème de Koopmans [181] " à l'envers " : partant de l'ion de cœur, on crée l'état excité de cœur en amenant un électron sur l'orbitale d'énergie ε_{i^*}.

Comme on peut le voir dans les articles ci-après, cette approximation fonctionne assez mal, les TV calculés étant trop petits de 1 à 2 eV pour les transitions vers les OM de valence π*.

L'explication est la même que pour le théorème de Koopmans : on a négligé la perturbation que l'électron i* exerce sur les électrons de l'ion de cœur. Formellement, cette perturbation peut se diviser en deux termes [178] :

$$TV(1s \rightarrow i^*) = -\,\varepsilon_{i^*} + P + C$$

- *P* est un terme de repolarisation (ou relaxation) qui traduit le fait que le nuage électronique de l'ion va se déformer sous l'influence de l'électron i*.

- *C* est un terme de corrélation dû au fait que l'arrivée de l'électron i* (de valence) crée de nouvelles paires avec les électrons déjà présents. En conséquence, les mouvements des électrons, qui sont corrélés deux à deux, ne sont plus les mêmes, ce qui se traduit par une énergie supplémentaire. Notons que pour l'énergie d'ionisation de cœur, Carniato et Luo [182] ont subdivisé ce terme de corrélation en trois parties : la corrélation cœur-paire, la corrélation cœur-valence et la corrélation valence-valence. Dans le cas présent – où l'on analyse la différence entre l'ion de cœur et l'état excité de cœur – le terme *C* correspond en fait à la corrélation valence-valence entre l'électron i* et les autres. Carniato et Luo [182] ont aussi inclus une correction relativiste, qui reste assez faible pour les atomes de la première ligne de la table périodique (voir aussi les articles de Chong [183-186]). Enfin, Carniato et Luo [182] n'ont pas pris en compte une éventuelle correction vibrationnelle (voir section 3.6 plus loin).

Il est important de garder à l'esprit que termes *P* et *C* sont relativement faibles si on a pris la précaution d'utiliser les OM de l'ion de cœur. Ils seraient beaucoup plus importants si l'on utilisait les OM de l'état fondamental pour décrire les états de cœur.

En pratique, on peut montrer [187-189] que le terme *P* peut s'obtenir en faisant une IC des mono-excitations par rapport aux états excités 1s → i* : on construit donc une matrice contenant les configurations du type 1s b → i* j* :

$$\Psi_{CI} = \sum_{i^*}\left[C_{i^*} + \sum_{b}\sum_{j^*} C_{bi^*} a_b a^+_{j^*}\right] a_{1s} a^+_{i^*} \Psi_{Ref}$$

où l'indice b désigne les OM occupées (en excluant toutefois les 1s des autres atomes non-excités de cœur), tandis que les indices i* et j* les OM virtuelles correspondent à l'espace CAS augmenté des orbitales diffuses de Rydberg. Ici Ψ_{Ref} désigne le déterminant RHF couches fermées de l'état fondamental mais en utilisant les OM de l'ion de cœur. Cette matrice est diagonalisée par la méthode de Davidson [190] pour trouver les fonctions propres les plus basses. Les valeurs propres donnent des TV plus proches de l'expérience (quelques dixièmes d'eV). On voit que par construction, cet espace d'IC permet de décrire les états doublement excités (" shake up "), s'ils sont présents.

Le terme *C* est quant à lui évalué par un calcul multi-références MP2, en utilisant l'espace d'IC précédemment utilisé comme fonctions d'ondes d'ordre zéro. Le calcul est effectué au moyen de la version diagrammatique [21,22] du programme CIPSI [20]. Ainsi les tri et quadri-excitations sont traitées perturbativement à l'ordre 2 en énergie.

Enfin, pour interpréter les spectres observés, il est nécessaire d'avoir une idée de l'intensité des transitions calculées. Dans le cadre du modèle Z+1, ces intensités ne peuvent pas être évaluées facilement, du fait du nombre " non physique " d'électrons dans la molécule Z+1. C'est pourquoi les intensités sont estimées en calculant le moment de transition entre l'orbitale 1s et l'orbitale i* :

$$I(1s \rightarrow i^*) \approx c_0^2 \left|\langle 1s|\vec{\nabla}|i^*\rangle\right|^2 \text{ ou } I(1s \rightarrow i^*) \approx c_0^2 \left|\langle 1s|\vec{r}|i^*\rangle\right|^2$$

où c_0^2 est le poids du déterminant 1s → i* dans la fonction d'onde. Cette approximation ne se justifie en réalité que si c_0^2 est proche de 1 (excitation mono-électronique) et n'est pas valable en particulier pour les "shake up".

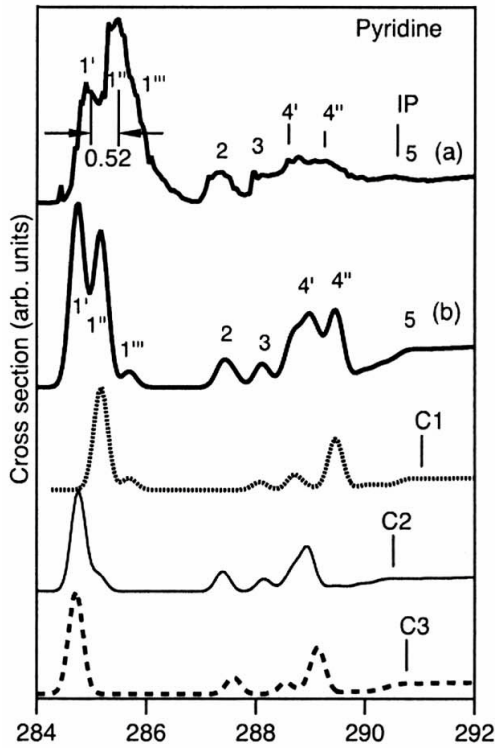
c) Article 9 : Electronic excitation of gaseous pyrrole and pyrazole by inner-shell electron energy loss spectroscopy (http://dx.doi.org/10.1063/1.477149)

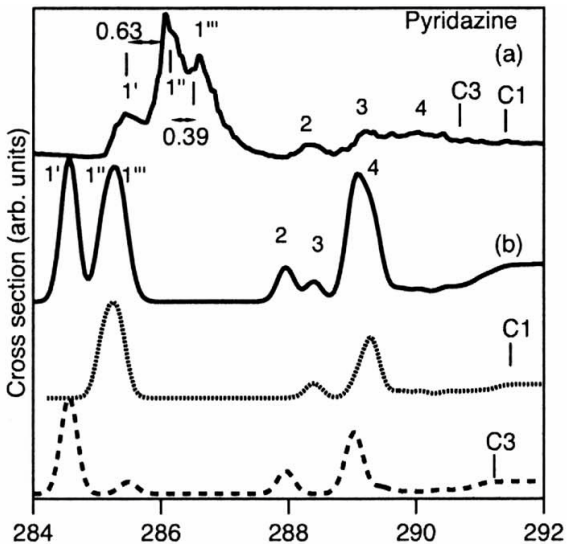
Article 10 : The core excitation of pyridine and pyridazine: An electron spectroscopy and *ab initio* study (http://dx.doi.org/S0021-9606(99)30212-9)

d) Article 11 : Re-analysis of the K-shell spectrum of benzene (http://dx.doi.org/10.1016/S0368-2048(00)00225-5)

e) Commentaires

Après la parution de l'article 10, les spectres d'excitation en couche interne de la pyridine ont été mesurés par NEXAFS avec une meilleure résolution (65 meV pour C1s et 150 meV pour N1s) [191]. Des calculs de type STEX, DFT et CI ont permis de simuler les spectres et la structure vibrationnelle a été prise en compte au moyen d'un modèle de type couplage linéaire. En particulier, on montre que les effets vibrationnels sont responsables du mauvais rapport des intensités calculées des deux pics C1s → 1π* par rapport à l'expérience :





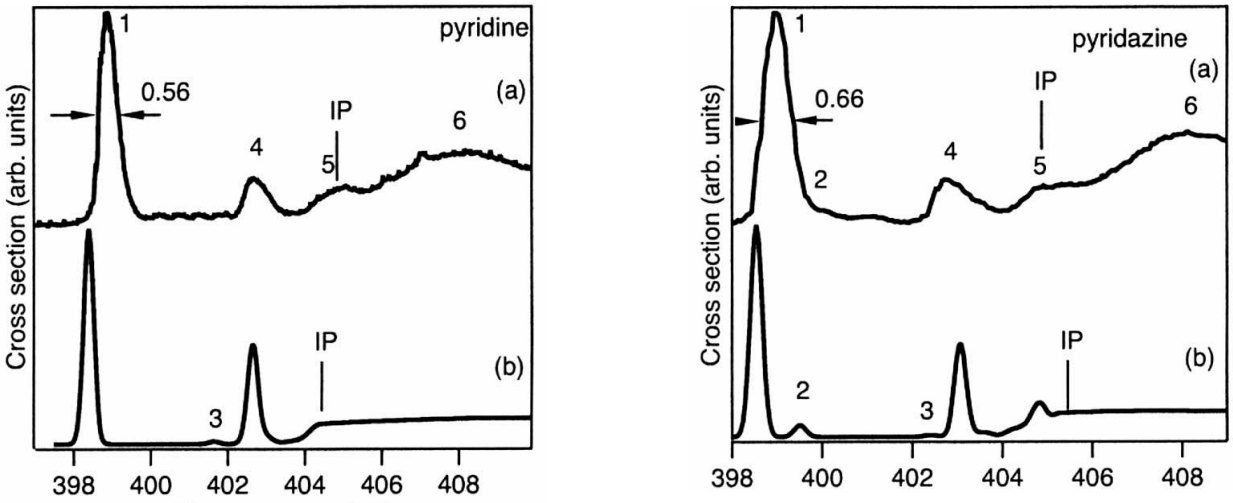


Figure 3.7. Spectres NEXAFS mesurés (en haut) et calculés de la pyridine d'après [191].

Un autre effet, que nous avions mis en évidence aussi dans le cas du benzène (tableau 6, article 11), est l'influence des orbitales de Rydberg et des di-excitations sur les énergies (et les TV) des transitions N1s → π* calculées (tableau page suivante). Comme pour le benzène, on voit que l'absence d'orbitales de Rydberg dans le calcul prédit l'excitation vers l'OM 3π* au-dessus du seuil d'ionisation. Pour les excitations 1π* et 2π*, ce sont les di-excitations qui influent le plus. On remarque que les calculs de l'article 11, en dépit d'une taille d'IC et d'un nombre d'orbitales de Rydberg relativement limités, reproduisent assez correctement les TV et même mieux que ceux de la référence [191].

Rydberg ?	Espace Actif	Nombre d'électrons	$1\pi^*(b_1)$	$2\pi^*(a_2)$	$3\pi^*(b_1)$
Non	3π/1*s*/3π*	6/1/1	401.68	403.52	407.80
TV			4.41	2.57	-1.71
Oui	3π/1*s*/24π*	6/1/1	401.68	403.53	404.99
TV			4.42	2.57	1.10
Oui	3π/1*s*/24π*	6/1/1;5/1/2	400.61	402.18	404.84
TV			5.49	3.92	1.25
TV (Article 10)			5.79	4.30	1.51
TV exp.			6.1	4.9	2.2

Plus récemment, les spectres K-shell des azabenzènes (pyridine, pyridazine, pyrimidine, pyrazine et *s*-triazine) ont été à nouveau mesurés par NEXAFS et calculés par une méthode DFT (deMon) [192]. Les énergies absolues, obtenues avec une correction relativiste de +0.3 eV pour N et + 0.2 eV pour C, ont une précision de quelques dixièmes d'eV. L'interprétation des spectres ne diffère pas sensiblement de celle présentée dans l'article 10 et dans Kolczewski *et al.* [191].

Le spectre K-shell du benzène a depuis était remesuré par rayonnement synchrotron dans plusieurs articles [193-195], le premier étant paru en même temps que l'article 11. La meilleure résolution permet de distinguer une structure fine [195] :

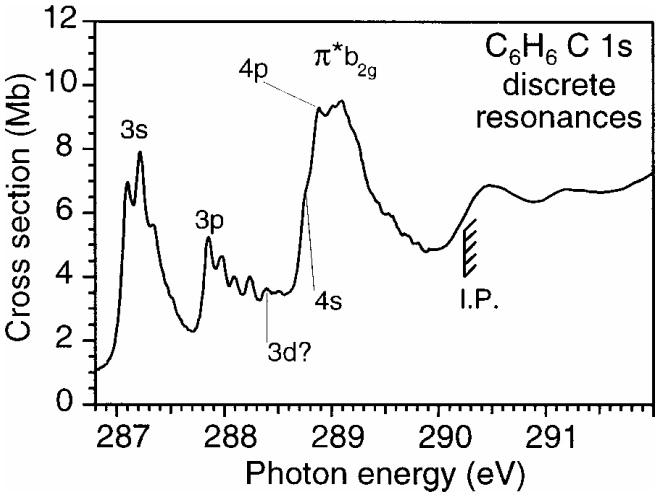


Figure 3.8. Spectre NEXAFS du benzène d'après [195].

La comparaison du spectre de C_6H_6 avec celui de C_6D_6 [194] montre que certains de ces pics sont d'origine vibrationnelle. Dans deux de ces articles [193,194], l'attribution a été faite sur la base de calculs de type DFT, notamment avec StoBe [196]. Les différences sont assez sensibles par rapport à l'article 11, notamment pour le pic à 287 eV attribué à une surprenante transition σ*(C-C), le pic à 288 eV étant lui attribué à une transition σ*(C-H) [193]. En ce qui concerne la bande à 289 eV, le caractère di-excité de la transition n'est pas présent dans les calculs DFT. Pour une attribution définitive, il faudrait reprendre les calculs d'IC en utilisant la méthode décrite dans la section suivante, accompagnés éventuellement de calculs de structure vibrationnelle.

f) Inconvénients du modèle du cœur équivalent

Comme le montrent les articles précédents, en particulier celui portant sur le benzène, le modèle Z+1 présente un certain nombre d'inconvénients pour les calculs d'états excités de cœur. Le principal défaut est lié à la présence d'un électron et d'un proton surnuméraires par rapport à l'état fondamental : il n'est pas possible d'obtenir les énergies d'excitation absolues mais seulement les TV. De plus, les états triplet et singulet de spin sont décrits par un même doublet (alors que des transitions vers des triplets ont été observées en ISEELS [197]). Il n'est pas non plus possible d'obtenir des intensités fiables lorsque la fonction d'onde n'est pas correctement décrite par un seul déterminant (shake up). De plus, si l'on veut s'intéresser à des excitations d'autres couches (2s, 2p, 3s, 3p …) pour des éléments plus lourds, ce modèle ne s'applique plus. On peut aussi ajouter qu'il impose *de facto* une approche localisée du trou de cœur (section 4.c). Comme il est maintenant possible de faire converger des calculs d'états de cœur, ce modèle s'avère surtout utile pour sa puissance d'interprétation, par exemple pour expliquer la géométrie des molécules excitées de cœur. Notons toutefois que le groupe de Cederbaum [198,199] a développé récemment un modèle corrigé (cECM) qui donne accès aux " vraies " énergies de cœur.

4) *Méthodes* ab initio *explicites*

Les méthodes " explicites " utilisent des OM issu d'un calcul comprenant un vrai trou de cœur plutôt que de recourir au modèle du cœur équivalent. Normalement, ce calcul est du type Hartree-Fock ou DFT. En particulier, pour autant que nous le sachions, il est très difficile [200], voire impossible de faire des calculs du type MCSCF/CASSCF avec un trou dans une orbitale de

cœur. En vertu du principe variationnel, le calcul converge vers un état avec le trou dans une couche de valence. Il semble qu'il soit possible de faire des calculs multi-configurationnels avec DALTON par la méthode RASSCF dans des atomes [201] ou de petites molécules telles que O_2 [202]. Dans ce dernier cas, on a fixé l'occupation des orbitales $1\sigma_g$ et $1\sigma_u$ à trois électrons mais ces orbitales sont "gelées" lors du calcul RASSCF.

a) Quelques exemples

De nombreuses méthodes ont été ou sont utilisées depuis plusieurs décennies pour calculer les énergies d'ionisation/excitation de cœur. On peut distinguer les méthodes où l'on utilise les OM issues d'un calcul de l'état fondamental (" frozen ") de celles où ce sont les OM d'un état de cœur qui sont employées (" relaxed "). Lorsque ces OM de référence sont de type Hartree-Fock, on peut utiliser pour le traitement post-Hartree-Fock les mêmes techniques que celles utilisées pour traiter les excitations de valence :

- La méthode SAC-CI [118-121], avec l'approche " frozen ", a été utilisée, par exemple, pour le calcul de l'ion de cœur de l'eau par Sankari *et al.* [203]. Elle a été maintenant adaptée [204] pour utiliser les OM de l'ion de cœur. Les méthodes Coupled Cluster du type EOM-CCSD ont aussi été utilisées ponctuellement [205]. On peut aussi utiliser les méthodes de paires telles que MCPF [206] et MCCEPA [200].

- La méthode LSCF [207] a été aussi appliquée dans le contexte de la spectroscopie de cœur [208,209]. Cette technique résout notamment le problème de la non-orthogonalité entre l'état fondamental et l'état de cœur propre aux méthodes de type " Δ " (ΔSCF, ΔKS, ΔMP2 …). Par ailleurs, il est possible de geler l'orbitale de cœur mono-occupée. Les applications concernent l'ionisation de cœur de macromolécules biologiques (dans un modèle QM/MM).

- Le programme STEX de Ågren [191,210-213] est du type " échange statique " [214] : il est basé sur une modification de l'approximation Tamm-Dancoff de la RPA, où l'on néglige le couplage des excitations provenant des couches internes d'atomes différents. Les énergies d'excitation de cœur sont obtenues à partie de celle de l'ion de cœur sans tenir compte des effets dus à l'électron supplémentaire, car on ajoute l'énergie mono-électronique calculée en résolvant une équation Hartree-Fock de l'électron de cœur. La méthode STEX permet de décrire les résonances de forme du continuum en utilisant une base étendue constituée d'un grand nombre d'orbitales diffuses. Ceci est rendu possible par l'usage de méthodes SCF directes (DSCF). La technique a été perfectionnée en remplaçant la densité électronique de l'ion par celle du premier état excité de cœur ("screened potential" [211]. La méthode STEX est maintenant disponible dans la dernière version du code DIRAC [215-217].

