

## Réactivités des états électroniques excités: Calculs *ab initio*, couplages (spin-orbite, vibronic, Renner-Teller, Jahn Teller) isomérisation intramoléculaires

M. Hochlaf

Université Paris-Est,

Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle (FRE 3160 CNRS)

Champs sur Marne, F-77454 Marne-la-Vallée, Cedex 2, France.

E\_mail : hochlaf@univ-mlv.fr

A travers quelques exemples, je présenterai quelques applications des méthodes *ab initio* dans le traitement de la spectroscopie et la réactivité des états électroniques excités de petits systèmes moléculaires. Les calculs électroniques sont effectués au plus haut degré de précision possible en utilisant les méthodes d'interaction de configuration incorporées dans le code MOLPRO [1]. Pour les ions positivement chargés, nous travaillons en très forte interaction avec les groupes de Prof. C.Y Ng (Californie) et de Prof. J.H.D. Eland (Oxford). Nos résultats théoriques sont confrontés à leurs résultats expérimentaux.

En première partie, nous présenterons quelques exemples de réactions de décomposition unimoléculaire tels que l'étude de prédissociation de SH A et de SH<sup>+</sup> A [2,3] et des transferts de protons dans la 2-Pyridinone [4]. La deuxième partie de mon exposé sera consacrée à l'étude des réactions ion-molécule. Par exemple, nous avons pu élucider pour la première fois le mécanisme de la réaction  $O^+ + CO_2 \rightarrow O_2^+ + CO$  se produisant à basse énergie de collision (< 0.136 eV) qui est étudiée expérimentalement depuis 40 ans et dont on ne connaissait pas le mécanisme [5]. Nous montrerons que ces réactions font intervenir une ou plusieurs surface(s) de potentiel de l'ion polyatomique intermédiaire, ainsi que leurs couplages mutuels tels que les couplages vibroniques, Renner-Teller, Jahn-Teller et spin-orbite. En général, les chemins réactionnels possibles déterminés serviront pour guider de futures études de dynamique réactionnelle où il faudra prendre en compte les couplages identifiés si l'on veut effectuer une étude exacte de la dynamique de telles réactions.

### Références

[1] [www.tc.bham.ac.uk/molpro](http://www.tc.bham.ac.uk/molpro).

[2] F. Khadri, H. Ndome, S. Lahmar, Z. Ben Lakhdar et M. Hochlaf. J. Mol. Spectrosc. **237**, 232 (2006).

[3] V. Brites, D. Hammoutène et M. Hochlaf. J. Phys. B **41**, 045101 (2008).

[4] D. Hammoutène, M. Hochlaf, I. Ciofini et C. Adamo, (2008) en préparation.

[5] H. Ndome, C. Alcaraz et M. Hochlaf. J. Chem. Phys. **127**, 064312 (2007). *ibid* J. Chem. Phys. **127**, 064313 (2007).