

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DU LANGUEDOC - MONTPELLIER II**

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCE

Discipline : Chimie-Physique

présentée et soutenue publiquement

par

FABIEN GATTI

soutenue le 12 Mai 1999

TITRE :

APPROCHE VECTORIELLE DES HAMILTONIENS MOLECULAIRES :
APPLICATION AU SPECTRE ROVIBRATIONNEL EXCITE DE L'AMMONIAC

Directeur de thèse : CHRISTOPHE IUNG

JURY

M. JEAN-CLAUDE RAYEZ Rapporteur, Président

M. LORENZ CEDERBAUM Rapporteur

M. XAVIER CHAPUISAT

M. CLAUDE LEFORESTIER

M. FREDERIC GENIET

M. CHRISTOPHE IUNG

Table des matières

I	Introduction	5
II	Méthodologie	11
1	Introduction	13
1.1	Choix du système de coordonnées	13
1.2	Calcul de l'opérateur énergie cinétique	15
1.3	Choix de la représentation	16
2	Détermination de \hat{T} dans le cadre du formalisme vectoriel	17
2.1	Approche de Podolsky	17
2.2	Le formalisme vectoriel : idée de base	18
2.3	Détermination de \hat{T} pour un système décrit par $(N-1) = n$ vecteurs de Jacobi	19
2.4	Expression de l'énergie cinétique d'un système séparé en deux sous-systèmes : application aux dimères de Van der Waals	28
3	Représentation angulaire dans le cadre du formalisme vectoriel	32
3.1	Représentation angulaire découplée	32
3.2	Représentations couplées : application aux tétra-atomiques	35
4	Application : l'étude de l'ammoniac	38
4.1	Modèle physique	38
4.2	Choix du système de coordonnées et écriture de \hat{T}	41
4.3	La molécule d'ammoniac : choix de la représentation primitive	48
4.4	Représentations irréductibles de l'ammoniac	54
4.5	Séparation des deux isomères	59
III	Méthodes numériques	63
5	Représentation grille	67
5.1	Principe général	67
5.2	La méthode pseudo-spectrale	74
6	Application au spectre de l'ammoniac à $J = 0$	78
6.1	Opérateur Hamiltonien	78
6.2	Représentation spectrale	78
6.3	La base \mathcal{B}	79
6.4	La base symétrisée $\mathcal{B}_{sym}^{(\Gamma)}$	79
6.5	Représentation grille	80

7	Représentations physiques : base contractée et espace de Krylov	82
7.1	Introduction	82
7.2	Représentation contractée et méthode H.E.G.	82
7.3	Méthode de Lanczos	85
8	Résultats numériques	90

IV Conclusion et Perspectives 97

9	Appendice 1: Coordonnées non orthogonales	101
10	Appendice 2: Séparation en deux sous-systèmes	109

Première partie

Introduction

Le calcul des niveaux rovibrationnels excités d'une molécule polyatomique, où le nombre d'atomes est supérieur ou égal à quatre, représente encore un défi pour le théoricien. Si les niveaux vibrationnels les plus bas sont facilement accessibles dans la formulation de Watson¹, l'obtention d'harmoniques élevées n'est pas envisageable. En effet, cette approche repose sur une description en termes de modes normaux²⁻⁴ qui perdent leur signification physique à plus haute énergie. Or, différentes techniques spectroscopiques ont été mises au point ces vingt dernières années, permettant de sonder les niveaux jusqu'à un seuil de dissociation, et même parfois au delà (niveaux prédissociatifs). Il s'agit notamment de :

1. la spectroscopie d'émission stimulée ou de fluorescence dispersée (SEP)⁵ ;
2. la spectroscopie intracavité laser⁶.

Ces expériences fournissent des spectres de plus en plus fins et précis, mais parallèlement de plus en plus difficiles à interpréter.

Les calculs rovibrationnels «exacts» comme ceux qui vont être présentés dans cette thèse ont justement pour objectif de relever le défi lancé par les expérimentateurs en apportant *une compréhension très détaillée de la structure du spectre des molécules polyatomiques*.

Pour étudier la dynamique moléculaire, nous allons tout d'abord nous placer dans le cadre très général de l'approximation de Born-Oppenheimer afin de traiter le mouvement des noyaux séparément de celui des électrons. Cette approximation repose sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds et donc plus lents que les électrons. Comme nous n'allons considérer que l'état électronique fondamental, l'énergie électronique n'apparaîtra donc que sous la forme d'une énergie potentielle qui est une fonction des positions relatives des noyaux (surface de potentiel). Cette surface de potentiel est obtenue à l'aide des calculs *ab initio* de la chimie quantique qui ont connu un développement considérable ces vingt dernières années. Un autre objectif très important des calculs «exacts» de la dynamique des noyaux est justement de *tester la qualité et le domaine de validité de ces surfaces de potentiel*.

Pour pouvoir atteindre des niveaux vibrationnels très excités pouvant correspondre à des mouvements de grande amplitude des noyaux, nous allons abandonner les coordonnées normales de la spectroscopie de vibration-rotation traditionnelle. Celles-ci ne sont pertinentes que pour des mouvements de faible amplitude autour d'une position d'équilibre. Pour une molécule polyatomique, plusieurs ensembles de coordonnées internes sont alors possibles et la diversité du choix de représentation des coordonnées augmente très rapidement avec le nombre d'atomes de la molécule. Les divers ensembles de coordonnées envisagés comportent toujours $3N-6$ coordonnées internes (N est le nombre d'atomes de la molécule) qui décrivent l'arrangement des atomes dans la molécule et trois angles d'Euler. En effet, la rotation de la molécule est repérée à l'aide d'un référentiel mobile lié à la molécule (le référentiel «Body Fixed» ou (BF)) dont l'origine est placée au centre de gravité de la molécule, les axes tournant avec la molécule de manière conventionnelle. Ce référentiel est alors repéré par les trois angles d'Euler par rapport au référentiel de centre de gravité de la molécule (référentiel «Space Fixed» ou (SF)) qui est supposé galiléen puisque la molécule est isolée. *Une étape cruciale* de l'étude de la dynamique des noyaux est alors *le choix de l'ensemble des coordonnées internes et d'Euler qui dépend*

essentiellement de la représentation physique que l'on se fait de la molécule. Il faut insister ici sur le fait qu'une mauvaise description de la molécule peut rendre impossible le calcul des états vibrationnels.

Alors que la formulation de Watson permettait de répondre facilement au problème de l'étude de la dynamique des noyaux, l'utilisation de coordonnées quelconques pose *le problème très délicat du calcul de l'opérateur énergie cinétique* associé. En principe, cet opérateur peut toujours être obtenu en partant de l'énergie cinétique en coordonnées cartésiennes de la molécule et en effectuant le changement de variables qui fait passer des coordonnées cartésiennes aux coordonnées que l'on a choisies pour décrire la molécule (approche de Podolsky⁷). Néanmoins, le changement de variables peut se révéler très difficile à réaliser et surtout, le résultat obtenu peut être inutilisable en raison de sa complexité. *La première partie de cette thèse a pour objectif de proposer une nouvelle méthode qui permet de contourner ces problèmes.*

Une fois l'opérateur énergie cinétique obtenu, il faut encore *définir une base de fonctions mathématiques* des coordonnées pour exprimer l'opérateur hamiltonien sous forme matricielle. Diagonaliser cette matrice revient alors à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps et donne accès aux états propres de la molécule. Cependant, une telle approche peut être utilisée pour des systèmes comportant quelques milliers d'états seulement ($10^3 \leq N \leq 10^4$), pour des raisons d'encombrement mémoire ($\propto N^2$) et de temps de diagonalisation ($\propto N^3$). De telles dimensions sont à peine suffisantes pour traiter les molécules triatomiques fortement excitées vibrationnellement et/ou rotationnellement. En effet, seuls 10 à 30 % des valeurs propres obtenues (les plus basses) sont effectivement convergées. L'utilisation de la nouvelle génération d'ordinateurs massivement parallèles repousse cette limite, sans pour autant permettre l'étude de molécules tétra-atomiques fortement excitées. Afin d'étudier de tels spectres moléculaires *complexes*, c'est-à-dire nécessitant de très grandes bases d'états moléculaires pour leur description, il est impératif de *recourir à des méthodes numériques spécialement adaptées*, par exemple en améliorant la base moléculaire utilisée pour décrire le système ou en utilisant des méthodes permettant le calcul sélectif de niveaux dans un domaine d'énergie donné.

L'objectif de ce travail de thèse est de développer une méthode numérique exacte permettant, sans effectuer d'hypothèses, de simuler le spectre d'excitation rovibrationnelle de l'ammoniac.

La molécule d'ammoniac est une molécule très étudiée en particulier pour l'analyse des spectres planétaires enregistrés dans l'atmosphère de Jupiter et d'autres planètes géantes⁸⁻¹³. Il existe en effet de nombreuses données expérimentales dans différents domaines du spectre¹⁴⁻¹⁶.

L'ammoniac est un système particulièrement délicat à étudier pour plusieurs raisons : tout d'abord l'existence du mode d'inversion de l'ammoniac, dont la barrière d'inversion se situe vers 1820 cm^{-1} seulement^{15,17-28}, pose de nombreuses difficultés. Selon Papousek *et al.*²⁹, il faudrait au minimum un développement à l'ordre 10 du potentiel par rapport à la position d'équilibre, pour reproduire la barrière d'inversion avec une erreur inférieure à 1 % ! L'effet tunnel conduit à un dédoublement de tous les niveaux situés en dessous de la barrière. Ce dédoublement vaut 0.79 cm^{-1} pour l'état fondamental, soit une fréquence associée d'environ 23.7

GHz et donc une durée de vie associée de 42 ps. Cette propriété a d'ailleurs été exploitée pour réaliser le Maser à Ammoniac^{30,31}. La deuxième difficulté provient de la présence de résonances de Fermi dès les premières harmoniques³², par exemple entre ν_1 et $2\nu_4$ ou entre ν_3 et $2\nu_4$ où ν_1 , ν_2 , ν_3 , et ν_4 sont respectivement le mode d'élongation («stretch») symétrique, le mode d'inversion (mode de déformation ou «bend» symétrique), le mode d'élongation antisymétrique et le mode de déformation antisymétrique. Il existe aussi une résonance de Darling-Dennison entre ν_1 et ν_3 ³³⁻³⁵ visible à partir des harmoniques contenant trois quanta dans les modes d'étirement. Toutes ces résonances compliquent considérablement le spectre de l'ammoniac³⁶⁻³⁸.

Cette thèse se décompose donc en deux parties :

1) un formalisme général qui fournit l'expression de l'opérateur énergie cinétique quelle que soit la description «vectorielle» de la molécule et qui permet d'éviter l'utilisation du calcul différentiel. Cette approche fournit un cadre particulièrement adapté pour les systèmes possédant des mouvements de grande amplitude.

2) Une application du formalisme précédent au spectre de l'ammoniac qui a nécessité la mise en oeuvre de différentes méthodes numériques développées récemment pour l'étude des systèmes de taille importante.

Deuxième partie

Méthodologie

1 Introduction

La détermination du spectre rovibrationnel d'une molécule suppose la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps^{39,40} :

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

où \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien décrit par

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

où \hat{V} est le potentiel et \hat{T} l'énergie cinétique¹.

Dans tous les cas, tout calcul de spectre nécessite :

- de définir un système de coordonnées adapté à l'étude ;
- d'exprimer l'Hamiltonien à l'aide de ces coordonnées ;
- et enfin, de définir une base mathématique pour développer la fonction d'onde.