- Le programme GSCF3 de Kosugi [218-220] est lui aussi du type "échange statique", et utilise les IVO [214]. Par contre, il n'est pas capable de décrire le continuum. La précision de ces programmes est de l'ordre de 1 eV pour les atomes légers.

- Les méthodes de type propagateurs telles que ADC(2) [221,222] et ADC(4) [223,224] pour l'ionisation. Ces méthodes sont utilisées intensivement dans le contexte de l'excitation de cœur ([225] et références citées). Dans ce contexte, elles sont basées sur l'approximation de la séparation cœur-valence [226], c'est-à-dire que toutes les

configurations utilisées pour décrire l'état excité ont exactement une orbitale de cœur mono-occupée – c'est aussi le cas dans nos propres calculs. Il n'y a donc pas entre autres de configurations avec une orbitale de cœur complètement vide. ADC(2) a pour particularité d'être "size-consistent" et d'utiliser les OM de l'état fondamental, la relaxation s'effectuant par les mono et di-excitations. Les énergies et moments de transition des états décrits par une mono-excitation sont exacts au second ordre. Par contre, la description de la relaxation des états doublement excités ("shake up") est incomplète, puisque qu'il faudrait inclure des excitations d'ordre supérieur.

- Récemment, les méthodes basées sur la DFT se sont généralisées en spectroscopie de cœur. Les premiers articles publiés par Chong et Bureau [183-186,227-232] utilisaient deMon [233,234] et concernaient essentiellement l'ionisation de cœur. Il est maintenant possible de calculer des spectres d'excitation cœur avec ADF [235-237], le programme StoBe [196], une variante de deMon optimisée pour les spectres de cœur, ou encore plus récemment ORCA [238,239]. Grâce à l'inclusion d'une partie de la corrélation dans une fonction d'onde mono-déterminantale, ces programmes permettent de calculer facilement les spectres K-shell (ou d'autres couches) de systèmes de grande taille en un temps très court. Ils permettent aussi de traiter les phases liquides ou solides (en particulier l'eau et la glace [240-243]). De plus, les calculs peuvent être faits en utilisant l'approximation du potentiel de transition [244,245], une idée ancienne de Slater : on montre que si l'on laisse une occupation fractionnaire de ½ dans la couche excitée, les effets de relaxation sont pris en compte jusqu'au second ordre. Les résultats améliorent sensiblement les valeurs STEX [185,246]. Pour ce qui est du choix de la fonctionnelle utilisée, de nombreuses publications ont étudié la question [247-254]. Une modification spécifique de B3LYP a même été proposée [248]. Cependant, l'utilisation d'OM DFT n'est pas un bon choix si l'on a l'intention de faire des calculs d'IC par la suite.

- Les méthodes d'IC ont longtemps été illustrées par les travaux du groupe de Decleva [255-287]. La méthodologie employée était proche de la nôtre : calcul de l'ion de cœur au moyen de MELDF [288], puis calcul d'interaction de configurations avec QDPT [289]. Cette méthode ne semble plus utilisée depuis 2001 [287] et les auteurs se sont orientés vers la description du continuum au moyen de fonctions B-splines [290-295], puis l'application de la TD-DFT à l'excitation de cœur, dans ADF [296-301].

Comme pour les calculs d'excitation de valence, les méthodes TD-DFT (notamment dans ADF et StoBe) sont à l'heure actuelle employées de plus en plus fréquemment pour l'excitation de cœur, en raison de leur coût plus faible que les méthodes de type IC ou propagateurs.

b) Méthodologie choisie

La méthode de calcul que nous avons mise au point en 2001-2002 pour le calcul des spectres d'excitation de cœur s'inspire directement de la procédure utilisée précédemment avec le modèle du cœur équivalent. Une des différences tient au fait que les OM utilisées comme base commune pour la description des états de cœur sont maintenant des OM du " vrai " ion de cœur. Celles-ci sont dorénavant obtenues au niveau ROHF-GVB [302] en utilisant le programme GAMESS-US [303,304]. En général, le calcul est amorcé en utilisant les OM cœur équivalent pour accélérer la convergence. Les algorithmes DIIS [305] ou SOSCF [302] peuvent être utilisées indifféremment. L'énergie trouvée (à laquelle on soustrait évidemment l'énergie RHF de l'état fondamental) fournit directement l'énergie d'ionisation de cœur au niveau ΔSCF. Cette valeur peut d'ailleurs être raffinée au niveau MP2, en utilisant les méthodes RMP [306,307] ou ZAPT [308-310]

implémentées dans GAMESS. Il est en effet important de se rappeler qu'en présence d'une couche ouverte, il n'y a pas de forme unique de la théorie MP2 [310,311]. Pour rester cohérent avec les états excités de cœur, l'énergie de l'ion de cœur est en fait celle calculée avec CIPSI en prenant le seul déterminant ROHF comme fonction d'onde d'ordre zéro.

Comme précédemment, les énergies d'excitation de cœur 1s → i* sont donc obtenues en corrigeant l'énergie d'ionisation de cœur :

$$E(1s \rightarrow i^*) = E(1s \rightarrow \infty) + \varepsilon_{i^*} + P + C$$

Le terme de repolarisation *P* est toujours évalué en diagonalisant la matrice d'IC formée de toutes les mono-excitations par rapport aux états mono-excités de cœur, ce qui peut s'écrire :

$$\Psi_{CI} = \sum_{i^*}\left[C_{i^*} + \sum_{b}\sum_{k} C_{bk} a_b a_k^+\right] a_{1s} a_{i^*}^+ \Psi_{Ref}$$

Où l'indice b désigne les OM occupées, l'indice k les OM virtuelles, l'indice i* les OM virtuelles correspondant aux états excités de cœur les plus bas. L'indice k balaye cette fois l'ensemble des virtuelles, compte tenu du fait qu'on a gagné un ordre de grandeur sur la taille de la matrice d'IC.

Le terme de corrélation *C* reste calculé en effectuant un calcul multi-référence MP2 sur cette matrice d'IC, utilisée comme fonction d'onde d'ordre zéro, avec cette fois-ci la dernière version du CIPSI diagrammatique [312-317]. Afin de réduire le temps de calcul, on utilise la méthode d'extrapolation proposée par Angeli *et al.* [318]. En effet, la plupart des déterminants de la matrice d'IC ont un poids très faible dans la fonction d'onde obtenue. On peut donc diviser l'espace S en deux classes (CIPSI diagrammatique à trois classes [312-317]), et n'effectuer le calcul de perturbation que sur le sous-espace appelé G contenant uniquement les déterminants " les plus importants ". En pratique, ces déterminants sont choisis si leur poids est supérieur à un seuil τ fixé arbitrairement :

- Diagonalisation de la matrice d'IC : $P_S H P_S \left|\Psi_m^{(0)}\right\rangle = E_m^{(MR)} \left|\Psi_m^{(0)}\right\rangle$ avec : $P_S = \sum_{N \in S} \left|N\right\rangle\left\langle N\right|$
- Obtention d'une fonction d'onde d'ordre zéro de l'état m, exprimée sur l'espace S :

$$\left|\Psi_m^{(0)}\right\rangle = \sum_{N \in S} C_N^m \left|N\right\rangle$$

- Sélection du sous-espace G : le déterminant $\left|N\right\rangle$ appartient à G si son poids dans la fonction d'onde de $\left|\Psi_m^{(0)}\right\rangle$ est supérieur à un seuil τ :

$$\left\{ G \subset S \;\middle|\; \left|N\right\rangle \in G \Leftrightarrow W_G^{(m)} = \sum_{N \in S} \left|C_N^m\right|^2 \geq \tau \right\}$$

Dans la méthode d'extrapolation proposée par Angeli *et al.* [318], on effectue le calcul CIPSI perturbé pour quelques valeurs décroissantes de τ, par exemple 0.999, 0.998, 0.997, 0.996, 0.995, et 0.994. On trace alors pour chaque état calculé les énergies perturbées en fonction de τ, et on extrapole les énergies correspondant à τ = 1 (c'est-à-dire G ≡ S) par une méthode de moindres carrés.

Pour illustrer cette idée, on peut prendre un exemple où le calcul complet ne prend pas trop de temps, avec un nombre restreint d'états. La courbe ci-dessous montre les énergies des états de symétrie A_2 (Rydberg 3d, 4d et 5d), du 2,5-dihydrofurane au seuil de l'oxygène :

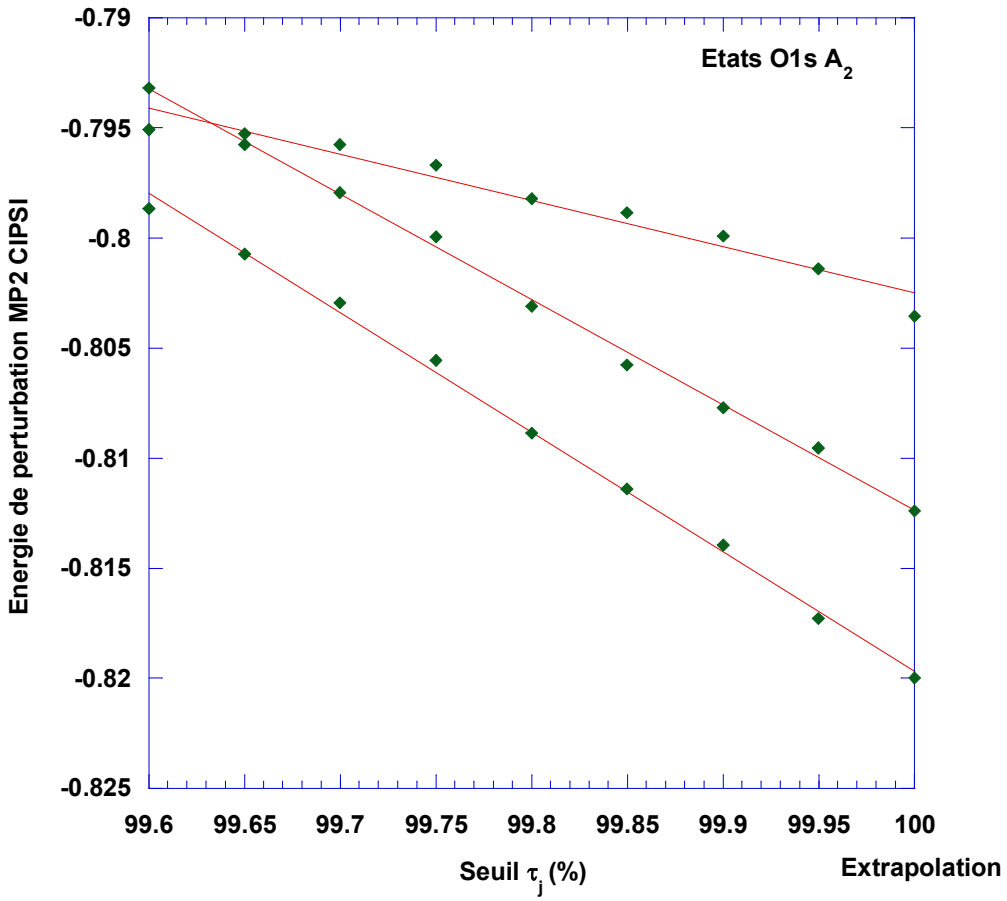


Figure 3.9. Exemple d'extrapolation par CIPSI diagrammatique.

Comme on peut le voir l'erreur commise est de l'ordre de quelques milliHartrees, soit environ 0.1 eV, ce qui est négligeable dans la gamme d'énergie étudiée. Le gain en temps de calcul se devine aisément en regardant le nombre de déterminants utilisés pour chaque valeur de τ :

τ	N	τ(Etat 1)	τ(Etat 2)	τ(Etat 3)
0.960	62	.960	.985	.963
0.965	100	.965	.985	.967
0.970	158	.970	.986	.971
0.075	238	.975	.988	.975
0.980	364	.980	.990	.980
0.985	580	.985	.992	.985
0.990	994	.990	.994	.990
0.995	1802	.995	.996	.995

Soit un total de 1802 déterminants (sur un total de 9282 soit un cinquième) qui contiennent 99.5 % des fonctions d'ondes du calcul complet. On peut aussi remarquer que 62 déterminants (soit 0.67 %) concentrent déjà 96% des fonctions d'onde.

Dans un certain nombre de cas, détaillés dans les articles qui suivent, les fonctions d'onde calculées montrent un mélange de mono et di-excitations. La question se pose alors de savoir si la transition calculée est mono-excitée ou correspond à un véritable " shake up ". En particulier, le caractère multi-configurationnel de la fonction d'onde peut être un artefact de l'IC dû à l'emploi des OM de l'ion de cœur pour décrire les états excités de cœur. Afin de trancher la question, nous utilisons la méthode des " orbitales naturelles " initialement proposée par Löwdin [319]. La présence de quatre orbitales mono-occupées signe sans ambiguïté la présence d'un état di-excité. La nature de l'état (valence et/ou Rydberg), est diagnostiquée en comparant la valeur moyenne de r^2 $<r^2>$ à celle de l'état fondamental.

c) Localisation *vs* délocalisation du trou de cœur

La question de la localisation du trou de cœur est très largement débattue [320], au moins depuis Snyder en 1972 [321], qui a le premier suggéré que le trou de cœur devait être localisé. Il faut distinguer le cas des molécules diatomiques homonucléaires.

- Cas des molécules diatomiques homonucléaires

Considérons l'ionisation de cœur d'une molécule possédant deux atomes lourds équivalents – le cas le plus simple étant une molécule diatomique homonucléaire telle que N_2. Dans l'état fondamental, il existe deux façons distinctes de se représenter les couches 1s :

- dans une représentation de type OM, les deux OA 1s de chacun des atomes G et D vont se combiner pour donner naissance à deux OM σ_g et σ_u quasi-dégénérées et qui respectent la symétrie du groupe $D_{\infty h}$ de la molécule :

$$\sigma_{g,u} = \frac{1}{\sqrt{2\left(1+\langle 1s_G | 1s_D \rangle\right)}}\left(1s_G \pm 1s_D\right)$$

  Quantitativement, la valeur du recouvrement $\langle 1s_G | 1s_D \rangle$ est négligeable, au plus de l'ordre de 10^{-4} [322]. La fonction d'onde de l'état fondamental s'écrit, en négligeant les électrons de valence, $\Phi_0^d = \left|\sigma_g^2 \sigma_u^2\right|$ et on peut créer deux ions de cœur $\Phi_g^d = \left|\sigma_g^1 \sigma_u^2\right|$ et $\Phi_u^d = \left|\sigma_g^2 \sigma_u^1\right|$, qui représentent la formulation délocalisée (d) de l'ionisation de cœur. Les énergies d'ionisation de cœur diffèrent par une quantité ΔE_{gu} assez faible.

- Dans une représentation de type VB, les orbitales $1s_G$ et $1s_D$ restent localisées sur chacun des atomes G et D et on peut construire deux déterminants dégénérés :

$$\Phi_G^\ell = \left|1s_G^1 1s_D^2\right|$$
$$\Phi_D^\ell = \left|1s_G^2 1s_D^1\right|$$

Quant à la fonction d'onde de l'état fondamental, elle s'écrit : $\Phi_0^\ell = \left|1s_G^2 1s_D^2\right|$. Pour restaurer la symétrie des fonctions d'onde des ions, il est nécessaire de les combiner pour aboutir à la description localisée (ℓ) :

$$\Phi^{\ell}_{g,u} = \frac{1}{\sqrt{2\left(1+\left\langle \Phi^{\ell}_{G} \middle| \Phi^{\ell}_{D} \right\rangle\right)}}\left(\Phi^{\ell}_{G} \pm \Phi^{\ell}_{D}\right)$$

avec pour les énergies :

$$E^{\ell}_{g,u} = \left\langle \Phi^{\ell}_{G} \middle| H \middle| \Phi^{\ell}_{G} \right\rangle \pm \frac{\left\langle \Phi^{\ell}_{G} \middle| H \middle| \Phi^{\ell}_{D} \right\rangle}{1 \pm \left\langle \Phi^{\ell}_{G} \middle| \Phi^{\ell}_{D} \right\rangle} \text{ vu que } \left\langle \Phi^{\ell}_{G} \middle| H \middle| \Phi^{\ell}_{G} \right\rangle = \left\langle \Phi^{\ell}_{D} \middle| H \middle| \Phi^{\ell}_{D} \right\rangle$$

On voit que si l'élément de couplage $\beta = \left\langle \Phi^{\ell}_{G} \middle| H \middle| \Phi^{\ell}_{D} \right\rangle$ est faible, les énergies d'ionisation de cœur sont quasi-dégénérées et ΔE_{gu} est faible.

Il est important de remarquer que les deux représentations sont strictement équivalentes. Contrairement à ce qui est souvent écrit, la création du trou de cœur n'implique pas une rupture de symétrie et la localisation du trou de cœur : les deux atomes étant indiscernables, l'état quantique est une superposition des deux situations où le trou est créé sur l'atome de gauche et sur celui de droite. En particulier l'écart ΔE_{gu} a la même valeur dans les deux représentations et il est en principe accessible à l'expérience. Cela a été confirmé dans le cas de O_2 et N_2 [323], où on a pu montrer que la symétrie d'inversion était préservée. De même, en étudiant l'effet Auger suivant l'excitation 1s $\rightarrow$ σ* de O_2, Björneholm *et al.* [324] ont montré qu'il est possible de distinguer les deux atomes par mesure de leur décalage Doppler : c'est la nature du processus de mesure lui-même qui brise la cohérence quantique. En fait, on obtient un état intriqué au sens de Bell et le même phénomène a été retrouvé récemment dans le cas de N_2 [325,326]. Une autre manière de briser la symétrie consiste à pouvoir distinguer les deux atomes d'azote, ce qui a été fait sur la molécule $^{14}N^{15}N$ [327].

