

"Spectroscopie électronique et vibrationnelle des petits systèmes moléculaires : le cas de C₂H⁺"

Roberto Linguerri

R. Linguerri* , B. Mehnen et M. Hochlaf

I. Université Paris-Est, Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle, MSME UMR 8208 CNRS, Marne-la-Vallée, France.

* roberto.linguerri@u-pem.fr

Les spectres moléculaires jouent un rôle crucial dans la reconnaissance et l'analyse qualitative/quantitative des espèces chimiques présentes en phase gaz dans l'atmosphère et dans les milieux astrophysiques. Ceci est le cas de la spectroscopie microondes. En effet, la très haute résolution associée à cette technique en fait un outil fondamental pour la recherche de nouvelles espèces moléculaires dans le milieu interstellaire. Les spectroscopie électronique et vibrationnelle peuvent être également utilisées à cette fin.

Pour simuler et interpréter les spectres expérimentaux des molécules polyatomiques, le cadre communément utilisé est l'approximation de Born-Oppenheimer. Néanmoins, la simulation de certains spectres s'avère particulièrement compliquée à cause de l'existence de couplages entre les mouvements nucléaires et électroniques. Ces couplages sont négligés dans le cadre de cette approximation. En outre, ces couplages peuvent être dans certains cas si importants que l'approximation de Born-Oppenheimer cesse d'être valide. Ceci par exemple le cas d'une molécule polyatomique linéaire, dans un état électronique doublement dégénéré, ou les modes de pliage sont excités, ou lorsque cette excitation a lieu dans un état électronique non-dégénéré de la molécule corrélatant avec un état dégénéré à la linéarité. L'étude des conséquences de ces couplages vibroniques (effet Renner-Teller) est essentielle pour l'interprétation correcte des spectres et de la réactivité de ces systèmes moléculaires. De plus, les molécules possédant un moment angulaire de spin non nul peuvent aussi présenter des couplages additionnels entre les moments angulaires électroniques, orbitaux et de spin, et le moment angulaire vibrationnel, ce qui complique encore plus la structure des niveaux d'énergie. La prédiction théorique de tels spectres est extrêmement difficile.

Dans ce séminaire, je vais illustrer comment ce problème peut être résolu en adoptant les approches variationnelles de Carter et al. [1,2] et de Jutier et al. [3,4] pour les molécules tri- et tétra-atomiques respectivement. Ces approches sont basées sur des Hamiltoniens en coordonnées internes ou de Jacobi. Les tailles des matrices correspondantes, exprimées dans des bases de fonctions de l'oscillateur harmonique, de fonctions de Legendre et dans des développements de Fourier pour les modes d'élongation, de pliage et de torsion, respectivement, augmentent rapidement avec le nombre d'atomes. Ceci restreint le champ d'application de ces méthodes aux systèmes moléculaires de petite taille. Des applications seront présentées, avec une attention particulière portée au spectre du cation ethynyle [5].

References

1. [1] S. Carter and N. C. Handy, *Mol. Phys.* [52, \(1984\) 1367](#).
2. [2] S. Carter, N. C. Handy, P. Rosmus and G. Chambaud, *Mol. Phys.* [71, \(1990\) 605](#).
3. [3] L. Jutier, C. Leonard and F. Gatti, *J. Chem. Phys.* [130, \(2009\) 134301](#).
4. [4] L. Jutier, C. Leonard and F. Gatti, *J. Chem. Phys.* [130, \(2009\) 134302](#).
5. [5] B. Mehnen, R. Linguerri, S. Ben Yaghlane, M. Mogren Al Mogren and M. Hochlaf, *Faraday Discuss.* [212, \(2018\) 51](#).