1.1 Choix du système de coordonnées

Si on ne considère que le mouvement des noyaux, un système moléculaire constitué de N atomes est décrit à l'aide de 3N coordonnées cartésiennes. Pour tirer profit du groupe de rotation de la molécule⁴⁴ et réduire ainsi la dimensionalité du problème, il est indispensable de séparer,

1. Il faut noter que les valeurs et fonctions propres $\{E_m, \Psi_m\}$ d'un Hamiltonien \hat{H} peuvent aussi être obtenues par propagation dans le temps d'un paquet d'ondes initial aléatoire Φ_0 ⁴¹ :

$$\Phi_t = \exp\{-i\hat{H}t/\hbar\} \Phi_0$$

La transformée de Fourier $C_T(E)$ de la fonction d'autocorrélation $\langle \Phi_0 | \Phi_t \rangle$

$$C_T(E) = \int_{-T}^{+T} \langle \Phi_0 | \Phi_t \rangle e^{iEt/\hbar} dt, \quad (.1)$$

correspond, en effet, à une combinaison linéaire de pics centrés autour des différentes valeurs propres E_m . Il existe également une méthode de diagonalisation filtrée, plus efficace, proposée par Neuhauser *et al.*^{42,43}. Néanmoins, nous ne parlerons pas de cette approche dépendante du temps que nous n'avons pas utilisée durant cette thèse.

dans la paramétrisation de la molécule, les mouvements d'ensemble (trois coordonnées cartésiennes pour décrire la translation d'ensemble et trois angles d'Euler pour décrire la rotation d'ensemble) des mouvements internes de la molécule.

La molécule étant considérée comme isolée, le mouvement de translation d'ensemble, repéré par celui du centre de gravité de la molécule, est rectiligne et uniforme dans le référentiel du laboratoire (noté (LF) de «Laboratory Fixed Frame»). Ce mouvement pouvant être totalement séparé et donc éliminé dans l'écriture de l'Hamiltonien grâce au théorème du centre de masse ou théorème de Koenig, nous n'en parlerons plus par la suite.

Pour éliminer la translation d'ensemble, on définit un nouveau référentiel «Space Fixed Frame» (SF), dont l'origine se situe au centre de gravité de la molécule et dont les axes sont parallèles à ceux de (LF). Dans ce nouveau référentiel, le système n'est plus décrit que par $3N-3$ coordonnées. On définit ensuite un troisième référentiel «Body Fixed Frame» (BF), appelé aussi référentiel mobile, dont l'orientation est repérée par trois angles d'Euler, et qui accompagne le mouvement de rotation d'ensemble de la molécule de manière conventionnelle, permettant ainsi de séparer la rotation d'ensemble des mouvements internes.

Une fois les trois angles d'Euler définis et la translation d'ensemble éliminée, il ne reste plus que $3N-6$ coordonnées internes pour décrire les mouvements de déformation de la molécule. La diversité du choix de systèmes de coordonnées augmente très rapidement avec le nombre d'atomes. On peut citer comme exemples :

- les coordonnées normales, très utilisées pour les mouvements de petites amplitudes (approximation harmonique)² ;

- les coordonnées de valence servant à décrire les mouvements dans des puits fortement anharmoniques⁴⁵ ;

- les coordonnées de Jacobi⁴⁶, utiles pour décrire les mouvements de grandes amplitudes rencontrés, par exemple, au cours de réactions d'isomérisation ;

- les coordonnées hypersphériques pouvant décrire certains processus collisionnels, ou de dissociation d'une part, ou les systèmes liés symétriques d'autre part⁴⁷.

En fait, le choix du système de coordonnées est une étape cruciale. En effet, il est toujours possible de définir un système de coordonnées optimal (voir Ref.⁴⁸), mais ce système peut être très compliqué et éloigné des systèmes de coordonnées les plus habituels comme ceux cités ci-dessus. D'autre part, l'optimisation des coordonnées dépend sensiblement du domaine d'énergie. En fait, il peut se révéler plus efficace d'optimiser les fonctions de base que les coordonnées.

Néanmoins, même s'il n'est pas optimal, *le système de coordonnées doit répondre à un certain nombre d'attentes.*

- Il doit conduire à un formalisme relativement simple pour ne pas alourdir les autres étapes de la démarche générale.

- Il doit être conforme à la description d'ordre zéro de la molécule que l'on a en tête. En effet, comme l'ont montré les calculs d'optimisation des coordonnées⁴⁸, un système peu adapté au problème physique peut conduire à un problème numérique insoluble et à un dédoublement des niveaux situés en dessous de la barrière. Il est alors indispensable d'utiliser un très grand nombre de fonctions de base pour converger les premiers états.

- Il doit tenir compte des symétries éventuelles de la molécule, puisque l'utilisation de la symétrie simplifie le traitement numérique de façon significative et permet un étiquetage plus facile des niveaux moléculaires.

Dans le cas de NH_3 , nous présenterons dans la section 4.2 un exemple de système de coordonnées adapté à un problème physique très particulier.

1.2 Calcul de l'opérateur énergie cinétique

Il faut aussi être capable d'exprimer l'opérateur énergie cinétique (opérateur différentiel) en fonction des coordonnées. Il serait souhaitable que cette étape n'ait pas d'influence sur le choix des coordonnées. Ce n'est malheureusement pas le cas.

En effet, l'approche la plus générale, celle de Podolsky^{7,49-57}, part de l'expression de l'énergie cinétique en coordonnées cartésiennes. Si l'on dispose de l'expression des nouvelles coordonnées en fonction des coordonnées cartésiennes, on obtient directement l'opérateur par un changement de variables. Cependant, l'approche de Podolsky est très difficile à mettre en oeuvre car elle fait appel au calcul différentiel donc à des calculs rapidement prohibitifs.

Même si la difficulté des calculs peut être contournée en faisant appel à des logiciels de calculs symboliques tels que Mathematica^{58,59}, cela conduit souvent à des expressions incroyablement compliquées impliquant de nombreux termes^{51,57}. Pour s'en convaincre, il suffit de se reporter à l'expression de l'opérateur énergie cinétique \hat{T} de la molécule H_2O_2 obtenue par Handy et collaborateurs, et qui utilise des coordonnées de valence : elle est constituée de 57 termes distincts et nécessite plus de deux pages du *Journal of Chemical Physics*⁴⁵.

D'autre part, chaque terme pris séparément n'est pas hermitique et n'a pas forcément la symétrie de la molécule, ce qui peut poser des difficultés lors de la résolution numérique de l'équation de Schrödinger. D'autre part, la signification physique des opérateurs pris individuellement est très peu claire. Enfin le problème des singularités apparentes, termes devenant divergents lorsque l'on s'approche des bornes de l'espace de définition (voir sections 3.1 et 4.3b), peut se révéler sans solution.

Nous présenterons, dans la section 2, un formalisme vectoriel qui permet d'éviter tout calcul différentiel et permet de contourner ces difficultés.

1.3 Choix de la représentation

En vue de la détermination variationnelle des états vibrationnels, il faut définir une base appropriée pour exprimer l'opérateur Hamiltonien sous forme matricielle^{39,40}. La base mathématique (dans la limite où le nombre de fonctions de base tend vers l'infini) doit être complète³⁹. En principe, la meilleure base correspond à celle qui minimise les termes hors diagonaux de la matrice hamiltonienne. Cette propriété permet de diminuer la taille de la base nécessaire à la convergence des niveaux recherchés. Dans cette thèse, le choix de la base primitive sera toujours dicté par la forme de l'opérateur énergie cinétique, ce qui nous permettra de résoudre les problèmes liés aux singularités apparentes très simplement.

Une fois établie l'expression de \hat{T} , nous proposerons une représentation angulaire et radiale (voir section 3). Plus précisément, dans le cas de NH_3 , nous décrirons, dans la section 4.3, la représentation primitive que nous utiliserons par la suite.

2 Détermination de \hat{T} dans le cadre du formalisme vectoriel

2.1 Approche de Podolsky

La démarche la plus générale pour obtenir l'opérateur énergie cinétique en fonction de n'importe quel système de coordonnées est celle qui découle le plus directement des principes de la mécanique quantique. On part de l'expression de l'énergie cinétique en fonction des coordonnées cartésiennes, puis on quantifie cet opérateur par les méthodes habituelles. Ensuite, en utilisant les relations qui relient les nouvelles coordonnées aux anciennes et en appliquant les règles du calcul différentiel, on obtient l'expression de Podolsky⁷ :

$$2\hat{T} = \sum_{i,j} \hat{p}_{q_i}^\dagger g^{ij} \hat{p}_{q_j} \quad (.2)$$

$$\hat{p}_{q_i} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_i} \quad (.3)$$

La matrice g est donnée par le calcul différentiel. Il faut noter que nous nous sommes placés dans le cadre de la convention de normalisation euclidienne⁶⁰, dans laquelle la fonction poids de l'élément de volume intervenant dans les intégrales est le Jacobien du changement de variables. Dans l'article de Podolsky⁷, l'auteur avait utilisé une autre convention (celle de Wilson⁶⁰) dans laquelle les moments conjugués sont tous hermitiques². En outre, dans ce dernier cas, il apparaît toujours un terme extrapotential c'est à dire purement multiplicatif⁶⁰. En fait, toutes les expressions donnant l'opérateur énergie cinétique sont établies plus ou moins directement à partir de cette expression.

Le formalisme vectoriel que nous allons présenter maintenant n'échappe pas à cette règle : il est construit de manière à donner exactement le même opérateur⁶¹⁻⁶³ que celui obtenu à partir de l'expression de Podolsky. La principale différence provient du fait qu'il permet d'éviter le calcul différentiel en introduisant *des combinaisons linéaires de moments* que Chapuisat *et al.*^{46,60,64-66} ont appelé *quasi-moments* et qui sont, dans notre cas particulier, *des projections de moments cinétiques*. L'expression que nous donnerons n'est finalement qu'une généralisation à plusieurs moments cinétiques, des formules déjà existantes donnant \hat{T} en fonction des projections du moment cinétique total (voir les références^{50,67}, par exemple).

2. Il existe un lien direct entre la convention de normalisation qui impose l'élément de volume dans les intégrales et l'hermiticité des opérateurs. En effet, pour un opérateur donné, l'opérateur adjoint est obtenu par intégration par partie, et la forme de l'opérateur autoadjoint est imposée par l'action de cet opérateur sur la fonction poids de l'élément de volume. Dans le cas de la convention de Wilson, la fonction poids est égale à un, c'est pourquoi tous les moments conjugués sont hermitiques⁶⁰.

2.2 Le formalisme vectoriel : idée de base

Nous avons développé un formalisme vectoriel conduisant à l'expression de \hat{T} en évitant tout calcul différentiel par l'introduction de combinaisons linéaires de moments : *les projections de moments cinétiques*. Ce formalisme peut être qualifié de «vectoriel» car nous décrivons la molécule à N atomes à l'aide de (N-1) vecteurs \vec{R}_i ($i = 1, \dots, N - 1$) repérés chacun par 3 coordonnées sphériques (R_i, θ_i, φ_i).

Nous exprimerons \hat{T} à l'aide de ces coordonnées et *des moments cinétiques* \vec{L}_i associés à ces vecteurs. Si on développe dans \hat{T} les projections des \vec{L}_i en fonction des moments associés aux coordonnées, cela conduit à l'expression obtenue à l'aide de la formule de Podolsky. Cependant, notre approche présente les avantages suivants :

- le formalisme vectoriel donne l'opérateur énergie cinétique, *en évitant tout calcul différentiel et inversion de matrices*, sous une forme *compacte*, parfois de taille très réduite (cas des coordonnées orthogonales) et ceci quelque soit le nombre d'atomes. Les différents termes intervenant dans l'Hamiltonien sont *hermitiques* et possèdent *une signification physique claire*.

- Ce formalisme est valable pour *un grand nombre de systèmes de coordonnées* orthogonales (Jacobi ou Radau) ou non-orthogonales (valences ou toutes rotations de ces coordonnées). Il permet d'introduire simplement les coordonnées qui rompent la description vectorielle, telles que les coordonnées hypersphériques qui sont une reparamétrisation des coordonnées de Jacobi, ou des coordonnées dites de valence internes².

- Il permet le choix de *représentations adéquates qui éliminent les singularités «apparentes»* et qui permettent de traiter analytiquement la plupart des termes dans l'énergie cinétique du fait de la présence des projections des moments cinétiques dans son expression .

- Il est adaptable à un grand nombre de systèmes. Nous donnerons deux exemples : $((H_2O)_2$ et NH_3).