L'origine de la croyance selon laquelle l'ionisation de cœur induit une localisation du trou dans les molécules diatomiques vient de ce que ΔE_{gu} est très petit : il a été mesuré à 0.105 eV dans C_2H_2 [328] et 0.097 eV dans N_2 [329]. Il diminue d'ailleurs dans C_2H_4 et C_2H_6 car la liaison C-C s'allonge [328]. Une autre source de confusion tient au fait qu'au niveau théorique, l'énergie calculée au niveau Hartree-Fock est plus basse si l'on utilise des orbitales localisées à la place d'orbitales délocalisées, c'est-à-dire si l'on brise la symétrie. Cela a été d'abord montré par Bagus et Schaefer dans le cas de l'ion de cœur de O_2 [330], qui ont conclu que l'électron était éjecté spécifiquement de l'un des atomes. Comme on vient de le voir, cette interprétation est incorrecte. Plus tard, il a été montré, dans le contexte de l'IC [331,332] et dans celui des méthodes de propagateurs [333], que la levée de la contrainte de symétrie implique qu'une fraction importante du terme de corrélation *C* se retrouve incorporée dans le terme de relaxation *P*. Plus précisément, dans le cas de l'IC, Denis *et al.* [331,332] ont comparé l'approche " traditionnelle " (OM délocalisées) à l'approche " excitonique " (OM localisées). L'effet dépend de la nature des excitations incluses dans l'IC :

- les excitations intra-valence (σ $\rightarrow$ σ* et π $\rightarrow$ π*) provoquent un important abaissement de l'énergie de l'ion de cœur, représentant la polarisation gauche-droite des couches de valence créée par le trou localisé. Dans le modèle délocalisé, cet effet n'apparaît que si l'on inclut dans l'IC des di-excitations du type σ $1s\sigma_u \rightarrow \sigma^* 1s\sigma_g$, ce qui correspond à un effet de corrélation.

- Pour les mono-excitations des σ/π vers les autres OM virtuelles (notamment de Rydberg), si l'OM a un caractère anti-liant, on se retrouve dans le cas précédent. Si l'OM a un

caractère pseudo-liant (σ ou π), il n'y a pas de différence entre les approches localisée et délocalisée.

- Pour les mono-excitations des paires libres n vers des OM virtuelles v situées dans la même région de l'espace, la correction est deux fois plus importante dans le modèle localisé que dans le modèle délocalisé. La partie manquante peut être récupérée au moyen de di-excitations de type n $1s\sigma_u \rightarrow$ v $1s\sigma_g$.

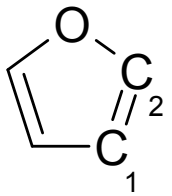
En résumé, on a :

OM délocalisées	$\rightarrow$	OM localisées
Di-excitations	$\rightarrow$	Mono-excitations
Effet de corrélation	$\rightarrow$	Effet de repolarisation

Ceci explique pourquoi un calcul Hartree-Fock sans symétrie donne une énergie plus basse : le calcul localisé contient les mono-excitations qui décrivent la repolarisation autour du trou alors que dans un calcul avec symétrie, cet effet ne peut être décrit que par des di-excitations, absentes en Hartree-Fock. Le raisonnement ne se limite pas à l'ionisation de cœurs des molécules diatomiques, ni aux calculs Hartree-Fock vu que le phénomène se produit aussi en DFT [334]. On peut d'ailleurs remarquer que des fonctions d'onde à symétrie brisées ont aussi été utilisées pour le calcul d'états de valence [335,336] . Dans ce cas là aussi, l'énergie Hartree-Fock est plus basse, ce qui prouve bien que le problème n'est pas lié à une hypothétique localisation du trou de cœur.

En pratique, la plupart des calculs *ab initio* en spectroscopie de cœur (y compris les cas détaillés dans les articles ci-dessous) utilisent une approche localisée qui donne des énergies plus proches de l'expérience – à ceci près que l'on suppose le paramètre $\beta = \left\langle \Phi_G^\ell \middle| H \middle| \Phi_D^\ell \right\rangle$ négligeable. Les méthodes VB ont d'ailleurs été employées dans ce contexte [337,338]. En conséquence, lorsque la molécule contient des atomes chimiquement équivalents, les calculs sont faits dans un sous-groupe du groupe de symétrie réel de la molécule – même si la géométrie employée est symétrique. Une astuce simple pour obtenir des OM localisées est d'amorcer le calcul avec des OM de type Z+1 : par essence, elles sont localisées et constituent un bon point de départ du calcul. Il ne faut toutefois pas oublier qu'en réalité les deux atomes équivalents sont indiscernables et qu'en théorie, pour obtenir une fonction d'onde de cœur qui respecte la symétrie de la molécule, il faudrait combiner les OM obtenues pour chacun des atomes équivalents. Ceci ne serait pas évident, notamment dans le cas du benzène (six carbones équivalents). L'inconvénient majeur est que la réduction de la symétrie se traduit par un temps de calcul plus important.

A titre d'exemple, considérons la molécule de furane, qui comprend deux types d'atomes de carbone non-équivalents :



Voici les énergies ΔSCF obtenues (en eV, base TZP, géométrie RHF) dans le cas du furane dans les deux représentations :

		Koopmans	Délocalisé	Localisé	Exp.
			C_{2v}	C_s	
Ion C_1	$1s(a_1)^{-1}$	305.505	297.824	} 290.810	290.32/290.60
Ion C_1	$1s(b_2)^{-1}$	305.480	297.783		
Ion C_2	$1s(a_1)^{-1}$	307.026	300.047	} 292.066	291.81/291.59
Ion C_2	$1s(b_2)^{-1}$	307.026	300.052		
C_1	$1s(a_1) \rightarrow \pi^*(b_1)$		294.915	286.742	285.76
C_1	$1s(b_2) \rightarrow \pi^*(b_1)$	Interdite	294.870		
C_1	$1s(a_1) \rightarrow \pi^*(a_2)$	Interdite	295.823		
C_1	$1s(b_2) \rightarrow \pi^*(a_2)$		295.788		287.3
C_2	$1s(a_1) \rightarrow \pi^*(b_1)$		296.121	287.891	286.64
C_2	$1s(b_2) \rightarrow \pi^*(b_1)$	Interdite	296.124		
C_2	$1s(a_1) \rightarrow \pi^*(a_2)$	Interdite	298.704		
C_2	$1s(b_2) \rightarrow \pi^*(a_2)$		298.710		288.66

On remarque que le théorème de Koopmans (énergies mono-électroniques des orbitales 1s de l'état fondamental de la molécule), donne des valeurs trop grandes d'environ 15 eV pour l'ionisation. La levée de la contrainte de symétrie abaisse les énergies d'une dizaine d'eV, ce qui ramène les valeurs calculées à quelques dixièmes d'eV des valeurs expérimentales. On voit aussi que les deux atomes C_1 étant plus proches l'un de l'autre que les atomes C_2, ils interagissent plus d'où des différences d'énergie a_1 - b_2 plus élevées dans C_1 que dans C_2 où elles sont négligeables.

- Cas des molécules polyatomiques

Lorsqu'on a affaire à des molécules polyatomiques hautement symétriques, la localisation du trou de cœur devient possible mais par l'intermédiaire d'un effet vibronique : on parle de localisation dynamique, prédite initialement par Domcke et Cederbaum dans le cas de CO_2 [339,340]. Lorsque l'on crée un trou dans des orbitales de cœur (quasi)-dégénérées, le mouvement nucléaire crée un couplage non-adiabatique entre les états qui invalide l'approximation de Born-Oppenheimer, comme dans l'effet (pseudo)-Jahn-Teller bien connu [341-343]. Ce couplage n'est possible que via des modes de vibration non-totalement symétriques, ce qui explique que cet effet n'est pas présent dans les molécules diatomiques. Dans le cas de deux états, l'hamiltonien total sous forme localisée s'écrit sous la forme :

$$\begin{pmatrix} H_{11}^{\ell} & H_{21}^{\ell} \\ H_{12}^{\ell} & H_{22}^{\ell} \end{pmatrix}$$

et les termes hors-diagonaux dépendent de la différence d'énergie ΔE entre les deux états et de la différence entre les constantes de couplage linéaire $\delta\kappa$. Si ces paramètres sont négligeables, l'hamiltonien devient purement diagonal, ce qui signifie que le mouvement nucléaire de chacun des états (localisés) peut se traiter séparément. Ceci constitue le phénomène de localisation dynamique du trou de cœur. C'est ce qui se passe entre autres dans CO_2 [339,340,344], l'ozone [345] ou l'éthylène [346,347]. Si par contre, les deux atomes sont proches et fortement liés, le paramètre ΔE est grand et les deux états interagissent fortement : le trou reste délocalisé. Il semble que ce soit le

cas pour l'excitation O1s → σ* de SO_2 [348]. Dans l'exemple du furane cité plus haut, la localisation du trou de cœur est plus importante dans le cas de C_2 que pour C_1.

d) Le calcul des intensités de transitions

Une fois que l'on s'est affranchi du modèle du cœur équivalent, il est possible d'obtenir les intensités des transitions en calculant les forces d'oscillateur (dans l'approximation dipolaire électrique et dans la jauge longueur) :

$$f_L = \frac{2}{3}\omega\left|\left\langle \Psi_{CI} \left| \vec{\mathbf{r}} \right| \Psi_0 \right\rangle\right|^2$$

où ω est l'énergie de transition exprimée ici en unités atomiques. Il serait tout à fait possible de calculer les forces d'oscillateur dans la jauge vitesse :

$$f_V = \frac{2}{3}\frac{1}{\omega}\left|\left\langle \Psi_{CI} \left| \vec{\nabla} \right| \Psi_0 \right\rangle\right|^2$$

En vertu du théorème hyperviriel ([81], section FI18), les valeurs de f_L et f_V devraient être égales, à condition que les fonctions d'onde soient exactes. On peut d'ailleurs estimer la qualité de ces fonctions d'ondes en comparant les valeurs de f_L et f_V. Dans la plupart des articles ci-après, on s'est limité au calcul de f_L.

Le calcul de ces forces d'oscillateur pose un problème dans la mesure où les états excités de cœur sont décrits avec les OM de l'ion de cœur, alors que l'état fondamental est décrit avec ses propres orbitales obtenues au niveau RHF. Comme nous ne disposons pas d'un programme pouvant calculer les opérateurs avec des OM différentes, la fonction d'onde de l'état fondamental sera décrite elle aussi avec les OM de l'ion de cœur. Ces OM ne sont évidemment pas adaptées. Afin de compenser ce défaut, on repolarise " en sens inverse " ces OM de l'ion par une IC des mono-excitations par rapport au déterminant de l'ion. La fonction d'onde Ψ_0 de l'état fondamental s'écrit donc :

$$\Psi_0 = \sum_b \sum_k \left[C_{Ref} + C_{bk} a_b a_k^+\right] \Psi_{Ref}$$

Pour donner une idée, le poids du C_{Ref} du déterminant RHF Ψ_{Ref} (obtenue avec les OM de l'ion de cœur mais avec l'occupation de l'état fondamental) est typiquement ≈75%. Cette astuce permet donc d'éliminer le problème de la non-orthogonalité entre les OM du fondamental et celles de l'ion. Il est aussi possible de raffiner le calcul des forces d'oscillateurs par un calcul perturbatif (au 1er ordre vu que $\vec{r}$ est un opérateur mono-électronique). Comme on peut le voir dans la figure 1 de l'article 17 ci-dessous, les différences sont minimes, pour un temps de calcul beaucoup plus long (environ 1000 fois !).

Dans certains cas (voir le 2,5-dihydrofurane et la *s*-triazine au seuil de l'azote dans les articles 15 et 16), le spectre ISEELS montre des structures mal résolues à une énergie correspondant à une transition dipolaire électrique interdite par les règles de symétrie. On peut alors penser qu'il s'agit d'une transition non-dipolaire électrique, par exemple quadrupolaire électrique ou dipolaire magnétique. Dans ce cas, il apparaît nécessaire de calculer les forces d'oscillateurs correspondantes. Après consultation d'un certain nombre de manuels de physique atomique [349,350], il semble que ces grandeurs ne sont pas utilisées parce qu'elles n'ont pas d'analogue classique : on préfère se référer aux durées de vie (ou aux coefficients d'Einstein) correspondantes. Rien n'empêche

toutefois de transposer la définition des forces d'oscillateur dipolaires électriques. Partant de l'expression de Kauzmann [351] pour le coefficient d'Einstein d'émission spontanée A_{ij}, on obtient en u.a. :

$$f_{ij}^{QE} = \frac{1}{20}\alpha^2 \Delta E^3 \left|\langle i|\vec{r}.\vec{r}|j\rangle\right|^2$$

$$f_{ij}^{DM} = \frac{1}{6}\alpha^2 \Delta E \left|\langle i|\vec{r} \wedge \vec{p}|j\rangle\right|^2$$

Il est important de se souvenir que ces expressions ne sont valables que si la force d'oscillateur dipolaire électrique est nulle (pas de termes croisés qui donneraient une expression beaucoup plus compliquée). En pratique, le calcul de f^{QE} n'a été fait que dans le cas de la s-triazine (Article 16) pour expliquer une structure absente des calculs dipolaires-électriques. La valeur trouvée s'est révélée beaucoup trop faible.

e) Le problème du choix de la base d'orbitales atomiques

Le choix d'une base d'OA adaptée est une étape cruciale de tout calcul de chimie quantique. On sait depuis longtemps que des fonctions de moment angulaire élevé sont nécessaires pour obtenir des géométries correctes et calculer la corrélation dynamique. De même, la description des états de Rydberg impose d'inclure des fonctions diffuses. Dans le cas de l'excitation/ionisation de cœur, il existe un problème supplémentaire : on peut penser que les bases usuelles, optimisées sur l'état fondamental d'un atome, ne sont pas idéales pour la description des états de cœur. Comme on l'a vu plus haut, ceci est évident si l'on se réfère au modèle du cœur équivalent : un carbone avec un trou dans l'orbitale 1s ressemble à un atome d'azote. Dans ce cas, quelle base faut-il utiliser pour le décrire, celle du carbone ou celle de l'azote ? Ce problème ne semble pas avoir souvent été évoqué dans la littérature et on se contente souvent d'utiliser des bases standard. Quelques solutions ont toutefois été proposées :

- Comme le montre le calcul test sur le carbone et l'azote ci-dessus, il suffit d'utiliser une base totalement décontractée, ce qui génère des ANO. Cette méthode peut se révéler très coûteuse lorsque la taille du système augmente. On peut réserver la décontraction à l'atome excité de cœur.

- Karlsen et Børve [352] ont proposé d'utiliser les pseudo-potentiels de Stevens et Krauss [353] et d'Huzinaga [354], modifiés pour tenir compte du fait qu'il reste un seul électron dans la couche 1s. Ils ont montré que la géométrie de l'ion de cœur du méthane ainsi calculée était comparable à celle donnée par une base tous électrons. Cette approche présente les mêmes avantages et inconvénients que le modèle Z+1, en particulier au niveau du nombre d'électrons, ce qui la rend difficile d'utilisation pour le calcul des spectres de cœur. Certains auteurs [355] utilisent les pseudo-potentiels pour décrire les atomes non-excités de cœur dans la molécule, ce qui assure automatiquement la localisation du trou de cœur .

- Chong [356,357] a proposé de modifier par un facteur d'échelle approprié les exposants de la base cc-pVTZ.

- Dans le même ordre d'idée, Carniato et Millié [358] ont obtenu par une méthode de recuit simulé au niveau UHF des bases 6-31G et TZV optimisées pour les états de cœur, l'état fondamental restant décrit par la base standard correspondante. Ces nouvelles bases donnent des énergies proches de celles obtenues avec des bases beaucoup plus grandes (cc-pCV5Z), ce qui permet de traiter des systèmes de grande taille. Dans le cas des atomes légers (Li-F) ionisés de cœur, les valeurs absolues des énergies avec ces nouvelles bases sont plus basses qu'avec la base standard : 2.5-3 eV pour la 6-31G et 0.6-0.7 eV pour la TZV. Cette différence est probablement due au fait que les bases de Pople du type N-31G sont par construction mono-dzéta pour la couche 1s, alors que la base TZV de Dunning [359-361] présente l'avantage d'être dès le départ double-dzéta.

- Si l'on veut pouvoir décrire correctement les états du continuum, les programmes STEX et StoBe utilisent une grand nombre d'orbitales très diffuses pour "paver" l'espace. Idéalement, il faudrait utiliser une base d'ondes planes, tout en gardant des gaussiennes pour la partie discrète du spectre. Pulay [362] a par exemple proposé une méthode pour calculer l'opérateur de Coulomb et l'énergie de manière précise. Dans le contexte de l'excitation de cœur, le concept a été mis en œuvre par Ianmuzzi et Hutter [363] mais essentiellement en phases liquide et solide.

En ce qui nous concerne, compte tenu du fait que le calcul des intensités de transition nous oblige à utiliser la même base pour l'état fondamental et les états de cœur, nous utilisons les bases standard telles quelles. Comme les bases " correlation-consistent " de Dunning du type cc-pVNZ [364-371] sont elles aussi par construction mono-dzéta sur l'orbitale 1s, nous préférons utiliser l'ancienne base TZV de Dunning [359-361], augmentée d'une ou deux fonctions de polarisation, ainsi qu'un ensemble d'orbitales diffuses pour la description des états de Rydberg. Pour ces dernières, les deux premiers exposants, tirés de Dunning et Hay [359], permettent d'obtenir les suivants par une méthode "even-tempered" [372].

5) Applications

a) Article 12 : Core shell excitation of 2-propenal (acrolein) at the O1s and C1s edges : An experimental and *ab initio* study (http://dx.doi.org/110.1063/1.1527924)

b) Article 13 : Core shell excitation of furan at the O1s and C1s edges: An experimental and *ab initio* study (http://dx.doi.org/10.1063/1.1606441)

c) Article 14 : *Ab initio* and experimental study of the K-shell spectra of 2,5-dihydrofuran (http://dx.doi.org/10.1016/J.CHEMPHYS.2004.10.007)

d) Article 15 : C1*s* and N1*s* core excitation of aniline: Experiment by electron impact and *ab initio* calculations (http://dx.doi.org/10.1103/PHYSREVA.75.052719)

e) Commentaires

Les articles précédents montrent les améliorations apportées par la nouvelle méthode de calcul par rapport au modèle de cœur équivalent employé précédemment. Les énergies d'excitation de cœur sont calculées de manière absolue avec une précision de quelques dixièmes d'eV et les forces d'oscillateur sont maintenant évaluées correctement. Dans le cas de l'aniline, comme pour le benzène, l'excitation C1s → 3π* présente un fort caractère di-excité. Les populations issues de l'analyse par orbitales naturelles donne des taux d'occupation autour de 1.5 et 0.5, une bonne illustration des limites de l'approximation orbitalaire et de la distinction entre transitions mono- et di-excitées.