2.3 Détermination de \hat{T} pour un système décrit par $(N-1) = n$ vecteurs de Jacobi

Le formalisme vectoriel est général. Dans cette section, nous allons l'appliquer à la description d'une molécule à l'aide de vecteurs de Jacobi c'est-à-dire en coordonnées orthogonales. En effet, seule cette description a été utilisée lors de l'étude de NH_3 . Cependant, nous donnons, dans l'Annexe 1, sa généralisation au cas où la molécule est décrite par un bouquet de vecteurs \vec{R}_i quelconques, pouvant être par exemple des vecteurs de valence. Les vecteurs de Jacobi sont construits de telle sorte à ce que l'énergie cinétique associée soit diagonale⁶⁸. Ce sont toujours des vecteurs d'extrémités distinctes reliant soit deux atomes, soit un centre de gravité d'un groupe d'atomes et un atome, soit enfin, deux centres de gravité de groupe d'atomes.

Nous avons défini dans la section 1.1 trois référentiels : (LF), (SF) et (BF).

Il est important de noter dès maintenant que *nous travaillerons toujours dans le référentiel (SF) galiléen*. En particulier, les moments cinétiques que nous allons introduire seront tous calculés dans ce référentiel^{69,70}. De ce fait, le moment cinétique total, décrit comme la somme des moments cinétiques partiels, sera une constante du mouvement (isotropie de l'espace dans (SF)). Le référentiel (BF) ne sera utilisé que pour séparer la rotation d'ensemble et pour projeter les moments cinétiques.

On peut décrire toute molécule à N atomes par un jeu de $n=N-1$ vecteurs de Jacobi⁴⁶ :

$$(\vec{R}_i, i = 1, \dots, n)$$

Dans le référentiel (SF), chaque vecteur \vec{R}_i est repéré par trois coordonnées sphériques, ce qui conduit à un jeu de $3N-3$ coordonnées : $(R_i, \theta_i^{SF}, \varphi_i^{SF}; i = 1, \dots, n = N - 1)$.

En particulier, dans le cas des vecteurs de Jacobi, l'énergie cinétique classique est donnée par l'expression suivante⁶⁸ :

$$2T = \sum_{i=1}^n \frac{\vec{P}_i^2}{\mu_i} \quad (.4)$$

où μ_i est la masse réduite associée au i -ème vecteur⁴⁶.

Dans cette expression, nous avons délibérément omis le terme concernant l'énergie de translation d'ensemble qui est séparable du reste de l'énergie cinétique (premier théorème de Koenig ou théorème du centre de masse^{71,72}). Ce terme est une constante prise égale à zéro pour la molécule isolée puisque nous travaillons dans le référentiel (SF).

D'autre part, par définition :

$$\vec{P}_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \vec{R}_i} = \frac{\partial T}{\partial \vec{R}_i} \quad (.5)$$

La dernière égalité n'est valable que parce que le système est conservatif.

\vec{P}_i peut être exprimé en fonction du moment radial P_i^r et du moment cinétique $\vec{L}_i = \vec{R}_i \wedge \vec{P}_i$ associé au mouvement de \vec{R}_i :

$$\vec{P}_i = P_i^r \vec{e}_i - \frac{\vec{e}_i \wedge \vec{L}_i}{R_i} \quad (.6)$$

où \vec{e}_i est le vecteur unitaire colinéaire à \vec{R}_i et $P_i^r = \frac{\partial T}{\partial R_i}$.

On obtient donc finalement :

$$2T = \sum_{i=1}^n \left(\frac{P_i^{r2}}{\mu_i} + \frac{\vec{L}_i^2}{\mu_i R_i^2} \right) \quad (.7)$$

En outre, le produit scalaire :

$$\vec{L}_i^2 = L_{ix}^2 + L_{iy}^2 + L_{iz}^2 \quad (.8)$$

peut être calculé en utilisant les composantes dans n'importe quel référentiel.

Pour passer à l'opérateur quantique, on utilise une règle de quantification directe^{60,73,74} qui indique que $\hat{L}_i^\dagger \hat{L}_i$ est l'opérateur associé à \vec{L}_i^2 . Ceci nous amène à l'expression suivante, en utilisant la convention de normalisation euclidienne⁶⁰ :

$$2\hat{T} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{\mu_i} \frac{1}{R_i} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} R_i + \frac{\hat{L}_i^\dagger \hat{L}_i}{\mu_i R_i^2} \right) \quad (.9)$$

Avec $\hat{P}_i^r = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial R_i}$ et $\hat{P}_i^{r\dagger} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial R_i} + \frac{2\hbar}{iR_i}$.

Jusqu'à présent, le problème était exprimé en terme de 3N-3 coordonnées. En fait, grâce à l'isotropie de l'espace, il est possible de *se ramener à un problème de taille inférieure*.

En effet, la théorie des groupes de rotation⁶⁹ précise qu'il est toujours possible de représenter de façon univoque la rotation dans l'espace d'un solide, à l'aide de trois paramètres qui sont les trois angles d'Euler que nous appellerons α , β et γ (voir Fig .1).

On appelle référentiel (E1), le référentiel obtenu à partir de (SF) par rotation de α autour de $G_{z_{SF}}$ et (E2) le référentiel obtenu à partir de (E1) par rotation de β autour de $G_{y_{E1}}$. Le référentiel obtenu par rotation de γ autour de $G_{z_{E2}}$ est le référentiel (BF) qui possède le même axe z que (E2) : $G_{z_{E2}} = G_{z_{BF}}$.

Si on utilise des fonctions de base adaptées, c'est-à-dire les éléments de matrice de Wigner⁷⁵ :

$$\frac{\sqrt{J+1/2}}{2\pi} D_{M\Omega}^J(\alpha, \beta, \gamma),$$

on traite le problème quantique de la rotation directement dans chaque représentation irréductible du groupe de rotation³. On tire ainsi profit du fait que J est un bon nombre quantique et du fait que le problème est dégénéré en M , sa projection sur l'axe Gz^{SF} , puisque le choix de Gz^{SF} est arbitraire⁶¹.

On passe donc directement d'un problème à $3N-3$ à $3N-5$ degrés de liberté.

D'autre part, *le potentiel ne dépend plus que de $3N-6$ coordonnées*, ce qui représente un avantage numérique considérable.

Le formalisme vectoriel permet de décrire très simplement la rotation d'ensemble et pour ce faire il est nécessaire de définir le référentiel (BF). Pour cela, le mieux est d'aligner l'axe z du référentiel (BF) avec \vec{R}_n qui est le vecteur du bouquet associé à la plus grande masse réduite (plus cette masse sera grande par rapport à celle des autres vecteurs, meilleure sera notre description). \vec{R}_n est repéré par θ_n^{SF} et φ_n^{SF} dans (SF) de telle sorte qu'il suffit de poser (voir Fig .2) :

$$\begin{aligned}\alpha &= \varphi_n^{SF} \\ \beta &= \theta_n^{SF}\end{aligned}\tag{.10}$$

On réalise alors le changement de variables suivant :

$$(R_i, \theta_i^{SF}, \varphi_i^{SF}; i = 1, \dots, n = N - 1) \rightarrow (R_i, \theta_i^{E2}, \varphi_i^{E2}; i = 1, \dots, N - 2; R_n, \alpha, \beta).$$

Ce choix des deux premiers angles d'Euler est particulièrement important puisqu'il fait apparaître un nouvel axe de quantification : $G_{zE2} = G_{zBF}$. On utilise en effet, la projection du moment cinétique Ω sur cet axe, comme nombre quantique dans les éléments de matrice de Wigner.

Le choix du troisième angle d'Euler est bien moins important, puisque l'axe de quantification n'en dépend pas. Le plus simple est d'imposer que \vec{R}_{n-1} reste dans le demi-plan ($x^{BF}Gz^{BF}, x^{BF} > 0$) de telle sorte que $\gamma = \varphi_{n-1}^{E2}$ (voir Fig .2, .6 et .7). On réalise alors le changement de variables suivant (voir Fig .1, .2, .6 et .7) :

$$(R_i, \theta_i^{E2}, \varphi_i^{E2}; i = 1, \dots, N - 2; R_n, \alpha, \beta) \rightarrow (R_i, \theta_i^{BF} = \theta_i^{E2}, \varphi_i^{BF} = \varphi_i^{E2} - \varphi_{n-1}^{E2}; i = 1, \dots, N - 3; R_n, \alpha, \beta; R_{n-1}, \theta_{n-1}^{BF} = \theta_{n-1}^{E2}, \gamma = \varphi_{n-1}^{E2}).$$

On peut remarquer, à ce niveau, que cette manière de définir les trois angles d'Euler, à savoir une rotation autour de G_{zSF} puis une rotation autour de G_{yE1} et enfin une autre rotation autour de G_{zE2} , est purement arbitraire. Il existe d'autres conventions qui consistent à permuter les axes, mais celle-ci est de loin la plus utilisée actuellement.

Dans l'équation (.9), le terme $\hat{L}_i^\dagger \hat{L}_i$ peut être calculé en utilisant les projections des moments cinétiques sur les axes de n'importe quel référentiel en rotation, puisque les matrices de rotation sont orthogonales.

3. Ω est la projection de \vec{J} sur G_{zBF} .

FIG. .1 – *Séparation de la rotation d'ensemble :*

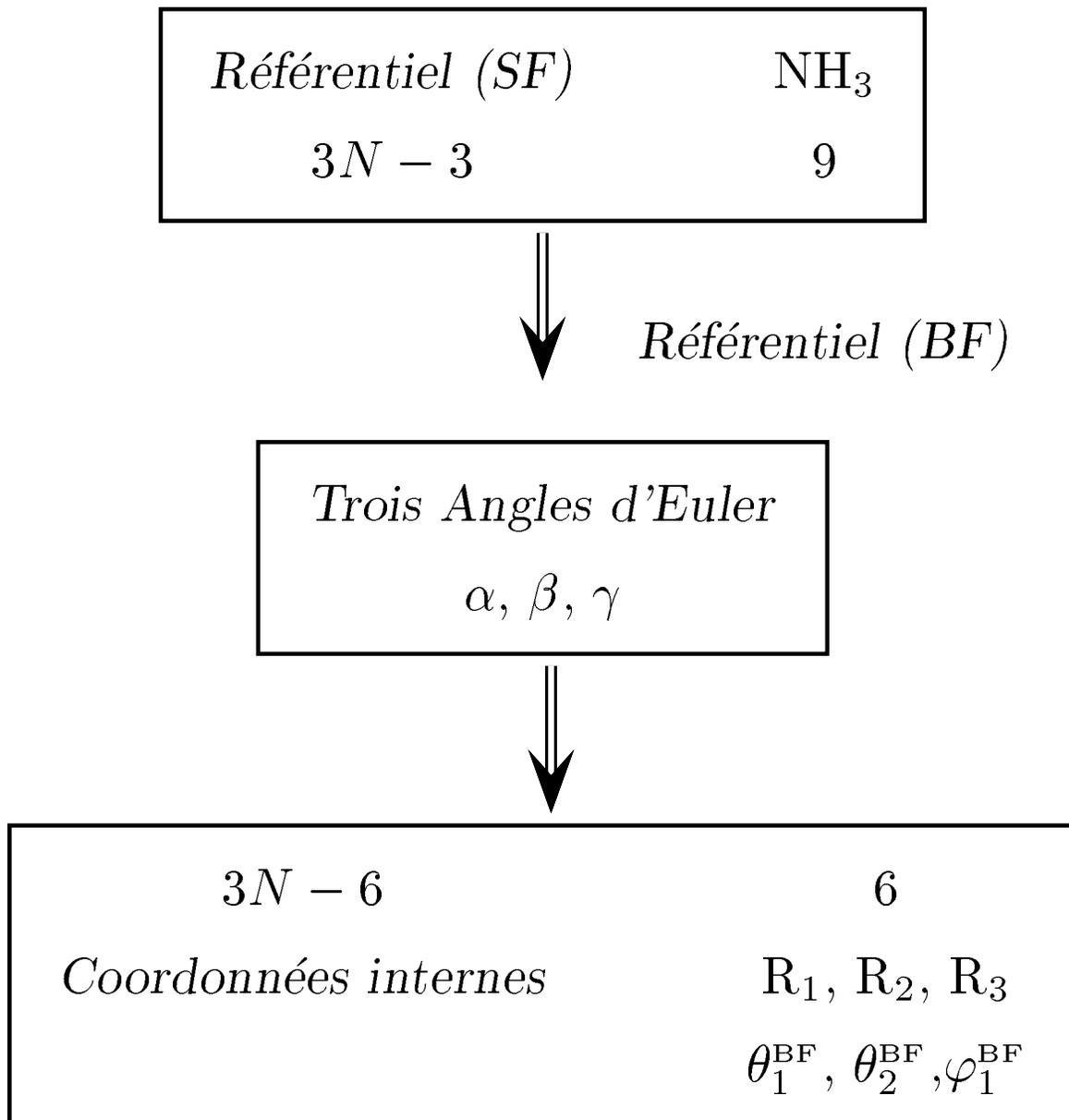
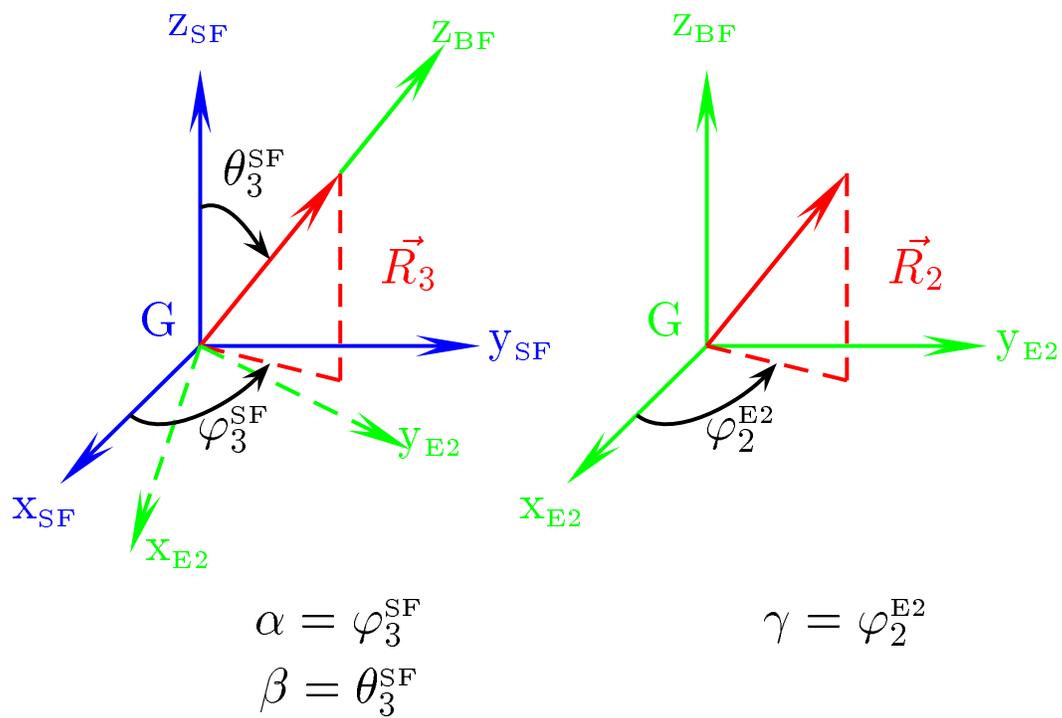


FIG. .2 – Séparation de la rotation d'ensemble dans la description vectorielle ($n = 3$):



L'expression de \hat{T} (Eq. 9) en terme des moments cinétiques n'est pas satisfaisante sous cette forme car elle ne fait pas apparaître explicitement le moment cinétique total de la molécule, noté \vec{J} . D'autre part, pour exprimer les produits scalaires intervenant dans l'opérateur, nous sommes amenés naturellement à projeter les moments cinétiques sur les axes du référentiel (E2) ou (BF) puisque nous avons imposé l'axe $G_{zE2} = G_{zBF}$ comme axe de quantification.

A ce niveau, il faut séparer les comportements des moments cinétiques en quatre groupes :

- $\vec{L}_i ; i = 1, \dots, n-2 ;$
 - le moment cinétique associé au vecteur qui sert à définir le troisième angle d'Euler $\vec{L}_{n-1} ;$
 - le moment cinétique du vecteur aligné avec l'axe de quantification $\vec{L}_n ;$
 - et enfin le moment cinétique total \vec{J} .
- 1) $\vec{L}_i ; i = 1, \dots, n-2 :$

Le point le plus important concernant les vecteurs $\vec{R}_i (i = 1, \dots, n-2)$ est le fait qu'ils sont mathématiquement indépendants des angles θ_n^{SF} et φ_n^{SF} servant à définir le référentiel (E2) ainsi que de φ_{n-1}^{E2} qui sert à définir le référentiel (BF).

Ces propriétés confèrent aux projections de ces moments cinétiques sur les axes (BF) et (E2), exprimées en fonction des coordonnées définies dans ces référentiels et de leurs moments conjugués, des propriétés très simples. En fait, tout se passe comme si les changements de variables (SF) \rightarrow (E2) ou (BF) n'affectaient pas ces moments cinétiques. En d'autres termes, on peut utiliser les projections sur (E2) ou (BF) comme s'il s'agissait de projections sur les axes d'un référentiel fixe.

En premier lieu, ces projections sur les axes de (E2) ou (BF) vérifient les relations de commutation habituelles comme le montre la théorie des groupes⁷⁶ :

$$[\hat{L}_{ix}, \hat{L}_{iy}] = i\hbar \hat{L}_{iz} ; [\hat{L}_{iy}, \hat{L}_{iz}] = i\hbar \hat{L}_{ix} ; [\hat{L}_{iz}, \hat{L}_{ix}] = i\hbar \hat{L}_{iy} \quad (.11)$$

En outre, tous ces opérateurs sont hermitiques, et surtout, leur expression en fonction des angles définis par rapport aux axes (E2) et (BF) et de leurs moments conjugués ont la même forme que dans (SF) (avec la convention $\partial_q = \frac{\partial}{\partial q}$):

$$\hat{L}_{ix} = i\hbar (\sin \varphi_i \partial_{\theta_i} + \cos \varphi_i \cot \theta_i \partial_{\varphi_i})$$

$$\hat{L}_{iy} = i\hbar (-\cos \varphi_i \partial_{\theta_i} + \sin \varphi_i \cot \theta_i \partial_{\varphi_i})$$

$$\hat{L}_{i\pm} = \hat{L}_{ix} \pm i\hat{L}_{iy} = \hbar e^{\pm i\varphi_i} [\pm \partial_{\theta_i} + i \cot \theta_i \partial_{\varphi_i}]$$

$$\hat{L}_{iz} = -i\hbar \partial_{\varphi_i}$$

$$\hat{L}_i^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta_i} \partial_{\theta_i} \sin \theta_i \partial_{\theta_i} + \frac{1}{\sin^2 \theta_i} \partial_{\varphi_i}^2 \right)$$

(.12)

2) \vec{L}_{n-1} :

Tout ce que nous venons de dire au point précédent est vrai pour les projections de ce moment cinétique sur les axes du référentiel (E2). En revanche, le vecteur \vec{R}_{n-1} sert à définir le référentiel (BF) et son mouvement est contraint à l'intérieur de ce référentiel.

Ses projections sur les axes du référentiel (BF) ne vérifient plus les règles de commutation habituelles (.11) et ne sont pas auto-adjointes. Leur expression est donnée par :

$$\begin{aligned}\hat{L}_{(n-1)x^{BF}} &= -\cot \theta_{n-1}^{BF} (\hat{J}_{z^{BF}} - \sum_{i=1}^{n-2} \hat{L}_{iz^{BF}}) \\ \hat{L}_{(n-1)y^{BF}} &= -i\hbar \partial_{\theta_{n-1}^{BF}} \\ \hat{L}_{(n-1)z^{BF}} &= \hat{J}_{z^{BF}} - \sum_{i=1}^{n-2} \hat{L}_{iz^{BF}}\end{aligned}\quad (.13)$$

On a de plus :

$$(\hat{L}_{(n-1)\pm^{BF}})^\dagger = \hat{L}_{(n-1)\pm^{BF}} \pm \hbar \cot \theta_{n-1} \quad (.14)$$

3) \vec{L}_n :

Le mouvement du vecteur \vec{R}_n est contraint à rester le long de l'axe z du référentiel (BF). L'expression des projections L_{nx} et L_{ny} sur les axes (E2) ou (BF) est compliquée. Tandis que par définition de (BF), on a :

$$\hat{L}_{nz^{BF}} = 0 \quad (.15)$$

On voit donc que *les relations de commutation habituelles (.11) ne sont pas du tout vérifiées*. Il faut noter que ce résultat ne contredit en aucune manière les principes de la mécanique quantique puisque cette dernière relation n'apporte aucune certitude supplémentaire. En effet, l'axe z du référentiel mobile est en mouvement et est lui-même touché par les relations d'incertitudes.

Le plus simple est de remplacer $\hat{L}_n^\dagger \hat{L}_n$ dans (.148) par $(\hat{J} - \sum_{i=1}^{n-1} \hat{L}_i)^\dagger (\hat{J} - \sum_{i=1}^{n-1} \hat{L}_i)$. Le terme correspondant dans l'expression de l'énergie cinétique contiendra le couplage de Coriolis.

Le fait d'avoir pris la masse réduite la plus grande possible permet donc bien de minimiser ce couplage.

4) Le moment cinétique total \vec{J} :

Les projections sur les axes (BF) vérifient les relations inversées bien connues^{75,70} :

$$[\hat{J}_{x^{BF}}, \hat{J}_{y^{BF}}] = -i\hbar \hat{J}_{z^{BF}} ; [\hat{J}_{y^{BF}}, \hat{J}_{z^{BF}}] = -i\hbar \hat{J}_{x^{BF}} ; [\hat{J}_{z^{BF}}, \hat{J}_{x^{BF}}] = -i\hbar \hat{J}_{y^{BF}} \quad (.16)$$

$$\hat{J}_{\pm^{BF}} = \hat{J}_{x^{BF}} \pm i\hat{J}_{y^{BF}} = i\hbar e^{\mp i\gamma} \left[\frac{1}{\sin \beta} \partial_\alpha \mp i\partial_\beta - \cot \beta \partial_\gamma \right]$$

$$\begin{aligned}
\hat{J}_{zBF} &= -i\hbar\partial_\gamma \\
(\hat{J}^2)_{BF} &= -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\beta}\partial_\beta\sin\beta\partial_\beta + \frac{1}{\sin^2\beta}(\partial_{\alpha^2} + \partial_{\gamma^2} - 2\cos\beta\partial_\alpha\partial_\gamma)\right]
\end{aligned}
\tag{.17}$$

De 1), 2) et 3), il découle que les projections de \vec{J} sur les axes de (E2) ne vérifient ni les relations normales ni les relations inversées et ne sont par hermitiques, c'est à dire que $(\hat{J}^2)_{BF} = \hat{J}^\dagger\hat{J} = (\hat{J}^\dagger\hat{J})_{E2} \neq (\hat{J}^2)_{E2}$.

En outre, il faut noter que de (.13) et (.16), il découle que $\hat{L}_{(n-1)xBF}$ et $\hat{L}_{(n-1)zBF}$ ne commutent pas avec \hat{J}_{xBF} et \hat{J}_{yBF} , ce qui traduit une fois de plus le fait que le vecteur \vec{R}_{n-1} est lié au référentiel (BF).