Pour les spectres au seuil de l'oxygène du furane et du 2,5-dihydrofurane, on remarque la présence d'une bande intense relativement étroite dans la partie montante de la raie la plus large (Fig. 3, Article 13 et Fig. 2, Article 14). On remarque même une structure fine dans le cas du furane (Fig. 2, Article 13). Les calculs attribuent ces bandes à des transitions de Rydberg mais les intensités calculées sont très faibles. Le même phénomène se reproduit dans le cas du THF (travail en cours) :

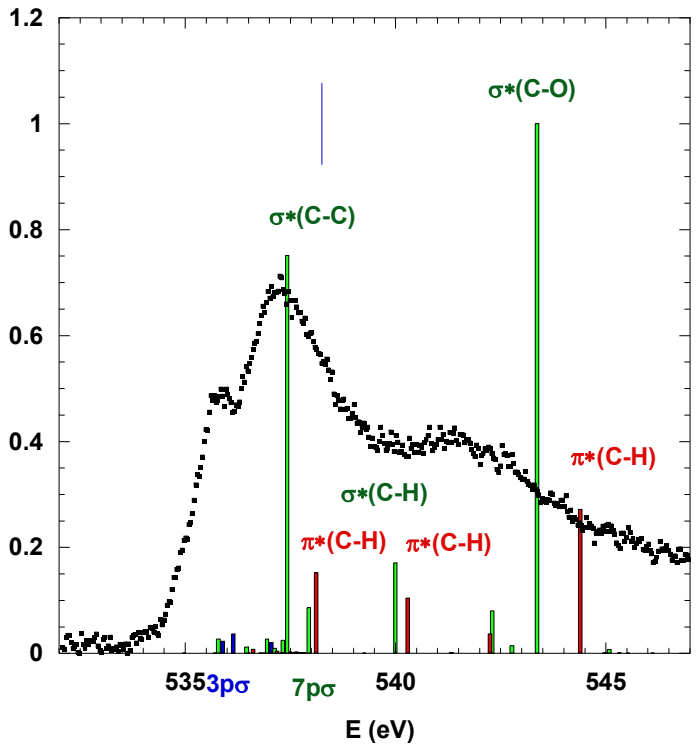


Figure 3.10. Spectres O1s mesuré et calculé du THF.

Pour le moment, il n'y a pas d'explication évidente à la mauvaise description de ces bandes par les calculs pour cette famille de molécules. Il semble exclu qui s'agisse d'une impureté dans l'expérience car l'énergie n'est pas la même dans chaque molécule :

	THF	2,5-dihydrofuran	Furane
→ A	535.89	535.72	537.57
B	537.25	537.27	539.17
C	541.49	541.15	545.3

De même, le spectre O1s du méthlyfurane mesuré à Liège (non publié), présente lui aussi une bande mal résolue autour de 538 eV. Par rapport à toutes les autres molécules étudiées, on ne voit pas non plus pour quelle raison cette bande serait mal décrite par les calculs. On peut supposer qu'il s'agit bien de transitions Rydberg dont l'intensité serait augmentée par des effets vibroniques (par exemple via le mode de "ring-puckering"). La meilleure résolution du rayonnement synchrotron permettrait peut-être de clarifier la situation.

6) *La prise en compte des vibrations et la géométrie des états excités de cœur*

a) Introduction

L'examen des spectres ISEELS des articles précédents montre que les raies observées ont souvent une largeur supérieure à la résolution d'appareil, même lorsque cette raie correspond à une seule transition électronique. Cette structure fut observée pour la première fois par Gelius *et al.* [373] en 1974. Ceci est dû à l'excitation vibrationnelle concomitante, qui peut être importante. Avec un rayonnement synchrotron, on peut même résoudre la structure fine vibrationnelle, en particulier en XPS pour des molécules de petite taille.

L'importance de la vibration permet en particulier d'étudier le degré de localisation du trou de cœur discuté plus haut. Même lorsque cette structure n'est pas bien résolue, il peut être intéressant de faire un calcul de facteurs de Franck-Condon pour expliquer la largeur des raies observées. Idéalement, il faudrait faire ce calcul pour chaque état électronique excité, ce qui n'est pas facile (voir cependant Article 16). Certains auteurs utilisent d'ailleurs la molécule Z+1 [374]. De plus, les différences constatées entre les énergies d'excitation de cœur calculées et le maximum d'une bande observée peuvent aussi s'expliquer par le fait que la bande vibrationnelle fondamentale 0-0 est décalée par rapport à l'énergie d'excitation verticale (souvent vers les basses énergies). Ce décalage joue un rôle dans les différences constatées entre les CEBE calculées et observées. Cette correction a été évaluée à environ 0.1 eV [375]. Toutefois, dans le cas des énergies d'ionisation de l'acide acétique (Article 18), cette correction peut atteindre 0.36 eV. Dans le cas du cyclopropane, cet effet explique pourquoi l'énergie de la transition 1s $\rightarrow$ σ^*(C-C) a une valeur calculée apparemment trop grande par rapport à l'expérience : après inclusion des effets vibrationnels, l'accord est excellent (figures 1 et 3, article 16).

Dans les molécules traitées dans les articles ci-dessous, les facteurs de Franck-Condon ont été évalués par la méthode de Domcke-Cederbaum [100-104], en se limitant au calcul de la matrice κ (approximation du couplage linéaire). Comme le remarque Hergenhan dans son article de revue [376], cette approximation est la plus fréquemment utilisée pour les molécules polyatomiques. Par contre, les effets de couplage vibronique, responsables notamment de la localisation dynamique du trou de cœur, n'ont pas été étudiés (pas de calcul avec un trou délocalisé). Ce type d'étude a été entrepris par le groupe de Cederbaum [340,377,378] mais pour un nombre limité de modes de vibration.

Dans le cas d'un état excité de cœur, la matrice κ ne peut en effet s'évaluer facilement (c'est-à-dire analytiquement) qu'au niveau ROHF-GVB. Par souci de cohérence, les fréquences harmoniques fondamentales sont donc obtenues au niveau HF, et sans appliquer de facteur correctif (" scale factor "). Elles sont donc surestimées d'environ 10% mais ceci a peu d'influence dans la mesure où la structure fine vibrationnelle est mal résolue dans les spectres ISEELS, en raison d'une trop faible résolution, et/ou à cause du recouvrement de multiples bande vibrationnelles.

Une importante excitation vibrationnelle est aussi le signe que la topologie de la surface d'énergie potentielle de l'état de cœur est très différente de celle de l'état fondamental. Ceci conduit

naturellement à se poser la question de la géométrie d'équilibre des états excités/ionisés de cœur (les premières tentatives sur des molécules triatomiques datant de la fin des années 1970 [379,380]). Dans le cas de l'ionisation de cœur, les variations de géométrie se concentrent autour de l'atome où le trou est créé. Dans le cas de l'excitation de cœur, plusieurs situations sont possibles en fonction de la nature de l'orbitale cible :

- S'il s'agit d'une orbitale de Rydberg, on s'attend à ce que la géométrie soit proche de celle de l'ion de cœur. Toutefois, comme le montrent les articles présentés ici, les OM 3s et 3p ont souvent un important caractère de valence, par exemple σ*(C-H), pouvant provoquer une rupture de la liaison et la fragmentation de la molécule.
- S'il s'agit d'une orbitale purement anti-liante (σ* ou π*), il peut y avoir la même rupture si la courbe de potentiel est dissociative ou seulement une modification de la géométrie. Expérimentalement, si l'on utilise des méthodes de coïncidence couplées au rayonnement synchrotron, on doit observer les fragments caractéristiques des ruptures de liaisons. Ces ruptures sont extrêmement sélectives compte tenu de la localisation de l'excitation. Cet effet a été observé pour la première fois par Eberhardt *et al.* en 1983 pour l'excitation au seuil du carbone de l'acétone [381].

En réalité, le phénomène est plus complexe car plusieurs mécanismes entrent en compétition [382]. Pour les atomes de la première et de la seconde ligne du tableau périodique, après excitation de cœur, l'atome s'auto-ionise par effet Auger en un temps de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-14} s. Comme on l'a vu, l'effet Auger se divise lui-même en deux types : l'Auger participant dans lequel l'électron excité de cœur subit lui-même la cascade Auger, le résultat étant un monocation de valence. Dans l'effet Auger spectateur, l'électron reste dans l'orbitale excitée initialement, tandis que les autres électrons forment un dication de valence. On obtient ainsi une méthode de production – séquentielle et non sélective – de dications (mais dans des états électroniques excités) [383]. Dans le cas de la " fragmentation ultra-rapide " de HBr (3sBr → σ*) [384], la nature dissociative de la courbe de potentiel et la faible masse de l'hydrogène provoquent la rupture avant même que la cascade Auger ait pu démarrer, ce qui se traduit par l'observation de l'effet Auger *atomique* du brome. Gadéa *et al.* [385] ont d'ailleurs suggéré qu'une molécule telle que l'acétylène pouvait s'isomériser après excitation de cœur avant que l'effet Auger ait pu démarrer, ce qui se traduirait par exemple par la présence de la paire C^+/CH_2^+. C'est ce qui été observé par Osipov *et al.* [24] mais la durée de l'isomérisation (60 fs) indique plutôt qu'il s'agissait de la fragmentation du dication de valence résultant de la cascade Auger.

Du point de vue théorique, la modélisation de l'effet Auger est difficile du fait de sa nature non-radiative [386-390]. Il est toutefois possible d'explorer la surface de potentiel d'un dication de valence (cf. chapitre un). De même, on peut optimiser la géométrie d'états excités ou ionisés de cœur. A notre connaissance, pour les molécules polyatomiques, dans le cas d'excitations du type singulet à deux couches ouvertes, seule la méthode ROHF-GVB de GAMESS-US permet de trouver analytiquement la géométrie d'équilibre et les fréquences harmoniques de l'état. Il est ensuite possible de raffiner les énergies relatives au niveau MP2 (avec CIPSI) ou en faisant une IC. Dans l'exemple du cyclopropane (Article 17), on a utilisé la méthode ORMAS (Orbital Restricted Molecular Active Space) proposée par Ivanic [391,392]. On peut aussi comparer les résultats à des calculs identiques effectués sur l'analogue Z+1 (Articles 17 et 18). Une méthodologie très similaire a été utilisée pour les états excités au seuil du carbone du formaldéhyde [393-395], le résultat le plus spectaculaire étant la prédiction d'un état di-excité thermodynamiquement stable du type C1s n_O → π* π*. Il existe aussi quelques calculs du type MCSCF publiés, notamment sur l'acétylène [396] avec MOLCAS, ainsi que le dioxyde de carbone, l'éthylène et le benzène [378] avec DALTON. Toutefois, on peut noter que pour éviter que le calcul ne converge vers un état de valence, l'espace

actif se limite aux orbitales π, qui ont une symétrie différente de l'orbitale 1s. Dans le cas de MOLCAS [397], les optimisations de géométrie se font sur une grille.

b) Article 16 : *Ab initio* and experimental study of the K-shell spectra of *s*-triazine (http://dx.doi.org/10.1140/EPJD/E2005-00193-6)

c) Commentaires

Les calculs des spectres K-shell de la *s*-triazine ont été commencés par K. Sidhoum lors de son stage de DEA (année 2002-2003) [398]. Ils peuvent être comparés à des calculs (non-publiés) du type Z+1 tels que décrits dans la section 3 datant de 1999. Une fois n'est pas coutume, la base employée était la cc-pVDZ de Dunning [172] : (10s5p1d)/[3s2p1d], (4s1p)/[2s1p] + [3s3p1d] de Rydberg. Les spectres expérimentaux sont en fait ceux du groupe de Hitchcock publiés en 1993 [399] et téléchargés de sa base de données. A l'époque, en l'absence de données fiables sur les énergies d'ionisation, on a aligné l'énergie calculée de l'excitation 1s → 1π* sur le maximum de la première bande observée. En supposant que le TV calculé est correct – ce qui s'était vérifié pour d'autres molécules, on obtenait déjà des énergies d'ionisation de cœur au seuil C1s très loin des valeurs de Hitchcock, ce qui invalidait les attributions de Hitchcock :

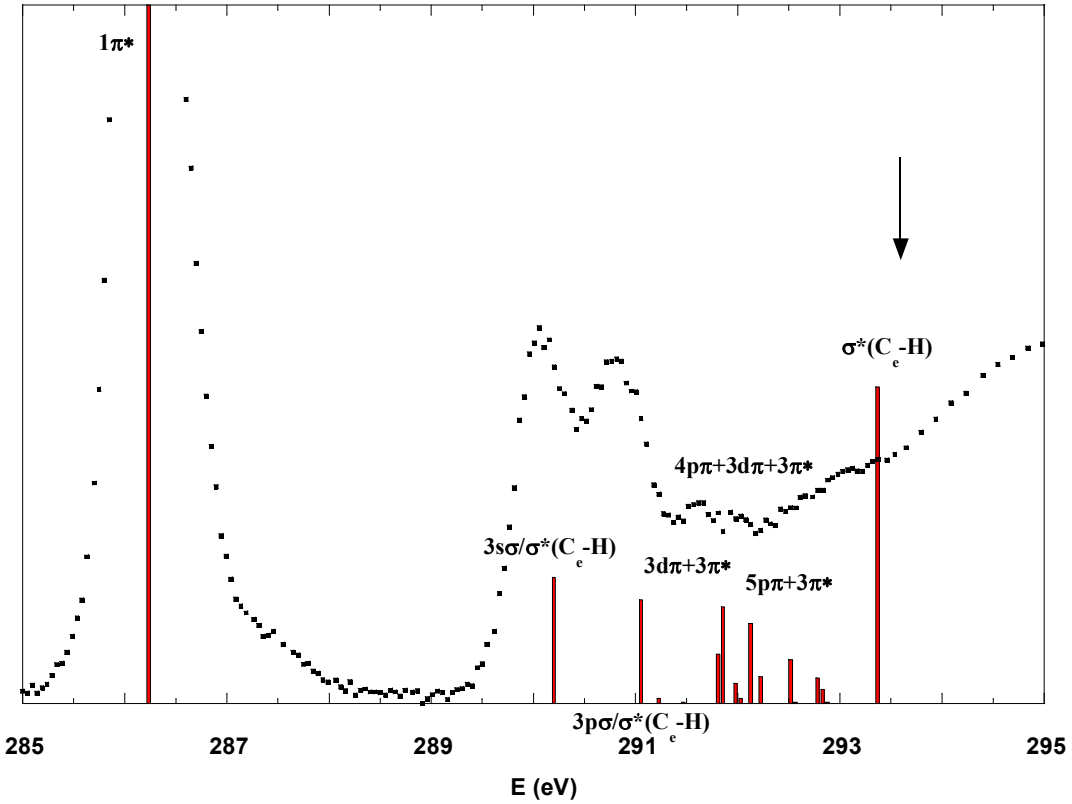


Figure 3.11. Spectres C1s de la s-triazine calculé dans l'approximation Z+1 comparé au spectre mesuré [399].

On constate un bon accord global avec les calculs publiés ultérieurement, si l'on excepte le fait que l'absence d'intensités fiables pour les transitions Rydberg/valence et/ou multi-électroniques, conduit à une large surestimation de l'intensité des bandes π*. Il est aussi

remarquable que l'on retrouve la difficulté à reproduire le TV de la bande centrée autour de 403 eV pour l'azote :

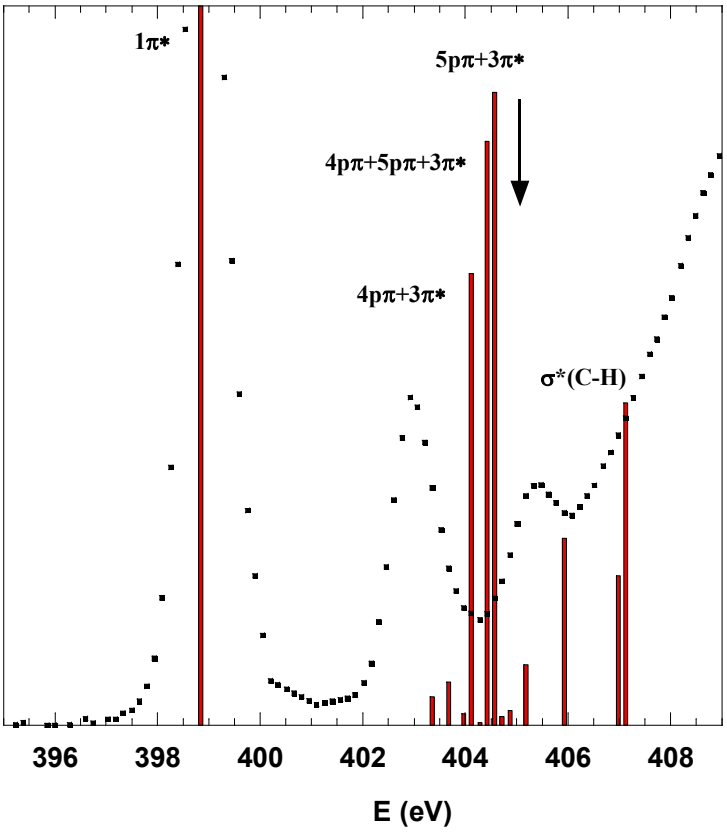


Figure 3.12. Spectres N1s de la s-triazine calculé dans l'approximation Z+1 comparé au spectre mesuré [399].

Comme indiqué plus haut, la *s*-triazine a été récemment étudiée par NEXAFS et des méthodes ΔKS avec deMon [192]. On constate que la structure vibrationnelle mieux résolue de la première bande au seuil C1s est en excellent accord avec notre simulation (figure 2 de l'article 16) :

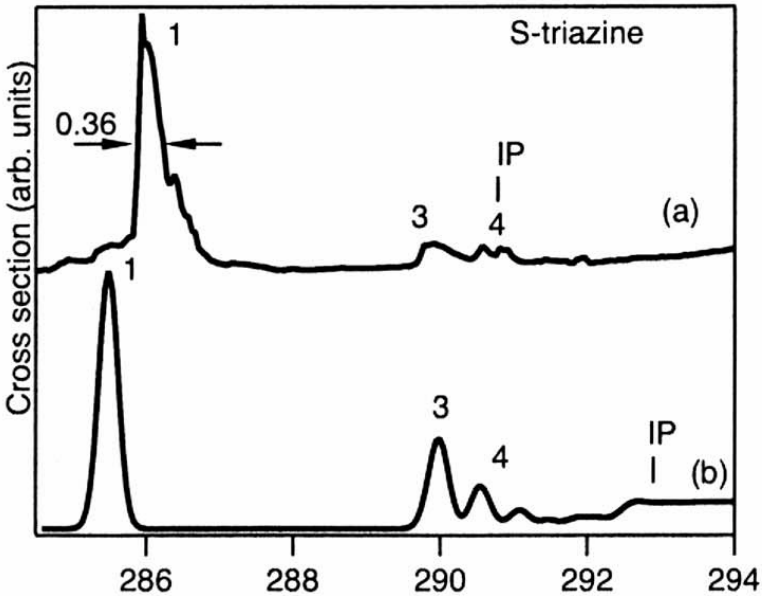


Figure 3.13. Spectres NEXAFS C1s de la s-triazine mesuré (en haut) et calculé [192].

De même, la bande 4 est maintenant résolue en deux pics comme prédit par les calculs (figure 3, article 16).

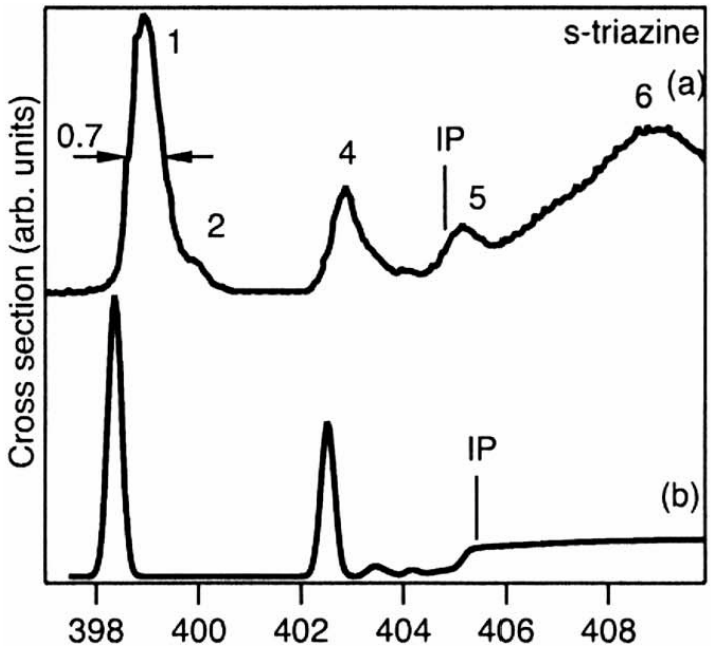


Figure 3.14. Spectres NEXAFS N1s de la s-triazine mesuré (en haut) et calculé [192].

Au seuil N1s, les calculs DFT prédisent eux aussi la transition $2\pi^*$ autour de 400 eV, c'est-à-dire au niveau de la bande 2, qui acquerrait son intensité grâce au couplage vibronique. Cette bande est aussi présente dans les spectres de la pyridazine et de la pyrimidine, où la symétrie de la molécule rend la transition autorisée. Les auteurs ont aussi suggéré que les structures observées près des seuils d'ionisation pouvaient être dues à des transitions doublement excitées, non rendues par la DFT. Comme le montrent les tableaux 4 et 6 de l'article 16, au seuil C1s, il s'agit en fait de transitions mono-électroniques σ^*, alors qu'au seuil N1s, il y a effectivement un état " shake up " très intense près du seuil.

c) Article 17 : *Ab initio* study of core excited cyclopropane (http://dx.doi.org/10.1140/EPJD/E2005-00193-6)

d) Article 18 : Electronic excitation of gaseous acetic acid studied by K-shell electron energy loss spectroscopy and *ab initio* calculations (http://dx.doi.org/10.1016/j.ijms.2008.05.006)

e) Commentaires

L'article 17 est issu du travail initié par S. Zeggari lors de son stage de DEA pendant l'année 2001-2002 [189]. En plus du cyclopropane, Sze et Brion [400] ont aussi mesuré le spectre C1s de l'oxyde d'éthylène qui a un aspect très différent de celui du cyclopropane et semble présenter une structure fine vibrationnelle mieux résolue (travail en cours) :

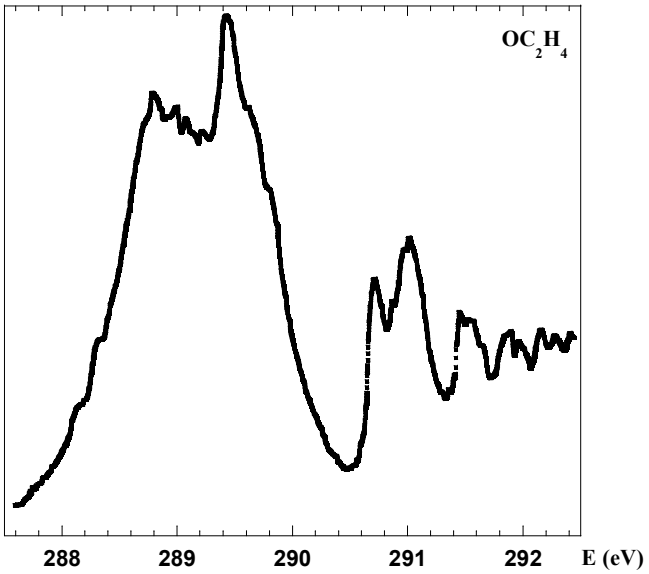


Figure 3.15. Spectree ISEELS C1s de l'oxyde d'éthylène [400]

Dans le cas de l'acide acétique au seuil C1s (Article 18), on voit que la meilleure résolution expérimentale ne révèle aucune nouvelle structure, ce que confirment (mais *a posteriori*) les calculs. En revanche, le cas de l'acide acétique montre qu'il est illusoire de vouloir par le calcul approcher à moins de 0.1 eV les valeurs XPS mesurées sans tenir compte des effets vibrationnels, par exemple en utilisant le modèle simple de Domcke-Cederbaum. En particulier, la correction ZPE semble du même ordre de grandeur que la correction relativiste qui est parfois ajoutée [182,185,401,402]. Même dans ce cas, l'accord théorie-expérience peut rester élevé comme pour l'un des deux carbones de l'acide acétique (tableau 1 de l'article 18).

7) Bilan et perspectives

Comme l'illustrent les articles présentés dans ce chapitre, la méthodologie de calcul développée permet de décrire les spectres d'excitation en couche K d'atomes légers avec une précision de quelques dixièmes d'eV. Il est illusoire de vouloir atteindre une meilleure précision, compte tenu des approximations faites, des effets négligés (relativistes par exemple) et de la difficulté de comparer spectres mesurés et calculés comme on l'a rappelé au début du chapitre deux. Comme souvent, les spectres de molécules d'une même famille montrent des analogies, mais les différences sont plus importantes qu'en spectroscopie de valence. Les exemples montrés ici illustrent bien l'effet de "chemical shift". Une famille particulière est constituée par le benzène et ses dérivés (*s*-triazine, aniline), où l'on constate la présence d'états de nature di-excitée avec des moments de transitions non-négligeables, ce qui constitue un cas unique à notre connaissance. Il faudrait donc reprendre le calcul des benzène, pyrrole, pyrazole, pyridine etc… et aussi étudier le cas de la borazine mesurée par Hitchcock [403].

Les avantages de l'IC par rapport aux méthodes monoconfigurationnelles (notamment la DFT) sont les mêmes que pour les excitations de valence : bonne description des états de Rydberg et/ou doublement excités. Par contre, elle est évidemment plus lourde à employer. Par ailleurs, l'analyse de la nature des fonctions d'onde obtenues, dans le but de trouver d'éventuels "shake up" prend beaucoup de temps et doit se faire manuellement.

A l'heure actuelle, les limites des programmes sont les suivantes : taille de la base à 256 OM, espace S de CIPSI à 500 000 déterminants de Slater pour un nombre d'états calculés de 18 (pour chaque spin). *A priori*, il est possible d'augmenter ces paramètres, d'autant que la méthode d'extrapolation du CIPSI diagrammatique permet d'obtenir un temps de calcul raisonnable en jouant

sur le seuil τ, sans réelle conséquence pour la précision des calculs. Le principal problème est que pour l'instant, les intégrales bi-électroniques sont stockées sur disque. Plus que l'espace disponible, ce sont les temps d'accès qui influent sur le coût du calcul. La méthode ORMAS de GAMESS, utilisée dans l'article 17 pour calculer l'énergie des états de cœur du cyclopropane, n'est pas une alternative pour plusieurs raisons : il n'est pas possible de sélectionner le spin, les intensités de transitions ne sont pas calculables ; de plus, le stockage de la matrice d'IC requiert beaucoup de mémoire vive.

D'autres améliorations sont possibles :

- S'il n'est pas possible de faire un calcul CASSCF, il faudrait tester la méthode GVB dans GAMESS pour les états de cœur.

- Pour le moment, les IC sont faites en utilisant les OM virtuelles de l'ion de cœur telles qu'elles sortent du calcul ROHF-GVB de GAMESS. Il est peut-être possible de les améliorer en utilisant les HAO [404] qui permettent de construire rapidement des orbitales virtuelles de valence sans passer par un calcul CASSCF [405].

- Le programme CIPSI permet d'utiliser la QDPT, une option qui ne fonctionne pas actuellement dans l'implémentation locale du programme.

- En ce qui concerne l'aspect vibrationnel, idéalement il faudrait pouvoir calculer les facteurs de Franck-Condon en utilisant les fréquences (harmoniques) des états excités, autrement dit de prendre en compte l'effet Duschinsky [406]. Des programmes existent [407,408] mais de toute manière ces calculs se limitent au calcul de la hessienne des états excités dont la symétrie diffère de celle de l'état fondamental.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Arrivé au terme de ce mémoire retraçant les travaux effectués depuis mon recrutement, on peut faire un retour en arrière jusqu'à mes débuts en chimie quantique – il y aura bientôt vingt ans. L'évolution dans la pratique quotidienne est frappante : mes premiers calculs ont été faits sur une station HP locale mono-processeur partagée par toute l'équipe. La seule alternative était le centre de calcul CIRCE, devenu depuis IDRIS. A cette époque, la connexion se faisait par un terminal Transpac et télécharger un fichier restait exceptionnel : le listing imprimé arrivait quelques jours après la fin du calcul par courrier postal, avec notamment le nombre d'heures consommées sur le quota total alloué. De plus, l'analyse des résultats passait par la lecture de colonnes de chiffres. A l'heure actuelle, un simple PC peut abriter un processeur suffisamment puissant pour faire des calculs de taille parfois conséquente – c'est d'ailleurs le cas pour une petite partie de ceux publiés dans les articles de ce mémoire, et afficher des structures en trois dimensions.

Une autre évolution est la floraison des codes de chimie quantique "tout-en-un" qui permettent de faire des calculs de plus en plus diversifiés. Dans mon cas, j'ai acquis une certaine dextérité à utiliser HONDO puis GAMESS, GAUSSIAN et MOLPRO et dans une moindre mesure DALTON et ADF. En revanche, je n'ai toujours pas trouvé l'occasion d'utiliser MOLCAS, Turbomole ou DIRAC, utilisés dans notre équipe. Dans le cas de CIPSI, nous sommes probablement parmi les derniers à l'utiliser. Les articles inclus ici montrent aussi que j'appartiens à la classe des "calculateurs" plutôt que des développeurs, parce que cette dernière tâche a toujours été brillamment assurée par Jean-Pierre Flament et aussi à cause d'une absence quasi-totale de formation en programmation, une lacune que je n'ai pas eu l'occasion de combler.

En ce qui concerne les perspectives, on peut retenir pour les trois thématiques abordées :

- Dans le domaine des dications, après une longue éclipse, nous avons entrepris le calcul des surfaces de potentiel du dication H_2O^{++}, suite à des contacts avec un groupe d'expérimentateurs du GANIL à Caen impliqué notamment dans RADAM. En envoyant des ions de haute énergie (MeV) sur des molécules d'eau, deutérées ou non, ceux-ci ont observé divers processus de fragmentation [409,410]. Dans le but d'interpréter les KER mesurées, B. Gervais à Caen a utilisé la surface de potentiel de l'état fondamental publiée auparavant [411,412] pour des calculs de dynamique classique. Afin d'aller plus loin, nous avons calculé les surfaces de potentiel complètes des huit plus bas états électroniques de H_2O^{++}, au niveau cc-pV5Z/CASSCF/MRCI. La petite taille du système a permis de calculer un grand nombre de points (plus de 11 000). La principale difficulté rencontrée concernait la mauvaise convergence des calculs CASSCF en certains points. Au moment où ces lignes sont écrites, les surfaces sont en cours d'ajustement à Caen, ce qui nécessite de recalculer un certain nombre de points supplémentaires. On peut aussi envisager de calculer les éléments de couplage non-adiabatique et caractériser les intersections coniques pour ensuite faire une étude dynamique quantique par des méthodes de paquets d'ondes, telles que celles employées par les dynamiciens de notre équipe.

- En ce qui concerne la spectroscopie de valence, les spectres d'autres composés d'intérêt biologique (limonène, isoprène, glycérol, alcool α-tétrahydrofurfuryle (THFA)…) sont actuellement étudiés par les expérimentateurs avec les mêmes méthodes que précédemment. Parallèlement, les calculs sont en cours. Du point de

vue théorique, la méthode de calcul choisie reste EOM-CCSD qui semble plus fiable que la TD-DFT, les méthodes CASSCF restant hors d'atteinte. Afin de réduire le coût du calcul, la base choisie est toujours du type cc-pVDZ, additionnée d'un nombre important d'orbitales diffuses placées au centre de la molécule. Il est aussi possible de réduire le nombre d'états excités calculés. Comme pour le THF, l'une des difficultés tient à la présence de plusieurs conformères très proches en énergie à la température ambiante : ainsi le limonène comporte-il 6 isomères dont 3 majoritaires [413], tandis que 5 des 126 conformations du glycérol se situent dans un intervalle de 1 $kcal.mol^{-1}$ [414]. Dans le cas du THFA, qui comme le THF est un analogue du désoxyribose, il y a 4 isomères en moins de 1 $kcal.mol^{-1}$ [415]. A chaque fois, le spectre électronique peut être vu, du moins en première approximation, comme la superposition des spectres de chaque isomère. Pour la structure vibrationnelle, le cas du THF montre qu'elle peut être bien résolue expérimentalement. Qui plus est, la ligne DESIRS de SOLEIL, où un spectromètre à transformée de Fourier est couplé au rayonnement synchrotron, promet d'atteindre une précision inégalée (pouvoir résolvant de l'ordre de 10^6 et résolution de 30 μeV). Si l'on veut simuler théoriquement les vibrations, un modèle beaucoup plus raffiné que la méthode de Domcke et Cederbaum est nécessaire : outre la forme en double puits du mode de "ring-puckering", il faudrait aussi obtenir une surface d'énergie potentielle décrivant correctement les deux isomères et le point-selle.

- Dans le domaine de l'excitation de cœur, de nouveaux composés ont été étudiés à liège (isoprène et acide propynoïque) mais à plus long terme, cette collaboration très ancienne va s'arrêter lors du départ à la retraite des collègues liégeois. Nous nous proposons donc d'utiliser l'expérience acquise sur les atomes légers pour étudier les spectres NEXAFS de composés d'actinides, qui constituent l'un des thèmes de prédilection du groupe chimie quantique, en particulier à travers le programme européen ACTINET. Comme en témoigne l'ouverture prochaine de la ligne MARS à SOLEIL, prévue pour accueillir des composés radioactifs, les différentes méthodes spectroscopiques XAS permettent d'étudier l'interaction de ligands organiques avec un atome lourd central. Par exemple, Solomon [416] a montré que l'intensité des raies dans les spectres Cl1s de composés de type MCl_4^{n-} (M = Cu, Fe, Ni …) était proportionnelle au degré de covalence de la liaison métal-ligand. Ce type d'informations est capital pour l'étude des processus de séparation des déchets nucléaires ou leur interaction avec l'environnement proche. Pour le moment, les premiers calculs, effectués sur des composés tels que UCl_6^-, $UOCl_6^-$ ou $UO_2Cl_4^{2-}$ au seuil de l'oxygène , utilisent la DFT et on se propose de la comparer à notre méthode d'IC. A cette fin, un projet de thèse en co-tutelle a été déposé, dans le cadre du programme de coopération franco-algérien TASSILI. Dans un premier temps, on se limitera aux couches 1s des atomes légers, l'étude des seuils de l'actinide nécessitant la prise en compte des effets relativistes.

Cette dernière perspective sera sans nul doute pour moi l'occasion d'explorer des domaines nouveaux, liés à l'étude des atomes les plus lourds de la classification périodique : pseudo-potentiels, effets relativistes, chimie de coordination, phases liquide voire solide. Enfin, un autre aspect, non évoqué ici, concerne la collaboration avec le sous-groupe "dynamique" de notre équipe, qui a besoin de surfaces d'énergie potentielle *ab initio*, par exemple dans le cas de la photodissociation de molécules à la surface de la glace [417], ou dans le contexte des collisions réactives telles que $Si + OH \rightarrow SiO + H$.