On obtient finalement en éliminant le dernier moment cinétique et en tenant compte des problèmes de commutation et du fait que $\hat{L}_{(n-1)yBF}$ n'est pas auto-adjoint :

$$\begin{aligned}
\hat{L}_n^\dagger\hat{L}_n &= (\hat{L}_n^\dagger\hat{L}_n)_{E2} = (\hat{L}_n^\dagger\hat{L}_n)_{BF} \\
&= (\hat{J}^2 + \left(\sum_{i=1}^{n-1}\hat{L}_i^\dagger\right)\left(\sum_{i=1}^{n-1}\hat{L}_i\right) - 2\hat{J}\left(\sum_{i=1}^{n-1}\hat{L}_i\right))_{BF} \\
&= (\hat{J}^\dagger\hat{J} + \left(\sum_{i=1}^{n-1}\hat{L}_i\right)^2 - 2\left(\sum_{i=1}^{n-1}\hat{L}_i\right)\hat{J})_{E2}
\end{aligned}
\tag{.18}$$

Ce qui aboutit à la formule suivante pour l'opérateur énergie cinétique⁷⁴ :

$$2\hat{\mathbf{T}} = \sum_{i=1}^n\left(-\frac{\hbar^2}{\mu_i}\frac{1}{R_i}\frac{\partial^2}{\partial R_i^2}R_i\right) + \sum_{i=1}^{n-1}\left(\frac{\hat{L}_i^\dagger\hat{L}_i}{\mu_i R_i^2}\right) + \frac{(\hat{J}^2 + (\sum_{i=1}^{n-1}\hat{L}_i^\dagger)(\sum_{i=1}^{n-1}\hat{L}_i) - 2\hat{J}(\sum_{i=1}^{n-1}\hat{L}_i))_{BF}}{\mu_n R_n^2}
\tag{.19}$$

En développant et en simplifiant :

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{T}} &= \sum_{i=1}^n\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_i}\frac{1}{R_i}\frac{\partial^2}{\partial R_i^2}R_i\right) + \sum_{i,j=1;i<j}^{n-1}\frac{1}{2\mu_n R_n^2}(\vec{L}_i\vec{L}_j)_{BF} \\
&+ \sum_{i=1}^{n-1}\left\{\frac{1}{2\mu_n R_n^2} + \frac{1}{2\mu_i R_i^2}\right\}\hat{L}_i^\dagger\hat{L}_i \\
&- \sum_{i=1}^{n-1}\frac{1}{\mu_n R_n^2}(\vec{J}\vec{L}_i)_{BF} + \frac{(\hat{J})_{BF}^2}{2\mu_n R_n^2}
\end{aligned}
\tag{.20}$$

L'ordre dans lequel se présentent les opérateurs n'est pas arbitraire et doit être conservé scrupuleusement puisque certains opérateurs ne commutent pas entre eux ($\hat{L}_{(n-1)xBF}$ et $\hat{L}_{(n-1)zBF}$ avec \hat{J}_{xBF} et \hat{J}_{yBF}).

Pour éviter tout malentendu, il faut insister sur le fait que les moments cinétiques apparaissant dans l'expression de l'énergie cinétique sont calculés dans le référentiel (SF) mais projetés

sur les axes du référentiel (BF). En d'autres termes, les composantes sur (BF) (ou (E2)) des moments cinétiques sont conçues comme des quasi-moments au sens de Nauts et Chapuisat⁶⁰.

L'utilisation de ces moments cinétiques permet :

- *d'éviter l'utilisation du calcul différentiel dans le calcul de l'opérateur énergie cinétique ;*
- *de donner un sens physique à chaque terme (de déformation, Coriolis, orientationnel...);*
- *d'éviter les difficultés inhérentes à la présence de «singularités apparentes»⁴ ;*
- *d'assurer l'hermiticité de chaque terme ;*
- *de conduire à une expression compacte.*

Si on développe les projections de tous les moments sauf \vec{J} en fonction des coordonnées et de leurs moments conjugués, on obtient l'expression de l'opérateur donné par les méthodes habituelles^{45,50,67}. Si l'on développe l'expression des projections de \vec{J} en fonction des angles d'Euler, on obtient une expression identique à celle de Podolsky⁷, dans le cadre de la normalisation euclidienne.

Il faut noter que l'expression de l'opérateur énergie cinétique sous cette forme avait déjà été donnée et utilisée dans le cas des molécules tri-atomiques (voir les références⁷⁷⁻⁸¹). Notre travail a permis de généraliser cette relation. Tous ces résultats sont valables pour n'importe quel système de coordonnées orthogonales, en particulier pour les coordonnées de Radau⁸².

4. Voir paragraphe 3.1.

2.4 Expression de l'énergie cinétique d'un système séparé en deux sous-systèmes : application aux dimères de Van der Waals

Nous allons montrer que le formalisme vectoriel s'adapte très bien au cas où *la molécule peut être séparée en deux sous-systèmes*, comme dans le cas des dimères de Van der Waals, ce qui permet de retrouver très simplement et sous une forme plus générale les résultats de l'article de Brocks *et al.*⁸³ dans lequel l'équation (.27) est donnée (pour une étude plus complète voir l'Appendice 2).

Plaçons nous tout d'abord dans le cadre de la mécanique classique et séparons la molécule en deux sous-systèmes A et B (composés de respectivement N_A et N_B atomes) qui peuvent être deux monomères dans le cas d'un complexe de type Van der Waals, par exemple les deux molécules d'eau dans le dimère de l'eau. On peut toujours écrire pour l'énergie cinétique :

$$T = T_A(SFA) + T_B(SFB) + T_{G_A} + T_{G_B} \quad (.21)$$

où SFA(B) est le référentiel centré au centre de gravité du système A(B) respectivement. Ces deux référentiels ne sont plus galiléens puisqu'ils sont en translation non uniforme par rapport à (SF).

$T_{G_{A(B)}}$ est l'énergie cinétique du centre de gravité de A(B) dans (SF). Cette dernière équation ne traduit que la séparabilité de la translation d'ensemble d'un système, démontrée par le premier théorème de Koenig (théorème du centre de masse).

Le sous-système A peut être décrit par un bouquet de n_A vecteurs de Jacobi ($n_A = N_A - 1$ où N_A désigne le nombre d'atomes du monomère A) :

$$2T_A = \sum_{i=1}^{n_A} \left(\frac{\vec{L}_{iA}^2}{\mu_{iA} R_{iA}^2} + \frac{P_{iA}^2}{\mu_{iA}} \right) \quad (.22)$$

On obtient exactement la même chose pour le monomère B en remplaçant partout A par B. Il faut ajouter que le terme $(T_{G_A} + T_{G_B})$ est l'énergie cinétique du problème à deux corps $(G_A, M_A; G_B, M_B)$ où $M_{A(B)}$ est la masse du sous-système A(B).

On peut donc réécrire l'énergie cinétique sous la forme :

$$T = T_A(SFA) + T_B(SFB) + \frac{1}{2} \left(\frac{\vec{L}_R^2}{\mu_R R^2} + \frac{P_R^2}{\mu_R} \right) \quad (.23)$$

où \vec{R} est le vecteur de Jacobi qui relie les centres de gravité de A et de B avec

$$\mu_R = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad (.24)$$

La quantification est directe :

$$\hat{T} = \hat{T}_A + \hat{T}_B + \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{L}_R^\dagger \hat{L}_R}{\mu_R R^2} + \frac{\hat{P}_R^\dagger \hat{P}_R}{\mu_R} \right) \quad (.25)$$

avec

$$2\hat{T}_{A(B)} = \sum_{i=1}^{n_{A(B)}} \left(\frac{\hat{L}_{iA(B)}^\dagger \hat{L}_{iA(B)}}{\mu_{iA(B)} R_{iA(B)}^2} + \frac{\hat{P}_{iA(B)}^{r\dagger} \hat{P}_{iA(B)}^r}{\mu_{iA(B)}} \right) \quad (.26)$$

Il ne s'agit que d'un cas particulier de la description de Jacobi dans laquelle l'un des vecteurs relie G_A à G_B (équation (.20)).

Pour séparer la rotation d'ensemble, il faut définir les angles d'Euler.

Les deux premiers angles d'Euler sont choisis de telle sorte que l'axe z du référentiel (E2) est parallèle à \vec{R} jouant ici le rôle du vecteur \vec{R}_n dans la section précédente. Comme cette définition est indépendante des vecteurs qui décrivent les deux sous systèmes, on peut localiser ces vecteurs à l'aide des angles définis par rapport aux axes du référentiel (E2) sans que cela ne pose le moindre problème. En particulier, l'action des projections des moments cinétiques associés sur des harmoniques sphériques contenant les angles (E2) vérifie les relations habituelles.

On remplace \vec{L}_R par $\vec{J} - \vec{L}$:

$$\hat{L}_R^\dagger \hat{L}_R = (\hat{J}^\dagger \hat{J} + \hat{L}^2 - 2\hat{L}\hat{J})_{E2} \quad (.27)$$

où

$$\vec{L} = \vec{L}_A + \vec{L}_B \quad (.28)$$

avec $\vec{L}_{A(B)}$ le moment cinétique de A(B). Pour définir le troisième angle d'Euler, il suffit de l'identifier avec l'un des angles dièdres qui localisent l'un des vecteurs de Jacobi dans (E2), les autres vecteurs étant localisés par un angle dièdre défini dans (BF). Mais cela n'oblige pas à utiliser les projections des moments cinétiques dans (BF), on peut utiliser celles dans (E2) pour calculer le produit scalaire $\hat{L}_R^\dagger \hat{L}_R$.

Pour introduire le moment cinétique de chaque sous-système on peut appliquer à chaque monomère ce que nous avons fait pour la molécule totale. En effet, on peut définir un référentiel BF(A)ou(B) : pour cela on fait jouer un rôle particulier à l'un des vecteurs $\vec{R}_{n_{A(B)}}$ avec $n_{A(B)} = N_{A(B)} - 1$ qui décrivent le monomère A (B) et on aligne l'axe z de BFA(B) suivant ce vecteur ce qui revient à identifier les deux premiers angles d'Euler de A(B) avec les angles sphériques qui localisent ce vecteur dans (E2) (voir Fig .3). Le troisième est l'angle dièdre qui repère $\vec{R}_{n_{A(B)}-1}$ dans le référentiel E2A(B) obtenu à partir des deux premières rotations d'Euler appliquées à (E2) (voir Fig .3). On a alors d'après (.20) :

$$\begin{aligned} \hat{T}_{A(B)} &= \sum_{i=1}^{n_{A(B)}} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_{iA(B)}} \frac{1}{R_{iA(B)}} \frac{\partial^2}{\partial R_{iA(B)}^2} R_{iA(B)} \right) \\ &+ \sum_{i,j=1; i < j}^{n_{A(B)}-1} \frac{(\hat{L}_{iA(B)} \hat{L}_{jA(B)})_{BFA(B)}}{2\mu_{n_{A(B)}} R_{n_{A(B)}}^2} \\ &+ \sum_{i=1}^{n_{A(B)}-1} \left\{ \frac{1}{2\mu_{n_{A(B)}} R_{n_{A(B)}}^2} + \frac{1}{2\mu_{iA(B)} R_{iA(B)}^2} \right\} \hat{L}_{iA(B)}^\dagger \hat{L}_{iA(B)} + \frac{(\hat{L}_{A(B)})_{BFA(B)}^2}{2\mu_{n_{A(B)}} R_{n_{A(B)}}^2} \end{aligned}$$