ACRONYMES

- a.u./u.a. atomic units/unités atomiques
- ANO Atomic Natural Orbitals
- ASTRID Århus university Storage Ring in Denmark
- CCS Coupled Cluster Single
- CCSD Coupled Cluster Single Double
- CEBE Core Electron Binding Energy
- CASSCF Complete Active Space Self-Consistent Field
- CASPT2 Complete Active Space Self-Consistent Field/Second Order Pertubation
- DCT Double Charge Transfer
- CIPSI Configuration Interaction by Perturbation Selected Iteratively
- DFT Density Functional Theory
- EICVOM Equivalent Ionic Core Virtual Orbital Model
- EOM-CCSD Equation Of Motion-Coupled Cluster Single Double
- ESCA Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
- EXAFS Extended X-Ray Absorption Fine Structure
- FCF Franck-Condon Factors
- GAMESS General Atomic and Molecular Electronic Structure System
- GOS Generalized Oscillator Strength
- GTO Gaussian-Type Orbital
- GVB Generalized Valence Bond
- HAO Hybridized Atomic Orbitals
- HF Hartree-Fock
- HOMO Highest Occupied Molecular Orbital
- IC/CI Interaction de Configurations/Configuration Interaction
- ISEELS Inner Shell Electron Energy Loss Spectroscopy
- IVO Improved Virtual Orbitals
- KER Kinetic Energy Release
- KS Kohn-Sham
- LCAO Linear Combination of Atomic Orbitals
- LUMO Lowest Unoccupied Molecular Orbital
- MCSCF Multi-Configurational Self-Consistent Field
- MPn Perturbation en énergie de Møller-Plesset d'ordre n (n = 2, 3, 4 …)

- MRCI Multi-Reference Configuration Interaction
- NEXAFS Near Edge X-ray Absorption Fine Structure
- OA/AO Orbitales Atomiques/Atomic Orbitals
- OM/MO Orbitales Moléculaires/Molecular Orbitals
- ORMAS Orbital Restricted Molecular Active Space
- PEPICO Photo Electron PhotoIon Coincidence
- PEPIPICO Photo Electron PhotoIon PhotoIon Coincidence
- PES Photo Electron Spectroscopy
- PIPICO PhotoIon PhotoIon Coincidence
- QDPT Quasi-Degenerate Perturbation Theory
- QM/MM Quantum Mechanics/Molecular Mechanics
- RPA Random Phase Approximation
- RASSCF Restrictive Active Space Self-Consistent Field
- RHF Restricted Hartree-Fock
- ROHF Restricted Open shell Hartree-Fock
- SAC-CI Symmetry Adapted Cluster – Configuration Interaction
- SCF Self-Consistent Field (champ auto-cohérent)
- SHOMO Second Highest Occupied Molecular Orbital (≡ HOMO-1)
- SOLEIL Source Optimisée de Lumière d'Energie Intermédiaire de LURE
- STO Slater-Type Orbital
- TV Term Value
- UHF Unrestricted Hartree-Fock
- XANES X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy
- XAS X-ray Absorption Spectroscopy
- XPS X-ray Photoelectron Spectroscopy
- ZP(V)E Zero-Point (Vibrational) Energy

REFERENCES

[1] J. J. Thomson, Rays of positive electricity, Cambridge University Press, Cambridge, 1921.
[2] J. R. Appling, B. E. Jones, L. E. Abbey, D. E. Bostwick, T. F. Moran, Organic Mass Spectrometry 18 (1983) 282.
[3] L. Pauling, J. Chem. Phys. 1 (1933) 56.
[4] Werner H.-J.; Knowles, P. J.; Lindh, R.; Manby, F. R.; Schütz,M.; Celani, P.; Korona, T.; Rauhut, G.; Amos, R. D.; Bernhardsson, A.;Berning, A.; Cooper, D. L.; Deegan, M. J. O.; Dobbyn, A. J.; Eckert, F.;Hampel, C.; Hetzer, G.; Lloyd, A. W.; McNicholas, S. J.; Meyer, W.; Mura,M. E.; Nicklass, A.; Palmieri, P.; Pitzer, R.; Schumann, U.; Stoll, H.; Stone, A. J.; Tarroni, R.; Thorsteinsson, T. MOLPRO: A Package of Ab Initio Programmes, version 2006.1; University College Cardiff Consultants, Ltd.: Cardiff, U.K., 2006 (http://www.molpro.net).
[5] L. Wolniewicz, J. Phys. B (1999) 2257.
[6] H. Basch, P. Aped, S. Hoz, Chem. Phys. Lett. 255 (1996) 336.
[7] J. Senekowitsch, S. O'Neil, W. Meyer, Theor. Chem. Acc. 84 (1992) 85.
[8] R. W. Alder, Acc. Chem. Res. 16 (1983) 321.
[9] D. Schroder, H. Schwarz, J. Phys. Chem. A 103 (1999) 7385.
[10] R. Thissen, J. Delwiche, J. M. Robbe, D. Duflot, J. P. Flament, J. H. D. Eland, J. Chem. Phys. 99 (1993) 6590.
[11] R. Thissen, Photo-Ionisation Double de CH_3NH_2, de C_2H_2 et de CH_3Cl à l'aide du Rayonnement Synchrotron, Université de Liège, Liège, Belgium, 1993.
[12] N. Levasseur, P. Millié, P. Archirel, B. Lévy, Chem. Phys. 153 (1991) 387.
[13] K. Lammertsma, P. v. R. Schleyer, S. H., Ang. Chem. Int. Ed. Engl. 28 (1989) 1321.
[14] D. Mathur, Physics Reports 225 (1993) 193.
[15] D. Mathur, Nuc. Inst. Meth. Phys. Res. B 99 (1995) 121.
[16] D. Mathur, Physics Reports 391 (2004) 1.
[17] V. G. Nenajdenko, N. E. Shevchenko, E. S. Balenkova, I. V. Alabugin, Chem. Rev. 103 (2003) 229.
[18] B. P. Tsai, J. H. D. Eland, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 36 (1980) 143.
[19] R. D. Molloy, A. Danielsson, L. Karlsson, J. H. D. Eland, Chem. Phys. 335 (2007) 49.
[20] B. Huron, J. P. Malrieu, P. Rancurel, J. Chem. Phys. 58 (1973) 5745.
[21] R. Cimiraglia, M. Persico, J. Comp. Chem. 8 (1987) 39.
[22] R. Cimiraglia, J. Chem. Phys. 83 (1985) 1746.
[23] O. Furuhashi, T. Kinugawa, S. Masuda, C. Yamada, S. Ohtani, Chem. Phys. Lett. 342 (2001) 625.
[24] T. Osipov, C. L. Cocke, M. H. Prior, A. Landers, T. Weber, O. Jagutzki, L. Schmidt, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 233002.
[25] T. Osipov, Kansas State University, Manhattan, 2003.
[26] X. Li, H. B. Schlegel, J. Phys. Chem. A 108 (2004) 468.
[27] T. S. Zyubina, Y. A. Dyakov, S. H. Lin, A. D. Bandrauk, A. M. Mebel, J. Chem. Phys. 123 (2005) 134320.
[28] A. M. Mebel, T. S. Zyubina, Y. A. Dyakov, A. D. Bandrauk, S. H. Lin, Int. J. Quantum Chem. 102 (2005) 506.
[29] T. Kinugawa, P. Lablanquie, F. Penent, J. Palaudoux, J. H. D. Eland, J. Electron Spectrosc. Related Phen. 141 (2004) 143.
[30] M. Peric, J. Palaudoux, M. Hochlaf, J. Phys. Chem. A 112 (2008) 768.
[31] J. Palaudoux, M. Hochlaf, J. Chem. Phys. 126 (2007) 044302.
[32] S. De, J. Rajput, A. Roy, P. N. Ghosh, C. P. Safvan, J. Chem. Phys. 127 (2007) 051101.
[33] B. T. Colegrove, H. F. I. Schaefer, J. Phys. Chem. 94 (1990) 5593.

[34] M. Bogey, H. Bolvin, C. Demuynck, J. L. Destombes, Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 413
[35] G. Dolgonos, Chem. Phys. Lett. 454 (2008) 190.
[36] P. Halvick, D. Liotard, J. C. Rayez, Chem. Phys. 177 (1993) 69.
[37] S. Boyé-Péronne, D. Gauyacq, J. Liévin, J. Chem. Phys. 124 (2006) 214305.
[38] T. Osipov, T. N. Rescigno, T. Weber, S. Miyabe, T. Jahnke, A. S. Alnaser, M. P. Hertlein, O. Jagutzki, L. P. H. Schmidt, M. Schöffler, L. Foucar, S. Schössler, T. Havermeier, M. Odenweller, S. Voss, B. Feinberg, A. L. Landers, M. H. Prior, R. Dörner, C. L. Cocke, A. Belkacem, J. Phys. B (2008) 091001.
[39] R. Flammini, E. Fainelli, F. Maracci, L. Avaldi, Phys. Rev. A 77 (2008) 044701.
[40] T. Kerkau, V. Schmidt, J. Phys. B (2001) 839.
[41] J.-i. Adachi, K. Hosaka, T. Teramoto, M. Yamazaki, N. Watanabe, M. Takahashi, A. Yagishita, J. Phys. B (2007) F285.
[42] A. Hishikawa, A. Matsuda, M. Fushitani, E. J. Takahashi, Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 258302.
[43] B. F. Yates, W. J. Bouma, L. Radom, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 6545.
[44] J. H. D. Eland, B. J. Treves-Brown, Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. 113 (1992) 167.
[45] J. Geiger, E. Ruhl, Int. J. Mass Spec. 220 (2002) 99.
[46] R. P. Grant, F. M. Harris, D. E. Parry, Int. J. Mass Spec. 192 (1999) 111.
[47] V. Antzoulatos. stage de 2e année de magistère de Chimie Physique d'Orsay, 1997.
[48] G. Rasul, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, J. Mol Struct. (THEOCHEM) 466 (1999) 245.
[49] M. Krishnamurthy, F. A. Rajgara, D. Mathur, J. Chem. Phys. 121 (2004) 9765.
[50] S. De, J. Rajput, A. Roy, R. Ahuja, P. N. Ghosh, C. P. Safvan, Journal of Physics: Conference Series (2007) 012005.
[51] S. De, J. Rajput, A. Roy, P. N. Ghosh, C. P. Safvan, Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 213201.
[52] R. K. Kushawaha, B. Bapat, Chem. Phys. Lett. 463 (2008) 42.
[53] D. Schröder, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 1329.
[54] J. Jasik, J. Roithova, J. Zabka, R. Thissen, I. Ipolyi, Z. Herman, Int. J. Mass Spec. 255-256 (2006) 150.
[55] P. Milko, J. Roithová, D. Schröder, H. Schwarz, Int. J. Mass Spec. 267 (2007) 139.
[56] C. L. Ricketts, D. Schroder, J. Roithova, H. Schwarz, R. Thissen, O. Dutuit, J. Zabka, Z. Herman, S. D. Price, PCCP 10 (2008) 5135.
[57] J. Roithova, D. Schroder, R. Berger, H. Schwarz, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 1650.
[58] J. Roithova, D. Schroder, P. Gruene, T. Weiske, H. Schwarz, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 2970.
[59] J. Roithova, J. Zabka, D. Ascenzi, P. Franceschi, C. L. Ricketts, D. Schroder, Chem. Phys. Lett. 423 (2006) 254.
[60] S. Taylor, J. H. D. Eland, M. Hochlaf, Chem. Phys. 330 (2006) 16.
[61] V. Sharma, B. Bapat, J. Mondal, M. Hochlaf, K. Giri, N. Sathyamurthy, J. Phys. Chem. A 111 (2007) 10205.
[62] A. B. Houria, Z. B. Lakhdar, M. Hochlaf, F. Kemp, I. R. McNab, J. Chem. Phys. 122 (2005) 054303.
[63] M. Hochlaf, A. Pilcher-Clayton, J. H. D. Eland, Chem. Phys. 309 (2005) 291.
[64] M. Hochlaf, R. I. Hall, F. Penent, J. H. D. Eland, P. Lablanquie, Chem. Phys. 234 (1998) 249.
[65] M. Hochlaf, J. H. D. Eland, PCCP 10 (2008) 5394.
[66] M. Hochlaf, F. R. Bennett, G. Chambaud, P. Rosmus, J. Phys. B 31 (1998) 2163.
[67] J. H. D. Eland, R. Feifel, M. Hochlaf, J. Chem. Phys. 128 (2008) 234303.
[68] V. Brites, J. H. D. Eland, M. Hochlaf, Chem. Phys. 346 (2008) 23.
[69] M. Hochlaf, Etude expérimentale et théorique des ions moléculaires doublement chargés formés par la double photoionisation de valence, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1997.

[70] G. Rasul, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, J. Mol Struct. (THEOCHEM) 455 (1998) 101.
[71] G. H. Olah, T. Shamma, B. A., G. Rasul, G. K. Surya Prakash, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 3407.
[72] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, G. Rasul, J. Mol Struct. (THEOCHEM) 489 (1999) 209.
[73] S. Eden, P. Limao-Vieira, S. V. Hoffmann, N. J. Mason, Chemical Physics 323 (2006) 313.
[74] F. Motte-Tollet, M.-J. Hubin-Franskin, J. E. Collin, J. Chem. Phys. 97 (1992) 7314.
[75] A. R. Milosavljevic, S. Madzunkov, D. Sevic, I. Cadez, B. P. Marinkovic, J. Phys. B (2006) 609.
[76] J. Delwiche, P. Natalis, J. Momigny, J. E. Collin, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 1 (1972) 219.
[77] L. Serrano-Andres, M. Merchan, J. Mol Struct. (THEOCHEM) 729 (2005) 99.
[78] A. Dreuw, ChemPhysChem 7 (2006) 2259.
[79] Z.-L. Cai, J. R. Reimers, J. Phys. Chem. A 104 (2000) 8389.
[80] M. Pastore, C. Angeli, R. Cimiraglia, Chem. Phys. Lett. 426 (2006) 445.
[81] P. Atkins, R. Friedman, Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press, Oxford, 2005.
[82] J. J. Riesz, J. B. Gilmore, R. H. McKenzie, B. J. Powell, M. R. Pederson, P. Meredith, Phys. Rev. E 76 (2007) 021915.
[83] R. Schinke, Photodissociation Dynamics, Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
[84] A. Dreuw, M. Head-Gordon, Chem. Rev. 105 (2005) 4009.
[85] E. Runge, E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 997 LP
[86] J. Schirmer, A. Dreuw, Phys. Rev. A 75 (2007) 022513.
[87] A. Holas, M. Cinal, N. H. March, Phys. Rev. A 78 (2008) 016501.
[88] F. Aquilante, V. Barone, B. O. Roos, J. Chem. Phys. 119 (2003) 12323.
[89] C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys. 110 (1999) 6158.
[90] I. Ciofini, C. Adamo, J. Phys. Chem. A 111 (2007) 5549.
[91] O. Christiansen, H. Koch, P. Jorgensen, Chem. Phys. Lett. 243 (1995) 409.
[92] O. Christiansen, H. Koch, P. Jorgensen, J. Chem. Phys. 105 (1996) 1451.
[93] DALTON, a molecular electronic structure program, Release 2.0 (2005), see http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html.
[94] O. Christiansen, Theor. Chem. Acc. 116 (2006) 106.
[95] R. J. Bartlett, M. Musial, Rev. Mod. Phys. 79 (2007) 291.
[96] C. Hampel, K. A. Peterson, H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. 190 (1992) 1.
[97] J. V. Ortiz, J. Chem. Phys. 89 (1988) 6348.
[98] J. V. Ortiz, V. G. Zakrzewski, O. Dolgounircheva, in J.-L.C.a.E. Kryachko (Ed.), Conceptual Perspectives in Quantum Chemistry. Kluwer Academic, 1997, p. 465.
[99] P. G. Szalay, R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett. 214 (1993) 481.
[100] W. Domcke, L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. 64 (1976) 612.
[101] L. S. Cederbaum, W. Domcke, J. Chem. Phys. 64 (1976) 603.
[102] H. Köppel, W. Domcke , L. S. Cederbaum, Adv. Chem. Phys. 57 (1984) 59.
[103] J.-P. Flament, Application des "équations de mouvement" à la spectroscopie Université de Paris-Sud, 1981.
[104] J. P. Dognon, C. Pouchan, A. Dargelos, J. P. Flament, Chem. Phys. Lett. 109 (1984) 492.
[105] J. P. Flament, H. P. Gervais, J. Mol Struct. (THEOCHEM) 90 (1982) 351.
[106] N. Chabert, Contribution théorique à la spectroscopie de molécules triatomiques, Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, 2001.
[107] F. Motte-Tollet, J. Delwiche, J. Heinesch, M.-J. Hubin-Franskin, J. M. Gingell, N. C. Jones, N. J. Mason, G. Marston, Chem. Phys. Lett. 284 (1998) 452.
[108] F. Motte-Tollet, M.-P. Ska, G. M. Marston, I. C. Walker, M. R. F. Siggel, J. M. Gingell, L. Kaminski, K. Brown, N. J. Mason, Chem. Phys. Lett. 275 (1997) 298.

[109] D.-c. Wang, E. P. F. Lee, F.-t. Chau, D. K. W. Mok, J. M. Dyke, J. Phys. Chem. A 104 (2000) 4936.
[110] F.-T. Chau, J. M. Dyke, E. P. F. Lee, D. K.-W. Mok, J. Chem. Phys. 118 (2003) 4025.
[111] A. Osted, J. Kongsted, O. Christiansen, J. Phys. Chem. A 109 (2005) 1430.
[112] S. Leach, M. Schwell, S. Un, H.-W. Jochims, H. Baumgartel, Chem. Phys. 321 (2006) 159.
[113] P. R. T. Schipper, O. V. Gritsenko, S. J. A. v. Gisbergen, E. J. Baerends, J. Chem. Phys. 112 (2000) 1344.
[114] O. V. Gritsenko, P. R. T. Schipper, E. J. Baerends, Chem. Phys. Lett. 302 (1999) 199.
[115] F. M. B. G. te Velde, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler,, J. Comp. Chem. 22 (2001) 931.
[116] P. M. W. Gill, Aust. J. Chem. 54 (2001) 661.
[117] S. Arulmozhiraja, M. Ehara, H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 126 (2007) 044306.
[118] H. Nakatsuji, K. Hirao, Chem. Phys. Lett. 47 (1977) 569.
[119] K. Hirao, H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 79 (1981) 292.
[120] H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 67 (1979) 329.
[121] H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 67 (1979) 334.
[122] H. Nakatsuji, Computational Chemistry - Review of Current Trends. World Scientific, Singapore, 1997, p. 62.
[123] H. Nakatsuji, K. Hirao, J. Chem. Phys. 68 (1978) 2053.
[124] R. J. Buenker, S.-K. Shih, S. D. Peyerimhoff, Chem. Phys. 36 (1979) 97.
[125] K. M. C. Siegbahn, Conférence Nobel 1924, 1925.
[126] K. Siegbahn, Electron Spectroscopy for Atoms, Molecules and Condensed Matter Conférence Nobel, 1981.
[127] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne, Y. Baer, ESCA Applied to Free Molecules, North-Holland, Amsterdam, 1969.
[128] G. Margarintondo, Elements of Synchrotron Light for Biology, Chemistry & Medical Research, Oxford University Press, Oxford, 2002.
[129] J. Stöhr, NEXAFS Spectroscopy, Springer Verlag, 1992.
[130] S. Ferrer, Y. Petroff, Surf. Sci. 500 (2002) 605.
[131] H. Wende, Rep. Prog. Phys. (2004) 2105.
[132] M. Chergui, C. Bressler, Chem. Rev. 104 (2004) 1781.
[133] J. J. Rehr, R. C. Albers, Rev. Mod. Phys. 72 (2000) 621.
[134] P. Zhu, J. Tang, S. Cao, J. Electron Spectrosc. Related Phen. 129 (2003) 27.
[135] U. Gelius, E. Basilier, S. Svensson, T. Bergmark, K. Siegbahn, J. Electron Spectrosc. Related Phen. 2 (1973) 405.
[136] M. N. Piancastelli, J. Electron Spectrosc. Related Phen. 100 (1999) 167.
[137] G. Hähner, Chem. Soc. Rev. 35 (2006) 1244.
[138] A. P. Hitchcock, J. Electron Spectrosc. Related Phen. 112 (2000) 9.
[139] A. P. Hitchcock, Phys. Scripta T31 (1990) 159.
[140] P. Rez, D. A. Muller, Annual Rev. Mat. Res. 38 (2008) 535.
[141] H. Bethe, Ann. Physik 5 (1930) 325.
[142] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, Mécanique Quantique II, Hermann, Paris, 1973.
[143] A. Messiah, Mécanique Quantique Tome 1, Dunod, Paris, 1959.
[144] M. Inokuti, Rev. Mod. Phys. 43 (1971) 297.
[145] A. Giuliani, Furan and some selected derivatives A valence shell spectroscopic study by photon and electron impact methods, Université de Liège, Liège, 2003.
[146] H. Aouni, Spectroscopie électronique de couches internes de molécules cyanées, Liège, Liège, Belgique, 1996.
[147] E. N. Lassettre, J. Chem. Phys. 43 (1965) 4479.
[148] W. M. Huo, J. Chem. Phys. 71 (1979) 1593.

[149] K. T. Leung, J. Electron Spectrosc. Related Phen. 100 (1999) 237.
[150] G. C. Schatz, M. A. Ratner, Quantum Mechanics in Chemistry, Dover, Mineola, New York, 2002.
[151] E. N. Lassettre, A. Skerbele, M. A. Dillon, J. Chem. Phys. 50 (1969) 1829.
[152] W. A. Goddard, D. L. Huestis, D. C. Cartwright, S. Trajmar, Chem. Phys. Lett. 11 (1971) 329.
[153] V. Feyer, P. Bolognesi, M. Coreno, K. C. Prince, L. Avaldi, J. Electron Spectrosc. Related Phen. 161 (2007) 17.
[154] I. G. Eustatiu, T. Tyliszczak, A. P. Hitchcock, C. C. Turci, A. B. Rocha, C. E. Bielschowsky, Phys. Rev. A 61 (2000) 042505.
[155] A. Giuliani, M.-J. Hubin-Franskin, Chem. Phys. Lett. 348 (2001) 34.
[156] J. T. Francis, N. Kosugi, A. P. Hitchcock, J. Chem. Phys. 101 (1994) 10429.
[157] M. J. van der Wiel, T. M. El-Sherbini, C. E. Brion, Chem. Phys. Lett. 7 (1970) 161.
[158] N. D. Ugo T. Lamanna, Carla Guidotti, Giovanni P. Arrighini,, Int. J. Quant. Chem. 60 (1996) 475.
[159] A. Skerbele, E. N. Lassettre, J. Chem. Phys. 56 (1972) 845.
[160] I. G. Eustatiu, J. T. Francis, T. Tyliszczak, C. C. Turci, A. L. D. Kilcoyne, A. P. Hitchcock, Chem. Phys. 257 (2000) 235.
[161] I. G. Eustatiu, T. Tyliszczak, A. P. Hitchcock, C. C. Turci, A. B. Rocha, C. E. Bielschowsky, Phys. Rev. A 61 (2000) 425051.
[162] A. P. Hitchcock, I. G. Eustatiu, J. T. Francis, C. C. Turci, J. Electron Spectrosc. Related Phen. 88-91 (1998) 77.
[163] A. P. Hitchcock, S. Johnston, T. Tyliszczak, C. C. Turci, M. Barbatti, A. B. Rocha, C. E. Bielschowsky, J. Electron Spectrosc. Related Phen. 123 (2002) 303.
[164] X. W. Fan, K. T. Leung, J. Electron Spectrosc. Related Phen. 123 (2002) 287.
[165] R. McLaren, S. A. C. Clark, I. Ishii, A. P. Hitchcock, Phys. Rev. A 36 (1987) 1683.
[166] S. Shirai, S. Yamamoto, S.-a. Hyodo, J. Chem. Phys. 121 (2004) 7586.
[167] W. L. Jolly, D. N. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 1863.
[168] J. M. Hollander, W. L. Jolly, Acc. Chem. Res. 3 (1970) 193.
[169] M. Nakamura, M. Sasanuma, S. Sato, M. Watanabe, H. Yamashita, Y. Iguchi, A. Ejiri, S. Nakai, S. Yamaguchi, T. Sagawa, Y. Nakai, T. Oshio, Physical Review 178 (1969) 80
[170] W. H. E. Schwarz, Ang. Chem. Int. Ed. Engl. 13 (1974) 454.
[171] A. Koch, B. M. Nestmann, S. D. Peyerimhoff, Chem. Phys. 161 (1992) 169.
[172] T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. 90 (1989) 1007.
[173] J. Almlöf, P. R. Taylor, J. Chem. Phys. 86 (1987) 4070.
[174] A. C. Hurley, V. W. Maslen, J. Chem. Phys. 34 (1961) 1919.
[175] W. H. E. Schwarz, Chem. Phys. 11 (1975) 217.
[176] K. Radler, B. Sonntag, T. C. Chang, W. H. E. Schwarz, Chem. Phys. 13 (1976) 363.
[177] C. Reynaud, S. Bodeur, J. L. Marechal, D. Bazin, P. Millié, I. Nenner, U. Rockland, H. Baumgartel, Chem. Phys. 166 (1992) 411.
[178] S. Bodeur, P. Millié, I. Nenner, Phys. Rev. A 41 (1990) 252.
[179] I. Nenner, M. J. Hubin-Franskin, J. Delwiche, P. Morin, S. Bodeur, J. Mol. Struct. 173 (1988) 269.
[180] C. Reynaud, M. A. Gaveau, P. Millié, S. Bodeur, P. Archirel, B. Lévy, I. Nenner, J. Electron Spectrosc. Related Phen. 79 (1996) 357.
[181] T. Koopmans, Physica 1 (1933) 103.
[182] S. Carniato, Y. Luo, J. Electron Spectrosc. Related Phen. 142 (2005) 163.
[183] D. P. Chong, J. Chem. Phys. 103 (1995) 1842.
[184] M. Pulfer, C.-H. Hu, D. P. Chong, Chem. Phys. 216 (1997) 91.
[185] L. Triguero, O. Plashkevych, L. G. M. Pettersson, H. Agren, J. Electron Spectrosc. Related Phen. 104 (1999) 195.

[186] Y. Takahata, D. P. Chong, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 133 (2003) 69.
[187] A. Szabo, N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, New York, 1996, p. 5.3.1.
[188] W. H. E. Schwarz, T. C. Chang, Int. J. Quant. Chem. Symp. 10 (1976) 91.
[189] S. Zeggari, Etude ab initio du spectre d'excitation en couche interne du cyclopropane, 2002.
[190] E. R. Davidson, J. Comp. Phys. 17 (1975) 87.
[191] C. Kolczewski, R. Puttner, O. Plashkevych, H. Ågren, V. Staemmler, M. Martins, G. Snell, A. S. Schlachter, M. Sant'Anna, G. Kaindl, L. G. M. Pettersson, J. Chem. Phys. 115 (2001) 6426.
[192] G. Vall-llosera, B. Gao, A. Kivimaki, M. Coreno, J. A. Ruiz, M. de Simone, H. Ågren, E. Rachlew, J. Chem. Phys. 128 (2008) 044316.
[193] C. Kolczewski, R. Puttner, M. Martins, A. S. Schlachter, G. Snell, M. M. Sant'Anna, K. Hermann, G. Kaindl, The Journal of Chemical Physics 124 (2006) 034302.
[194] R. Püttner, C. Kolczewski, M. Martins, A. S. Schlachter, G. Snell, M. Sant'Anna, J. Viefhaus, K. Hermann, G. Kaindl, Chem. Phys. Lett. 393 (2004) 361.
[195] E. E. Rennie, B. Kempgens, H. M. Koppe, U. Hergenhahn, J. Feldhaus, B. S. Itchkawitz, A. L. D. Kilcoyne, A. Kivimaki, K. Maier, M. N. Piancastelli, M. Polcik, A. Rudel, A. M. Bradshaw, J. Chem. Phys. 113 (2000) 7362.
[196] K. Hermann, L. G. M. Pettersson, StoBe (Stockholm-Berlin), a modified version of the DFT-LCGTO program package deMon by A. St.-Amant and D. Salahub (University of Montreal), 2005.
[197] I. G. Eustatiu, T. Tyliszczak, G. Cooper, A. P. Hitchcock, C. C. Turci, A. B. Rocha, M. Barbatti, C. E. Bielschowsky, J. Electron Spectrosc. Related Phen. 156-158 (2007) 158.
[198] M. N. R. Wohlfarth, L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. 116 (2002) 8723.
[199] N. V. Kryzhevoi, N. V. Dobrodey, L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. 119 (2003) 12138.
[200] R. Fink, J. Chem. Phys. 106 (1997) 4038.
[201] S. P. Hau-Riege, Phys. Rev. A 76 (2007) 042511.
[202] E. Andersson, M. Stenrup, J. H. D. Eland, L. Hedin, M. Berglund, L. Karlsson, A. Larson, H. Ågren, J. E. Rubensson, R. Feifel, Phys. Rev. A 78 (2008) 023409.
[203] R. Sankari, M. Ehara, H. Nakatsuji, Y. Senba, K. Hosokawa, H. Yoshida, A. De Fanis, Y. Tamenori, S. Aksela, K. Ueda, Chem. Phys. Lett. 380 (2003) 647.
[204] Y. Ohtsuka, H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 124 (2006) 054110.
[205] M. Nooijen, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 102 (1995) 6735.
[206] T. X. Carroll, K. J. Borve, L. J. Saethre, J. D. Bozek, E. Kukk, J. A. Hahne, T. D. Thomas, The Journal of Chemical Physics 116 (2002) 10221.
[207] X. Assfeld, J.-L. Rivail, Chem. Phys. Lett. 263 (1996) 100.
[208] N. Ferré, X. Assfeld, J. Chem. Phys. 117 (2002) 4119.
[209] X. A. Pierre-François Loos, Int. J. Quant. Chem. 107 (2007) 2243.
[210] H. Agren, V. Carravetta, O. Vahtras, L. G. M. Pettersson, Theor. Chem. Acc. 97 (1997) 14.
[211] V. Carravetta, O. Plashkevych, H. Ågren, Chem. Phys. 263 (2001) 231.
[212] Y. Luo, H. Ågren, M. Keil, R. Friedlein, W. R. Salaneck, Chem. Phys. Lett. 337 (2001) 176.
[213] I. Minkov, F. Gel'mukhanov, R. Friedlein, W. Osikowicz, C. Suess, G. Ohrwall, S. L. Sorensen, S. Braun, R. Murdey, W. R. Salaneck, H. Ågren, J. Chem. Phys. 121 (2004) 5733.
[214] W. J. Hunt, I. Goddard, William A., Chem. Phys. Lett. 3 (1969) 414.
[215] U. Ekstrom, P. Norman, V. Carravetta, Phys. Rev. A 73 (2006) 022501.
[216] U. Ekstrom, H. Ottosson, P. Norman, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 13846.
[217] U. Ekstrom, P. Norman, Phys. Rev. A 74 (2006) 042722.
[218] N. Kosugi, H. Kuroda, Chem. Phys. Lett. 74 (1980) 490.
[219] N. Kosugi, J. Comp. Phys. 55 (1984) 426.
[220] N. Kosugi, Theor. Chem. Acc. 72 (1987) 149.
[221] J. Schirmer, Phys. Rev. A 26 (1982) 2395 LP

[222] A. B. Trofimov, J. Schirmer, J. Phys. B (1995) 2299.
[223] J. Schirmer, A. Thiel, J. Chem. Phys. 115 (2001) 10621.
[224] A. Thiel, J. Schirmer, H. Koppel, J. Chem. Phys. 119 (2003) 2088.
[225] O. Plekan, V. Feyer, R. Richter, M. Coreno, M. de Simone, K. C. Prince, A. B. Trofimov, E. V. Gromov, I. L. Zaytseva, J. Schirmer, Chem. Phys. 347 (2008) 360.
[226] L. S. Cederbaum, W. Domcke, J. Schirmer, Phys. Rev. A 22 (1980) 206 LP
[227] D. P. Chong, Chem. Phys. Lett. 232 (1995) 486.
[228] C.-H. Hu, D. P. Chong, Chem. Phys. Lett. 262 (1996) 729.
[229] C. Bureau, D. P. Chong, K. Endo, J. Delhalle, G. Lecayon, A. Le Moël, Nuc. Inst. Methods Phys. Res. B 131 (1997) 1.
[230] C.-H. Hu, D. P. Chong, Chem. Phys. 216 (1997) 99.
[231] D. P. Chong, C. Bureau, J. Electron Spectrosc. Related Phen. 106 (2000) 1.
[232] C. Bureau, C. Doneux, J. Charlier, J.-L. Anthoine, D. P. Chong, J. Electroanal. Chem. 502 (2001) 58.
[233] A. St-Amant, Université de Montréal, Montréal, 1991.
[234] A. St-Amant, D. R. Salahub, Chem. Phys. Lett. 169 (1990) 387.
[235] D. P. Chong, Y. Takahata, Chem. Phys. Lett. 418 (2006) 286.
[236] D. P. Chong, Chem. Phys. Lett. 441 (2007) 209.
[237] M. Casarin, P. Finetti, A. Vittadini, F. Wang, T. Ziegler, J. Phys. Chem. A 111 (2007) 5270.
[238] R. Kallol, S. DeBeer George, Edward I. Solomon, K. Wieghardt, F. Neese, Chem. Eur. J. 13 (2007) 2783.
[239] F. Neese, Orca-an ab initio, DFT and semiempirical Electronic Structure Package, Max-Planck Institut für Bioanorganische Chemie., Mülheim, 2007.
[240] U. Bergmann, D. Nordlund, P. Wernet, M. Odelius, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, Phys. Rev. B 76 (2007) 024202.
[241] L.-A. Naslund, D. C. Edwards, P. Wernet, U. Bergmann, H. Ogasawara, L. G. M. Pettersson, S. Myneni, A. Nilsson, J. Phys. Chem. A 109 (2005) 5995.
[242] L.-A. Naslund, J. Luning, Y. Ufuktepe, H. Ogasawara, P. Wernet, U. Bergmann, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 13835.
[243] T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, S. Shin, Chem. Phys. Lett. 460 (2008) 387.
[244] J. C. Slater, L. Per-Olov, Advances in Quantum Chemistry. Academic Press, 1972, p. 1.
[245] J. C. Slater, K. H. Johnson, Phys. Rev. B 5 (1972) 844.
[246] L. Triguero, L. G. M. Pettersson, H. Ågren, Phys. Rev. B 58 (1998) 8097.
[247] Y. Imamura, H. Nakai, Chem. Phys. Lett. 419 (2006) 297.
[248] A. Nakata, Y. Imamura, H. Nakai, J. Chem. Phys. 125 (2006) 064109.
[249] A. Nakata, Y. Imamura, T. Otsuka, H. Nakai, J. Chem. Phys. 124 (2006) 094105.
[250] Y. Imamura, H. Nakai, Int. J. Quant. Chem. 107 (2007) 23.
[251] Y. Imamura, T. Otsuka, H. Nakai, J. Comp. Chem. 28 (2007) 2067.
[252] A. Nakata, Y. Imamura, H. Nakai, J. Chem. Theory Comput. 3 (2007) 1295.
[253] H. N. Yutaka Imamura, Int. J. Quant. Chem. 107 (2007) 23.
[254] T. O. Yutaka Imamura, Hiromi Nakai,, J. Comp. Chem. 28 (2007) 2067.
[255] G. de Alti, P. Decleva, A. Lisini, Chem. Phys. 90 (1984) 231.
[256] G. De Alti, P. Decleva, A. Lisini, Chem. Phys. 93 (1985) 225.
[257] P. Decleva, A. Lisini, Chem. Phys. Lett. 120 (1985) 257.
[258] P. Decleva, A. Lisini, Chem. Phys. 97 (1985) 95.
[259] P. Decleva, A. Lisini, Chem. Phys. 106 (1986) 39.
[260] P. Decleva, A. Lisini, Chem. Phys. 112 (1987) 339.
[261] P. Decleva, G. Fronzoni, A. Lisini, Chem. Phys. 134 (1989) 307.
[262] M. Ohno, P. Decleva, Chem. Phys. 156 (1991) 309.
[263] M. Brosolo, P. Decleva, Chem. Phys. 159 (1992) 185.