FIG. .3 – *Les dimères*

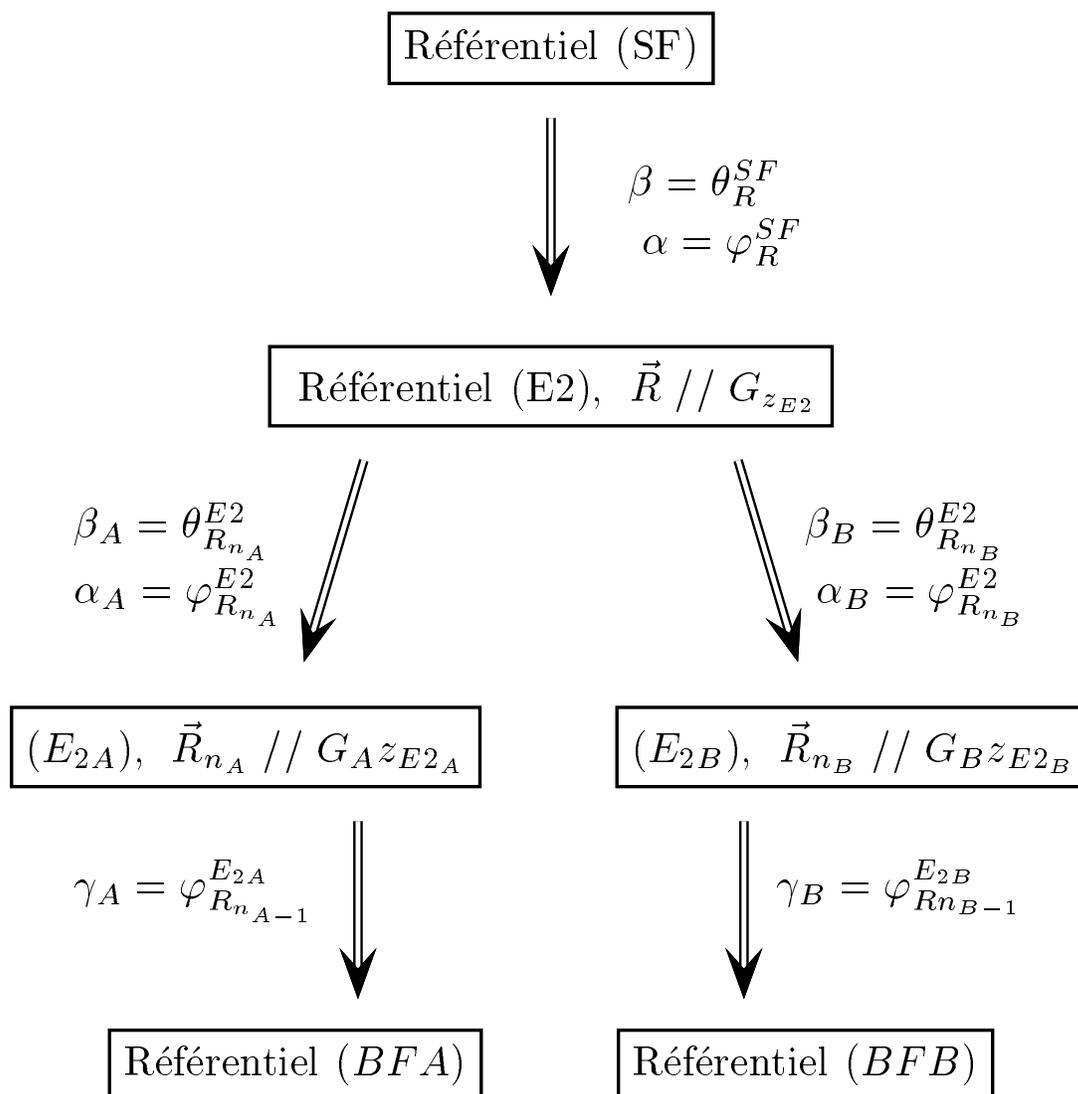
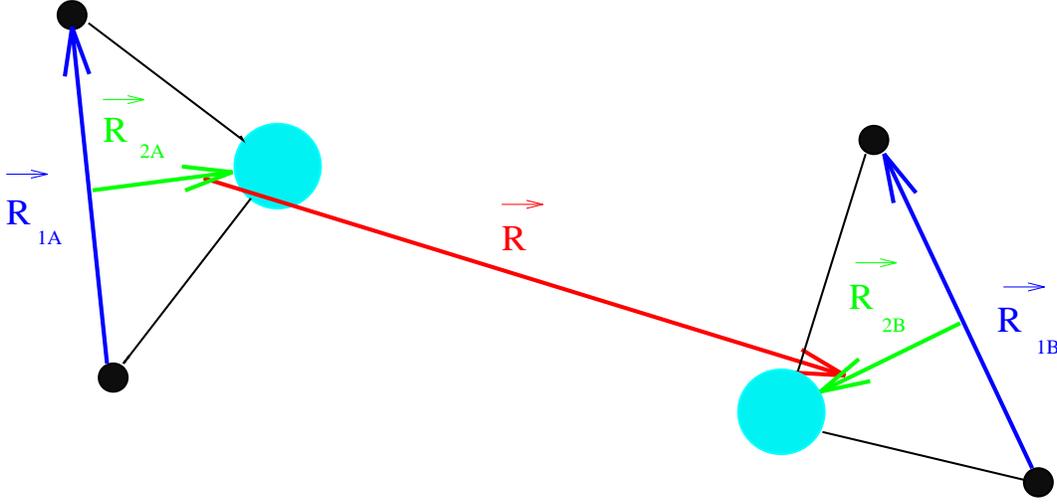


FIG. .4 – Description de Jacobi du dimère de l'eau



$$- \sum_{i=1}^{n_{A(B)}-1} \frac{(\hat{L}_{A(B)} \hat{L}_{iA(B)})_{BFA(B)}}{\mu_{n_{A(B)}} R_{n_{A(B)}}^2} \quad (.29)$$

Ce qui donne pour le dimère de l'eau ($n_A = 2, n_B = 2$) (voir Fig .4) :

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R \right) + \frac{(\hat{J}^2 + \hat{L}^\dagger \hat{L} - 2\hat{J}\hat{L})_{BF}}{2\mu_R R^2} \\ &+ \sum_{i=1}^2 \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_{iA}} \frac{1}{R_{iA}} \frac{\partial^2}{\partial R_{iA}^2} R_{iA} \right) + \frac{(\hat{L}_A^2 + L_{1A}^\dagger L_{1A} - 2\hat{L}_A L_{1A})_{BFA}}{2\mu_{2A} R_{2A}^2} + \frac{L_{1A}^\dagger L_{1A}}{2\mu_{1A} R_{1A}^2} \\ &+ \sum_{i=1}^2 \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_{iB}} \frac{1}{R_{iB}} \frac{\partial^2}{\partial R_{iB}^2} R_{iB} \right) + \frac{(\hat{L}_B^2 + L_{1B}^\dagger L_{1B} - 2\hat{L}_B L_{1B})_{BFB}}{2\mu_{2B} R_{2B}^2} + \frac{L_{1B}^\dagger L_{1B}}{2\mu_{1B} R_{1B}^2} \end{aligned} \quad (.30)$$

Le troisième angle d'Euler de la molécule s'identifie à φ_2^{E2A} ou φ_2^{E2B} .

Les résultats présentés ici possèdent un caractère tout à fait général. En effet, il est possible de reparamétriser l'énergie cinétique de chaque monomère en utilisant toutes sortes de coordonnées : coordonnées de valence, de Radau. On peut même utiliser un Hamiltonien contraint (contrainte rigide, rotateur rigide, contrainte adiabatique^{55,84}), des coordonnées hypersphériques ou des coordonnées de valence internes.

3 Représentation angulaire dans le cadre du formalisme vectoriel

3.1 Représentation angulaire découplée

L'expression de l'énergie cinétique (.20) conduit à penser que la base de fonctions la plus naturelle est constituée d'harmoniques sphériques $Y_{\ell_i}^{\Omega_i}(\theta_i, \varphi_i)$ pour décrire le mouvement de \vec{R}_i . Nous avons déjà vu que la rotation d'ensemble est traitée à partir d'éléments de matrice de Wigner :

$$\langle \alpha, \beta, \gamma | J, M, \Omega \rangle = \frac{\sqrt{J+1/2}}{2\pi} D_{M\Omega}^J(\alpha, \beta, \gamma) \quad (.31)$$

Le problème étant dégénéré en M, on peut travailler en posant $M = 0$, ce qui permet d'oublier totalement le premier angle d'Euler. On utilise alors la base suivante^{69,85,86} :

$$\langle (\alpha), \beta, \gamma | J, 0, \Omega \rangle = Y_J^\Omega(\beta, \gamma)(-1)^\Omega \quad (.32)$$

En utilisant le fait que $\Omega_{n-1} = \Omega - \sum_{i=1}^{n-2} \Omega_i$ provenant de (.13) et (.15), la base angulaire totale est alors :

$$\begin{aligned} & \langle (\alpha), \beta, \gamma, \theta_{n-1}^{BF}, \varphi_1^{BF}, \theta_1^{BF}, \dots, \varphi_{n-2}^{BF}, \theta_{n-2}^{BF} | \Omega, \ell_{n-1}, \ell_1, \Omega_1, \dots, \ell_{n-2}, \Omega_{n-2} \rangle_{J=} \\ & Y_J^\Omega(\beta, \gamma)(-1)^\Omega \varphi_{\ell_{n-1}}^{\Omega-\Omega_1-\dots-\Omega_{n-2}}(\cos(\theta_{n-1}^{BF})) Y_{\ell_1}^{\Omega_1}(\theta_1^{BF}, \varphi_1^{BF}) \dots Y_{\ell_{n-2}}^{\Omega_{n-2}}(\theta_{n-2}^{BF}, \varphi_{n-2}^{BF}) \quad (.33) \end{aligned}$$

où $\varphi_\ell^\Omega(\cos(\theta))$ est une fonction de Legendre normalisée, multipliée par $(-1)^\Omega$ et où $Y_\ell^\Omega(\theta, \varphi)$ est une harmonique sphérique égale à $\varphi_\ell^\Omega(\cos(\theta)) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(i\Omega\varphi)$.

Le fait que le vecteur \vec{R}_{n-1} soit lié au référentiel (BF) se traduit par le fait que l'angle d'Euler γ et le nombre quantique Ω se trouvent en commun dans l'harmonique sphérique associée à \vec{L}_{n-1} et celle associée à \vec{J} .

Plus précisément, l'élément de base (.33) peut s'exprimer en fonction des angles dans (E2) ou (BF) :

$$\begin{aligned} & Y_J^\Omega(\beta, \gamma) \varphi_{\ell_{n-1}}^{\Omega-\Omega_1-\dots-\Omega_{n-2}}(\cos(\theta_{n-1}^{BF})) Y_{\ell_1}^{\Omega_1}(\theta_1^{BF}, \varphi_1^{BF}) \dots Y_{\ell_{n-2}}^{\Omega_{n-2}}(\theta_{n-2}^{BF}, \varphi_{n-2}^{BF}) \\ & = \varphi_J^\Omega(\cos(\beta)) Y_{\ell_{n-1}}^{\Omega-\Omega_1-\dots-\Omega_{n-2}}(\theta_{n-1}^{BF}, \gamma) Y_{\ell_1}^{\Omega_1}(\theta_1^{BF}, \varphi_1^{E2}) \dots Y_{\ell_{n-2}}^{\Omega_{n-2}}(\theta_{n-2}^{BF}, \varphi_{n-2}^{E2}) \quad (.34) \end{aligned}$$

$$(.35)$$

Sachant que $\theta_i^{BF} = \theta_i^{E2}$ et $\varphi_i^{E2} = \varphi_i^{BF} + \varphi_{n-1}^{E2}$ pour $i = 1, \dots, n-2$.

En dépit de cela, l'action des opérateurs intervenant dans l'énergie cinétique (positionnés explicitement dans l'ordre indiqué en (.20)!) sur les fonctions de base présentées ci-dessus est tout à fait habituelle, comme nous allons le montrer.

Par exemple, en notant les fonctions de base $\{ \langle \text{angles} \mid \dots \rangle_J \}$, on obtient :

$$\hat{L}_{(n-1)\pm BF} \{ \langle \text{angles} \mid \dots \rangle_J \} = i\hbar (\Omega - \sum_{i=1}^{n-2} \Omega_i) \{ \langle \text{angles} \mid \dots \rangle_J \} \quad (.36)$$

Nous allons explicitement détailler l'action des opérateurs qui posent le plus problème, à savoir :

$$\begin{aligned} \hat{J}_{\mp BF} \hat{L}_{(n-1)\pm BF} \{ \langle \text{angles} \mid \dots \rangle_J \} &= \hbar^2 c_{\pm}(J, \Omega) c_{\pm}(\ell_{n-1}, \Omega_{n-1}) \\ &\{ \langle \text{angles} \mid \Omega \pm 1, \ell_{n-1}, \ell_1, \Omega_1, \dots, \ell_{n-2}, \Omega_{n-2} \rangle_J \} \end{aligned} \quad (.37)$$

Comme nous allons le voir, le fait que les projections du moment cinétique total vérifient les règles de commutation inversées et donc que l'action des opérateurs $\hat{J}_{\mp BF}$ soit inversée joue un rôle très important.