[264] P. Decleva, G. Fronzoni, A. Lisini, Chem. Phys. 168 (1992) 51.
[265] P. Decleva, M. Ohno, Chem. Phys. 164 (1992) 73.
[266] P. Decleva, M. Ohno, Chem. Phys. 160 (1992) 341.
[267] P. Decleva, M. Ohno, Chem. Phys. 160 (1992) 353.
[268] A. Lisini, P. Decleva, Chem. Phys. 168 (1992) 1.
[269] A. Baldovin, G. De Alti, P. Decleva, G. Fronzoni, A. Lisini, Chem. Phys. 176 (1993) 67.
[270] M. Brosolo, P. Decleva, A. Lisini, Chem. Phys. Lett. 203 (1993) 586.
[271] G. Fronzoni, P. Decleva, A. Lisini, Chem. Phys. 174 (1993) 57.
[272] A. Lisini, M. Brosolo, P. Decleva, Chem. Phys. Lett. 209 (1993) 135.
[273] A. Lisini, P. Decleva, G. Fronzoni, Chem. Phys. 171 (1993) 159.
[274] M. Ohno, P. Decleva, Chem. Phys. 171 (1993) 9.
[275] M. Ohno, P. Decleva, Chem. Phys. 169 (1993) 173.
[276] M. Brosolo, P. Decleva, A. Lisini, Chem. Phys. 181 (1994) 85.
[277] P. Decleva, G. Fronzoni, A. Lisini, M. Stener, Chem. Phys. 186 (1994) 1.
[278] G. Fronzoni, G. De Alti, P. Decleva, A. Lisini, Chem. Phys. 195 (1995) 171.
[279] F. Guillot, C. Dézarnaud-Dandine, M. Tronc, A. Lisini, P. Decleva, G. Fronzoni, Chem. Phys. 191 (1995) 289.
[280] M. Stener, A. Lisini, P. Decleva, Chem. Phys. 191 (1995) 141.
[281] G. Fronzoni, M. Stener, A. Lisini, P. Decleva, Chem. Phys. 210 (1996) 447.
[282] F. Guillot, C. Dézarnaud-Dandine, M. Tronc, A. Modelli, A. Lisini, P. Decleva, G. Fronzoni, Chem. Phys. 205 (1996) 359.
[283] G. Fronzoni, P. Decleva, Chem. Phys. 220 (1997) 15.
[284] G. Fronzoni, P. Decleva, Chem. Phys. 237 (1998) 21.
[285] G. Fronzoni, M. Stener, P. Decleva, G. De Alti, Chem. Phys. 232 (1998) 9.
[286] G. Fronzoni, M. Stener, P. Decleva, Chem. Phys. 246 (1999) 127.
[287] S. Stranges, M. Alagia, G. Fronzoni, P. Decleva, J. Phys. Chem. A 105 (2001) 3400.
[288] E. R. Davidson, MELDF, QCPE Program 580. QCPE Bull. 9, 98., 1989.
[289] A. Lisini, P. Decleva, Int. J. Quant. Chem. 52 (1994) 549.
[290] H. Bachau, E. Cormier, P. Decleva, J. E. Hansen, F. Martin, Rep. Prog. Phys. (2001) 1815.
[291] G. Fronzoni, M. Stener, S. Furlan, P. Decleva, Chem. Phys. 273 (2001) 117.
[292] M. Stener, P. Decleva, I. Cacelli, R. Moccia, R. Montuoro, Chem. Phys. 272 (2001) 15.
[293] D. Toffoli, M. Stener, G. Fronzoni, P. Decleva, Chem. Phys. 276 (2002) 25.
[294] G. Fronzoni, M. Stener, P. Decleva, Chem. Phys. 298 (2004) 141.
[295] D. Toffoli, P. Decleva, J. Chem. Phys. 128 (2008) 234101.
[296] G. Fronzoni, M. Stener, P. Decleva, F. Wang, T. Ziegler, E. van Lenthe, E. J. Baerends, Chem. Phys. Lett. 416 (2005) 56.
[297] M. Stener, G. Fronzoni, R. De Francesco, Chem. Phys. 309 (2005) 49.
[298] M. Stener, G. Fronzoni, P. Decleva, J. Chem. Phys. 122 (2005) 234301.
[299] G. Fronzoni, R. DeFrancesco, M. Stener, M. Causa, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 9899.
[300] M. Stener, D. Di Tommaso, G. Fronzoni, P. Decleva, I. Powis, J. Chem. Phys. 124 (2006) 024326.
[301] M. Stener, D. Toffoli, G. Fronzoni, P. Decleva, J. Chem. Phys. 124 (2006) 114306.
[302] G. Chaban, M. W. Schmidt, M. S. Gordon, Theor. Chem. Acc. 97 (1997) 88.
[303] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery Jr, J. Comp. Chem. 14 (1993) 1347.
[304] M. S. Gordon, M. W. Schmidt, in G.F. C.E. Dykstra, K.S. Kim, G.E .Scuseria (Ed.), Theory and Applications of Computational Chemistry, the first forty years. Elsevier, Amsterdam, 2005, p. 1167.
[305] P. Pulay, J. Comp. Chem. 3 (1982) 556.

[306] P. J. Knowles, J. S. Andrews, R. D. Amos, N. C. Handy, J. A. Pople, Chem. Phys. Lett. 186 (1991) 130.
[307] W. J. Lauderdale, J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett. 187 (1991) 21.
[308] T. J. Lee, A. P. Rendell, K. G. Dyall, D. Jayatilaka, J. Chem. Phys. 100 (1994) 7400.
[309] T. J. Lee, D. Jayatilaka, Chem. Phys. Lett. 201 (1993) 1.
[310] S. E. Wheeler, W. D. Allen, H. F. Schaefer, III, J. Chem. Phys. 128 (2008) 074107.
[311] T. D. Crawford, H. F. Schaefer III, T. J. Lee, J. Chem. Phys. 105 (1996) 1060.
[312] S. Evangelisti, J.-P. Daudey, J.-P. Malrieu, Chem. Phys. 75 (1983) 91.
[313] C. Angeli, R. Cimiraglia, M. Persico, A. Toniolo, Theor. Chem. Acc. 98 (1997) 57.
[314] C. Angeli, M. Persico, Theor. Chem. Acc. 98 (1997) 117.
[315] C. Angeli, R. Cimiraglia, M. Persico, Theor. Chem. Acc. 100 (1998) 324.
[316] C. Angeli, R. Cimiraglia, Theor. Chem. Acc. 105 (2001) 259.
[317] C. Angeli, R. Cimiraglia, Theor. Chem. Acc. 107 (2002) 313.
[318] C. Angeli, R. Cimiraglia, M. Persico, A. Toniolo, Theor. Chem. Acc. 98 (1997) 57.
[319] P.-O. Löwdin, Physical Review 97 (1955) 1474.
[320] R. Broer, W. C. Nieuwpoort, J. Mol Struct. (THEOCHEM) 458 (1998) 19.
[321] L. C. Snyder, J. Chem. Phys. 55 (1971) 95.
[322] N. Kosugi, Chem. Phys. 289 (2003) 117.
[323] P. Glans, P. Skytt, K. Gunnelin, J. H. Guo, J. Nordgren, J. Electron Spectrosc. Related Phen. 82 (1996) 193.
[324] O. Björneholm, M. Bässler, A. Ausmees, I. Hjelte, R. Feifel, H. Wang, C. Miron, M. N. Piancastelli, S. Svensson, S. L. Sorensen, F. Gel'mukhanov, H. Ågren, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 2826.
[325] M. S. Schoffler, J. Titze, N. Petridis, T. Jahnke, K. Cole, L. P. H. Schmidt, A. Czasch, D. Akoury, O. Jagutzki, J. B. Williams, N. A. Cherepkov, S. K. Semenov, C. W. McCurdy, T. N. Rescigno, C. L. Cocke, T. Osipov, S. Lee, M. H. Prior, A. Belkacem, A. L. Landers, H. Schmidt-Bocking, T. Weber, R. Dorner, Science 320 (2008) 920.
[326] K. Ueda, Science 320 (2008) 884.
[327] D. Rolles, M. Braune, S. Cvejanovic, O. Geszner, R. Hentges, S. Korica, B. Langer, T. Lischke, G. Prumper, A. Reinkoster, J. Viefhaus, B. Zimmermann, V. McKoy, U. Becker, Nature 437 (2005) 711.
[328] B. Kempgens, H. Köppel, A. Kivimäki, M. Neeb, L. S. Cederbaum, A. M. Bradshaw, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 3617.
[329] U. Hergenhahn, O. Kugeler, A. Rudel, E. E. Rennie, A. M. Bradshaw, J. Phys. Chem. A 105 (2001) 5704.
[330] P. S. Bagus, H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 56 (1972) 224.
[331] A. Denis, J. Langlet, J. P. Malrieu, Theoret. Chim. Acta 29 (1973) 117.
[332] A. Denis, J. Langlet, J. P. Malrieu, Theoret. Chim. Acta 38 (1975) 49.
[333] L. S. Cederbaum, W. Domcke, J. Chem. Phys. 66 (1977) 5084.
[334] D. P. Chong, J. Electron Spectrosc. Related Phen. 159 (2007) 94.
[335] S. Canuto, O. Goscinski, M. Zerner, Chem. Phys. Lett. 68 (1979) 232.
[336] B. D. Dunietz, M. Head-Gordon, J. Phys. Chem. A 107 (2003) 9160.
[337] A. F. Voter, W. A. Goddard, Chem. Phys. 57 (1981) 253.
[338] E. Hollauer, M. A. C. Nascimento, J. Chem. Phys. 99 (1993) 1207.
[339] W. Domcke, L. S. Cederbaum, Chem. Phys. 25 (1977) 189.
[340] N. V. Dobrodey, H. Köppel, L. S. Cederbaum, Phys. Rev. A 60 (1999) 1988.
[341] H. Jahn, Proc. Roy. Soc. London. A 164 (1938) 117.
[342] H. Jahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc. London. A 161 (1937) 220.
[343] R. Engelman, The Jahn–Teller Effect, Wiley, New York, 1972.

[344] A. Kivimäki, B. Kempgens, K. Maier, H. M. Köppe, M. N. Piancastelli, M. Neeb, A. M. Bradshaw, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 998.
[345] K. Wiesner, A. N. de Brito, S. L. Sorensen, N. Kosugi, O. Bjorneholm, J. Chem. Phys. 122 (2005) 154303.
[346] F. X. Gadea, H. Köppel, J. Schirmer, L. S. Cederbaum, K. J. Randall, A. M. Bradshaw, Y. Ma, F. Sette, C. T. Chen, Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 883.
[347] H. Köppel, F. X. Gadea, G. Klatt, J. Schirmer, L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. 106 (1997) 4415.
[348] A. Lindgren, N. Kosugi, M. Gisselbrecht, A. Kivimaki, F. Burmeister, A. N. de Brito, S. L. Sorensen, J. Chem. Phys. 128 (2008) 114311.
[349] E. Biémont, Spectroscopie Atomique Instrumentation et structures atomiques, De Boeck, Bruxelles, 2006.
[350] R. D. Cowan, The Theory of Atomic Structure and Spectra, University of California Press, Berkeley and Los Angeles, 1981.
[351] W. Kauzmann, Quantum chemistry, an introduction, Academic Press, New York, 1957.
[352] T. Karlsen, K. J. Borve, J. Chem. Phys. 112 (2000) 7979.
[353] W. J. Stevens, H. Basch, M. Krauss, J. Chem. Phys. 81 (1984) 6026.
[354] S. Huzinaga, L. Seijo, Z. Barandiaran, M. Klobukowski, J. Chem. Phys. 86 (1987) 2132.
[355] K. Hermann, L. G. M. Pettersson, M. E. Casida, C. Daul, A. Goursot, A. Koester, E. Proynov, A. St Amant, D. R. Salahub, H. D. Carravetta, C. Friedrich, N. Godbout, J. Guan, C. Jamorski, M. Leboeuf, M. Leetmaa, M. Nyberg, S. Patchkovskii, L. Pedocchi, F. Sim, L. Triguero, Vela, StoBe-deMon 2006,2.2., 2006.
[356] D. P. Chong, C.-H. Hu, P. Duffy, Chem. Phys. Lett. 249 (1996) 491.
[357] G. Cavigliasso, D. P. Chong, J. Chem. Phys. 111 (1999) 9485.
[358] S. Carniato, P. Millié, J. Chem. Phys. 116 (2002) 3521.
[359] T. H. Dunning Jr., P. J. Hay, in H.F. Schaefer III (Ed.), Methods of Electronic Structure Theory. Plenum Press, New York, 1977, p. 1.
[360] T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. 55 (1971) 716.
[361] T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. 55 (1971) 3958.
[362] L. Fusti-Molnar, P. Pulay, J. Chem. Phys. 116 (2002) 7795.
[363] M. Iannuzzi, J. Hutter, PCCP 9 (2007) 1599.
[364] D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. 98 (1993) 1358.
[365] D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. 100 (1994) 2975.
[366] D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. 103 (1995) 4572.
[367] A. K. Wilson, T. van Mourik, T. H. Dunning Jr., J. Mol Struct. (THEOCHEM) 388 (1996) 339.
[368] A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson, J. Dunning, Thom H., J. Chem. Phys. 110 (1999) 7667.
[369] K. A. Peterson, J. Dunning, Thom H., J. Chem. Phys. 117 (2002) 10548.
[370] T. H. Dunning Jr, D. E. Woon, J. Chem. Phys. 100 (1994) 2975.
[371] T. H. Dunning Jr, D. E. Woon, J. Chem. Phys. 103 (1995) 4572.
[372] R. C. Raffenetti, J. Chem. Phys. 59 (1973) 5936.
[373] U. Gelius, S. Svensson, H. Siegbahn, E. Basilier, Å. Faxälv, K. Siegbahn, Chem. Phys. Lett. 28 (1974) 1.
[374] O. Plashkevych, T. Privalov, H. Ågren, V. Carravetta, K. Ruud, Chem. Phys. 260 (2000) 11.
[375] L. Triguero, O. Plashkevych, L. G. M. Pettersson, H. Ågren, J. Electron Spectrosc. Related Phen. 104 (1999) 195.
[376] U. Hergenhahn, J. Phys. B 37 (2004) R89.
[377] H. D. Schulte, L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. 103 (1995) 698.
[378] P. Norman, H. Ågren, J. Mol Struct. (THEOCHEM) 401 (1997) 107.
[379] D. T. Clark, J. Müller, Chem. Phys. 23 (1977) 429.

[380] O. Goscinski, J. Müller, E. Poulain, H. Siegbahn, Chem. Phys. Lett. 55 (1978) 407.
[381] W. Eberhardt, T. K. Sham, R. Carr, S. Krummacher, M. Strongin, S. L. Weng, D. Wesner, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1038 LP
[382] S. Svante, J. Phys. B (2005) S821.
[383] R. Thissen, M. Simon, M. J. Hubin-Franskin, J. Chem. Phys. 101 (1994) 7548.
[384] P. Morin, I. Nenner, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 1913 LP
[385] F. X. Gadéa, S. Mathieu, L. S. Cederbaum, J. Mol Struct. (THEOCHEM) 401 (1997) 15.
[386] F. Tarantelli, A. Sgamellotti, L. S. Cederbaum, in D. Mukherjee (Ed.), Applied Many-Body Methods in Spectroscopy and Electronic Structure. Plenum Press, New York 1992.
[387] R. Feifel, Y. Velkov, V. Carravetta, C. Angeli, R. Cimiraglia, P. Salek, F. Gel'mukhanov, S. L. Sorensen, M. N. Piancastelli, A. De Fanis, K. Okada, M. Kitajima, T. Tanaka, H. Tanaka, K. Ueda, J. Chem. Phys. 128 (2008) 064304.
[388] F. Tarantelli, L. S. Cederbaum, A. Sgamellotti, J. Electron Spectrosc. Related Phen. 76 (1995) 47.
[389] D. Minelli, F. Tarantelli, A. Sgamellotti, L. S. Cederbaum, J. Electron Spectrosc. Related Phen. 74 (1995) 1.
[390] F. Tarantelli, A. Sgamellotti, L. S. Cederbaum, J. Electron Spectrosc. Related Phen. 68 (1994) 297.
[391] J. Ivanic, J. Chem. Phys. 119 (2003) 9364.
[392] J. Ivanic, J. Chem. Phys. 119 (2003) 9377.
[393] A. B. Trofimov, T. E. Moskovskaya, E. V. Gromov, H. Köppel, J. Schirmer, Phys. Rev. A 64 (2001) 022504.
[394] A. B. Trofimov, E. V. Gromov, T. E. Moskovskaya, J. Schirmer, J. Chem. Phys. 113 (2000) 6716.
[395] A. B. Trofimov, E. V. Gromov, H. Koppel, J. Schirmer, K. C. Prince, R. Richter, M. D. Simone, M. Coreno, J. Phys. B (2003) 3805.
[396] K. J. Børve, L. J. Sæthre, T. D. Thomas, T. X. Carroll, N. Berrah, J. D. Bozek, E. Kukk, Phys. Rev. A 63 (2000) 012506.
[397] G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady, L. Seijo, Comp. Mat. Sci. 28 (2003) 222.
[398] K. Sidhoum, Simulation ab initio de spectres d'excitation en couche interne : cas de la s-triazine, 2003.
[399] E. Apen, A. Hitchcock, J. Gland, J. Phys. Chem. 97 (1993) 6859.
[400] K. H. Sze, C. E. Brion, J. Electron Spectrosc. Related Phen. 57 (1991) 117.
[401] Y. Takahata, C. E. Wulfman, D. P. Chong, J. Mol Struct. (THEOCHEM) 863 (2008) 33.
[402] D. P. Chong, J. Electron Spectrosc. Related Phen. 148 (2005) 115.
[403] A. P. Hitchcock, D. C. Newbury, I. Ishii, J. Stohr, J. A. Horsley, R. D. Redwing, A. L. Johnson, F. Sette, J. Chem. Phys. 85 (1986) 4849.
[404] F. Illas, M. Merchan, M. Pélissier, J. P. Malrieu, Chem. Phys 107 (1986) 361.
[405] F. L. Sefyani, J. Schamps, D. Duflot, JQSRT 54 (1995) 1027.
[406] F. Duschinsky, Acta Physicochim. URSS 7 (1937) 551.
[407] F. S. Andrea Peluso, Giuseppe Del Re,, Int. J. Quant. Chem. 63 (1997) 233.
[408] Q. Peng, Y. Yi, Z. Shuai, J. Shao, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 9333.
[409] S. Legendre, E. Giglio, M. Tarisien, A. Cassimi, B. Gervais, L. Adoui, J. Phys. B 38 (2005) L233.
[410] S. Legendre, Etude de l'ionisation et de la dissociation d'H2O induites par collision avec des ions multichargés rapides, Université de Caen, Caen, 2006.
[411] T. J. Van Huis, S. S. Wesolowski, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 110 (1999) 11856.

[412] P. R. Bunker, O. Bludsky, P. Jensen, S. S. Wesolowski, T. J. Van Huis, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer, J. Mol. Spectrosc. 198 (1999) 371.
[413] B. Jansik, A. Rizzo, L. Frediani, K. Ruud, S. Coriani, J. Chem. Phys. 125 (2006) 234105.
[414] C. S. Callam, S. J. Singer, T. L. Lowary, C. M. Hadad, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 11743.
[415] K. B. Borisenko, S. Samdal, I. F. Shishkov, L. V. Vilkov, J. Mol. Struct. 448 (1998) 29.
[416] E. I. Solomon, B. Hedman, K. O. Hodgson, A. Dey, R. K. Szilagyi, Coord. Chem. Rev. 249 (2005) 97.
[417] S. Woittequand, D. Duflot, M. Monnerville, B. Pouilly, C. Toubin, S. Briquez, H.-D. Meyer, J. Chem. Phys. 127 (2007) 164717.