En effet, on sait que les projections de \vec{L}_{n-1} sur les axes du référentiel (E2) possèdent les propriétés habituelles, en particulier :

$$\begin{aligned} &\hat{L}_{(n-1)\pm E2} Y_{\ell_{n-1}}^{\Omega-\Omega_1-\dots-\Omega_{n-2}}(\theta_{n-1}^{BF}, \gamma) Y_{\ell_1}^{\Omega_1}(\theta_1^{BF}, \varphi_1^{BF} + \gamma) \dots Y_{\ell_{n-2}}^{\Omega_{n-2}}(\theta_{n-2}^{BF}, \varphi_{n-2}^{BF} + \gamma) \\ &= \hat{L}_{(n-1)\pm E2} Y_{\ell_{n-1}}^{\Omega_{n-1}}(\theta_{n-1}^{E2}, \varphi_{n-1}^{E2}) Y_{\ell_1}^{\Omega_1}(\theta_1^{E2}, \varphi_1^{E2}) \dots Y_{\ell_{n-2}}^{\Omega_{n-2}}(\theta_{n-2}^{E2}, \varphi_{n-2}^{E2}) \\ &= \hbar c_{\pm}(\ell_{n-1}, \Omega_{n-1}) Y_{\ell_{n-1}}^{\Omega \pm 1 - \Omega_1 - \dots - \Omega_{n-2}}(\theta_{n-1}^{BF}, \gamma) Y_{\ell_1}^{\Omega_1}(\theta_1^{BF}, \varphi_1^{BF} + \gamma) \dots Y_{\ell_{n-2}}^{\Omega_{n-2}}(\theta_{n-2}^{BF}, \varphi_{n-2}^{BF} + \gamma) \end{aligned} \quad (.38)$$

Il faut savoir alors que :

$$\hat{L}_{(n-1)\pm BF} = e^{\mp i \varphi_{n-1}^{E2}} \hat{L}_{(n-1)\pm E2} \quad (.39)$$

on obtient donc :

$$\begin{aligned} &\hat{L}_{(n-1)\pm BF} Y_{\ell_{n-1}}^{\Omega-\Omega_1-\dots-\Omega_{n-2}}(\theta_{n-1}^{BF}, \gamma) Y_{\ell_1}^{\Omega_1}(\theta_1^{E2}, \varphi_1^{E2}) \dots Y_{\ell_{n-2}}^{\Omega_{n-2}}(\theta_{n-2}^{E2}, \varphi_{n-2}^{E2}) \\ &= \hbar c_{\pm}(\ell_{n-1}, \Omega_{n-1}) \wp_{\ell_{n-1}}^{\Omega \pm 1 - \Omega_1 - \dots - \Omega_{n-2}}(\cos \theta_{n-1}^{BF}) \frac{e^{i(\Omega-\Omega_1-\dots-\Omega_{n-2})\gamma}}{\sqrt{2\pi}} \\ &Y_{\ell_1}^{\Omega_1}(\theta_1^{BF}, \varphi_1^{BF} + \gamma) \dots Y_{\ell_{n-2}}^{\Omega_{n-2}}(\theta_{n-2}^{BF}, \varphi_{n-2}^{BF} + \gamma) \\ &= \hbar c_{\pm}(\ell_{n-1}, \Omega_{n-1}) \wp_{\ell_{n-1}}^{\Omega \pm 1 - \Omega_1 - \dots - \Omega_{n-2}}(\cos \theta_{n-1}^{BF}) \frac{e^{i(\Omega\gamma)}}{\sqrt{2\pi}} Y_{\ell_1}^{\Omega_1}(\theta_1^{BF}, \varphi_1^{BF}) \dots Y_{\ell_{n-2}}^{\Omega_{n-2}}(\theta_{n-2}^{BF}, \varphi_{n-2}^{BF}) \end{aligned} \quad (.40)$$

En outre, comme :

$$Y_J^\Omega(\beta, 0) \wp_{\ell_{n-1}}^{\Omega \pm 1 - \Omega_1 - \dots - \Omega_{n-2}}(\cos(\theta_{n-1}^{BF})) e^{i(\Omega\gamma)} = Y_J^\Omega(\beta, \gamma) \wp_{\ell_{n-1}}^{\Omega \pm 1 - \Omega_1 - \dots - \Omega_{n-2}}(\cos(\theta_{n-1}^{BF})) \quad (.41)$$

et

$$\hat{J}_\mp(Y_J^\Omega(\beta, \gamma)(-1)^\Omega) = \hbar c_\pm(J, \Omega) Y_J^{\Omega \pm 1}(\beta, \gamma)(-1)^{\Omega \pm 1} \quad (.42)$$

Cette équation ne fait que traduire l'action de ces opérateurs sur les éléments de matrice de Wigner dans le cas particulier où $M = 0$. On obtient finalement :

$$\begin{aligned} & \hat{J}_\mp \hat{L}_{(n-1)\pm BF} \{ \langle angles \mid \dots \rangle_J \} \\ &= \hat{J}_\mp (Y_J^\Omega(\beta, \gamma)(-1)^\Omega) (\hbar c_\pm(\ell_{n-1}, \Omega_{n-1}) \wp_{\ell_{n-1}}^{\Omega \pm 1 - \Omega_1 - \dots - \Omega_{n-2}}(\cos \theta_{n-1}^{BF}) \\ & \quad Y_{\ell_1}^{\Omega_1}(\theta_1^{BF}, \varphi_1^{BF}) \dots Y_{\ell_{n-2}}^{\Omega_{n-2}}(\theta_{n-2}^{BF}, \varphi_{n-2}^{BF}) \\ &= \hbar^2 c_\pm(J, \Omega) c_\pm(\ell_{n-1}, \Omega_{n-1}) Y_J^{\Omega \pm 1}(\beta, \gamma)(-1)^{\Omega \pm 1} \wp_{\ell_{n-1}}^{\Omega \pm 1 - \Omega_1 - \dots - \Omega_{n-2}}(\cos \theta_{n-1}^{BF}) \\ & \quad Y_{\ell_1}^{\Omega_1}(\theta_1^{BF}, \varphi_1^{BF}) \dots Y_{\ell_{n-2}}^{\Omega_{n-2}}(\theta_{n-2}^{BF}, \varphi_{n-2}^{BF}) \\ &= \hbar^2 c_\pm(J, \Omega) c_\pm(\ell_{n-1}, \Omega_{n-1}) \{ \langle angles \mid \Omega \pm 1, \ell_{n-1}, \ell_1, \Omega_1, \dots, \ell_{n-2}, \Omega_{n-2} \rangle_J \} \end{aligned} \quad (.43)$$

Il faut remarquer que rien n'oblige à utiliser une base d'harmoniques sphériques. En effet, rien n'empêche de développer l'expression de l'opérateur énergie cinétique et d'utiliser des fonctions très localisées lorsque le domaine physique est très réduit. Dans ce cas, l'utilisation du formalisme vectoriel n'intervient que pour générer l'opérateur énergie cinétique sans passer par le calcul différentiel et permet de comprendre l'origine de chaque terme en particulier pour regrouper les termes entre eux.

Il faut cependant faire attention au fait que certains termes divergent aux bornes de l'espace de définition. Il s'agit en particulier des termes $\frac{1}{R_i^2}$ si $R_i = 0$ et $\frac{1}{\sin^2 \theta_i}$ si $\theta_i = 0$ ou π . Ces divergences n'ont aucune signification physique et sont inhérentes aux défauts de représentation des coordonnées sphériques puisqu'en ces points certaines coordonnées ne sont pas définies (voir section 4.3b). On retrouve ce genre de problèmes quelque soit le système de coordonnées sauf pour les coordonnées cartésiennes. Ces défauts portent sur des ensembles de mesure nulle, c'est pourquoi la qualité de la description de l'espace n'est pas à remettre en cause. Néanmoins, ces divergences posent certains problèmes numériques délicats. Nous verrons que *l'utilisation des bases d'harmoniques sphériques est un moyen efficace pour traiter ces divergences de façon élégante* puisque tous les termes qui posent problèmes sont traités analytiquement (voir section 4.3b).

Tous les résultats que nous avons présentés sont valables pour tout système de coordonnées orthogonales. En particulier, ils s'étendent directement aux coordonnées de Radau⁸² en changeant les masses réduites. Ils peuvent aussi être généralisés aux coordonnées non orthogonales (voir Appendice 1).

3.2 Représentations couplées : application aux tétra-atomiques

Pour ne pas alourdir la présentation et pour introduire le cas de la molécule d'ammoniac, nous allons nous placer dans le cas particulier des *tétra-atomiques*.

Le formalisme vectoriel offre une grande diversité de choix de représentations⁸⁷ et c'est ce que nous allons illustrer ici.

Puisque nous ne considérons que quatre atomes, le nombre de vecteurs de Jacobi se réduit à trois : c'est \vec{R}_3 qui sert à définir l'axe de quantification du référentiel (BF) et \vec{R}_2 qui sert à définir les deux autres axes de ce référentiel.

3.2a) Couplage de \vec{L}_1 et \vec{L}_2 :

Cette représentation angulaire est particulièrement adaptée lorsque le moment cinétique $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$ a une signification physique claire, c'est à dire lorsqu'il correspond au moment cinétique d'un monomère à l'intérieur d'un polymère (par exemple H₂O dans le dimère de l'eau) ou lorsque l'on veut traiter de façon totalement symétrique plusieurs atomes comme les trois atomes d'hydrogène dans le cas de la molécule d'ammoniac.

Nous allons donc faire intervenir un nouveau moment cinétique : $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$ qui va permettre de simplifier encore plus le formalisme. En effet, l'expression de l'énergie cinétique (.19) devient :

$$2\hat{\mathbf{T}} = \sum_{i=1}^3 \left(-\frac{\hbar^2}{\mu_i} \frac{1}{R_i} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} R_i \right) + \frac{(\hat{L}_1^2)_{BF}}{\mu_1 R_1^2} + \frac{(\hat{L}_2^2)_{BF}}{\mu_2 R_2^2} + \frac{(\hat{J}^2 + \hat{L}_1^2 \hat{L}_2^2 - 2\hat{J}\hat{L})_{BF}}{\mu_3 R_3^2} \quad (.44)$$

Il faut remarquer le fait suivant :

$$L_{zBF} = J_{zBF} \quad (.45)$$

puisque par construction :

$$L_{3zBF} = 0 \quad (.46)$$

Il suffit d'utiliser maintenant la représentation couplée suivante :

$$\begin{aligned} & \langle (\alpha), \beta, \gamma, \theta_1^{BF}, \theta_2^{BF}, \varphi_1^{BF} | J\Omega L L_1 L_2 \rangle = \\ & Y_J^\Omega(\beta, \gamma) (-1)^\Omega \sum_{\substack{|\Omega_1| \leq L_1 \\ |\Omega_2| \leq L_2}} \langle L_1, L_2; \Omega_1, \Omega_2 | L, \Omega \rangle Y_{L_1}^{\Omega_1}(\theta_1^{BF}, \varphi_1^{BF}) Y_{L_2}^{\Omega_2}(\theta_2^{BF}, 0) \end{aligned} \quad (.47)$$

où $\langle L_1, L_2; \Omega_1, \Omega_2 | L, \Omega \rangle$ est le coefficient de Clebsch-Gordan⁷⁵. En utilisant les résultats de la section 3.1, il est possible de voir que cette représentation rend la partie angulaire de l'opérateur énergie cinétique tri-diagonale.

3.2b) Couplage de \vec{J} et $-\vec{L}$:

Comme nous le verrons plus tard (voir paragraphe 4.3d), cette représentation angulaire permet de traiter facilement le cas de la singularité apparente lorsque R_3 peut être égal à zéro.

En effet, il est possible d'aller encore plus loin dans la simplification en remarquant que cette matrice de l'énergie cinétique tri-diagonale n'est rien d'autre que la matrice obtenue en couplant les moments cinétiques \vec{J} de projection Ω sur l'axe z du référentiel (BF) et $-\vec{L}$ de projection $-\Omega$. Coupler ces deux moments cinétiques revient à réintroduire le moment $\vec{L}_3 = \vec{J} - \vec{L}$ de projection nulle sur l'axe $G_{z_{BF}}$ (voir l'équation .15). Pour cela, il faut utiliser la représentation angulaire $|JLL_1L_2L_3\rangle$ ce qui donne la base de fonctions suivante, dans notre système de coordonnées :

$$\begin{aligned} \langle (\alpha), \beta, \gamma, \theta_1^{BF}, \theta_2^{BF}, \varphi_1^{BF} R_3 | JLL_1L_2L_3 \rangle = \\ \sum_{|\Omega| \leq \text{Min}(J,L)} \langle J, L; \Omega, -\Omega | L_3, 0 \rangle \langle (\alpha), \beta, \gamma, \theta_1^{BF}, \theta_2^{BF}, \varphi_1^{BF} | J\Omega L - \Omega L_1L_2 \rangle \end{aligned} \quad (.48)$$

Cette représentation rend la partie angulaire de l'énergie cinétique totalement diagonale :

$$\begin{aligned} (\hat{J}^2 + \hat{L}^\dagger \hat{L} - 2\hat{J}\hat{L})_{BF} |JLL_1L_2L_3\rangle &= (\hat{L}_3^\dagger \hat{L}_3) |JLL_1L_2L_3\rangle \\ &= L_3(L_3 + 1)\hbar^2 |JLL_1L_2L_3\rangle \end{aligned} \quad (.49)$$

Cette représentation est identique à celle obtenue en couplant tous les moments cinétiques, exprimés en fonction des coordonnées définies par rapport aux axes (SF), par la méthode habituelle³⁹, et en posant la projection du moment cinétique total égale à zéro. Mais il y a une très grande différence ici puisque le système de coordonnées n'est pas le même, certains angles étant repérés par rapport aux axes d'un référentiel mobile.

3.2c) Généralisation aux coordonnées radiales :

En effet, jusqu'à présent, nous avons parlé uniquement de représentations angulaires. Peut-on étendre ces résultats aux coordonnées radiales?

La réponse est oui. Il suffit de remarquer que l'équation différentielle :

$$-\frac{\hbar^2}{\mu_3} \frac{1}{R_3} \frac{\partial^2}{\partial R_3^2} R_3 + \frac{\hbar^2 L_3(L_3 + 1)}{\mu_3 R_3^2} \quad (.50)$$

est une équation de définition des fonctions de Bessel (Refs.⁸⁸⁻⁹⁰ et Chap. 10 dans Ref.⁹¹). En effet, si l'on utilise la représentation $|JLL_1L_2L_3k_i\rangle$ telle que

$$\begin{aligned} \langle (\alpha), \beta, \gamma, \theta_1^{BF}, \theta_2^{BF}, \varphi_1^{BF} R_3 | JLL_1L_2L_3k_i \rangle = \\ \sum_{|\Omega| \leq \text{Min}(J,L)} \langle J, L; \Omega, -\Omega | L_3, 0 \rangle \langle (\alpha), \beta, \gamma, \theta_1^{BF}, \theta_2^{BF}, \varphi_1^{BF} | J\Omega L - \Omega L_1L_2 \rangle \\ \mathcal{N}_{i,l+1/2} R_3^{-1/2} J_{L_3+1/2}(k_i R_3) \end{aligned} \quad (.51)$$

avec $J_{L_3+1/2}(k_i R_3)$ une fonction de Bessel d'ordre demi-entier (Chap. 10 dans Ref.⁹¹), $\mathcal{N}_{i,l+1/2}$ une constante de normalisation et k_i le nombre quantique associé aux fonctions de Bessel⁸⁸, alors on obtient dans cette représentation :

$$\begin{aligned} (-\hbar^2 \frac{1}{R_3} \frac{\partial^2}{\partial R_3^2} R_3 + \frac{\hat{L}_3^\dagger \hat{L}_3}{R_3^2}) |JLL_1 L_2 L_3 k_i\rangle &= (P_3^{\dagger} P_3 + \frac{L_3(L_3 + 1)\hbar^2}{R_3^2}) |JLL_1 L_2 L_3 k_i\rangle \\ &= k_i^2 \hbar^2 |JLL_1 L_2 L_3 k_i\rangle \end{aligned} \quad (.52)$$

En conclusion, la représentation :

$$\begin{aligned} &\langle (\alpha), \beta, \gamma, \theta_1^{BF}, \theta_2^{BF}, \varphi_1^{BF}, R_1, R_2, R_3 | JLL_1 L_2 L_3 k_i^1 k_i^2 k_i^3 \rangle \\ &= \langle (\alpha), \beta, \gamma, \theta_1^{BF}, \theta_2^{BF}, \varphi_1^{BF} | JLL_1 L_2 L_3 \rangle \times \\ &\mathcal{N}_{L_1 L_2 L_3 k_i^1 k_i^2 k_i^3} R_1^{-1/2} J_{L_1+1/2}(k_i^1 R_1) R_2^{-1/2} J_{L_2+1/2}(k_i^2 R_2) R_3^{-1/2} J_{L_3+1/2}(k_i^3 R_3) \end{aligned} \quad (.53)$$

rend l'opérateur énergie cinétique totalement diagonal.

Cette base infinie de fonctions est complète quelque soit la région de l'espace explorée et permet de faire disparaître toutes les divergences (« singularités apparentes ») liées aux défauts de description des coordonnées sphériques⁵.

Ces différentes représentations peuvent être très utiles dans certains cas particuliers dont nous donnerons quelques exemples par la suite : singularités apparentes, symétries de la molécule, séparation de la molécule en sous-systèmes... Un exemple sera donné à la section 4.2.

Dans d'autres cas, ces bases de fonctions peuvent s'avérer inadéquates : par exemple s'il n'y a pas de singularité radiale et si la physique est très localisée, il peut être préférable d'utiliser des bases de fonctions sinus à la place des fonctions de Bessel.

5. Si on applique une telle approche à un problème particulier, on ne peut pas travailler avec une base infinie, la base ne sera donc jamais vraiment complète. En revanche, si l'on prend suffisamment de fonctions, on pourra converger n'importe quel état à la précision voulue.

4 Application : l'étude de l'ammoniac

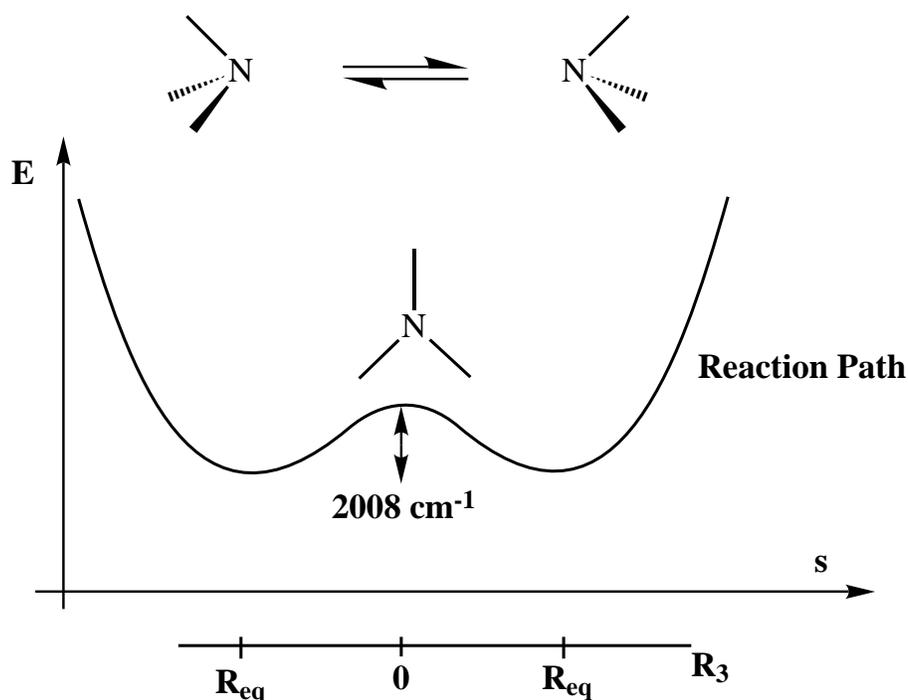
4.1 Modèle physique

Le choix du système de coordonnées dépend essentiellement de la représentation physique modélisée que l'on se fait de la molécule. Quelle est-elle?

4.1a) Description en modes normaux :

D'une façon générale, l'idéal est d'avoir *un lien clair entre les modes normaux de la molécule et le système de coordonnées* que l'on a choisi, ce qui conduit à *une bonne description d'ordre zéro de la molécule*. Les modes normaux sont au nombre de quatre :

FIG. .5 – Le mouvement d'inversion de NH_3



- Le mode d'inversion de la molécule (voir Fig .5), c'est-à-dire le mode de déformation («bend») symétrique (ω_2 vers 1109 cm^{-1} , voir Ref.¹⁴), conduit à *un mouvement de grande amplitude*. C'est le mouvement dit du parapluie. L'inversion nécessite très peu d'énergie puisque la barrière se situe vers 1820 cm^{-1} . Le puits de vibration associé possède un caractère très fortement anharmonique, ce qui exclue de partir d'un modèle harmonique, même pour l'état fondamental! *L'effet tunnel* n'est pas négligeable pour les trois niveaux situés au-dessous de la barrière. C'est donc ce mode de vibration qui est le plus difficile à traiter.

- Les autres modes de vibration sont le mode d'élongation («stretch») symétrique (ω_1 vers 3472 cm^{-1}), le mode de déformation antisymétrique (ω_4 vers 1688 cm^{-1}) et le mode d'élongation antisymétrique (ω_3 vers 3598 cm^{-1}) et correspondent à des mouvements beaucoup plus localisés. Pour compliquer le problème, il existe plusieurs résonances de Fermi et de Darling-Dennison¹⁴. D'autre part, il n'existe pas de séparation nette entre le mode de grande amplitude et les autres modes, ce qui veut dire que dès que l'on monte en énergie il existe certainement un couplage entre eux. La molécule d'ammoniac occupe donc une position intermédiaire entre l'étude de mouvements relatifs d'un monomère par rapport à l'autre dans un dimère (où tous les mouvements sont de grande amplitude) et l'étude habituelle des molécules semi-rigides dont les vibrations sont localisées dans un seul puits.

4.1b) La rotation d'ensemble

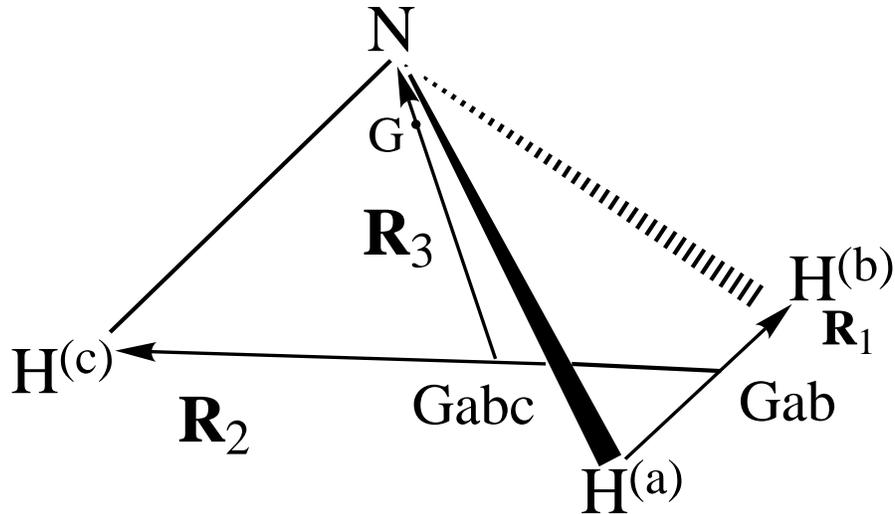
Il est avantageux de choisir l'axe de quantification (l'axe z du référentiel (BF)) parallèle à l'axe (NG_{H_3}). En effet, dans l'approximation du rotateur rigide, il se trouve que la projection du moment cinétique de la molécule \vec{J} sur cet axe est un bon nombre quantique (toupie symétrique de constantes $A = 9.94 \text{ cm}^{-1}$ et $B = 6.20 \text{ cm}^{-1}$, voir Ref.³⁰). Il faut donc faire intervenir ce nombre quantique dans notre description, pour profiter du fait qu'il sera presque un bon nombre quantique dans notre problème⁴⁴, et *minimiser ainsi le couplage de Coriolis*.

4.1c) La symétrie de permutation

On sait que le groupe ponctuel de symétrie de l'ammoniac est C_{3v} . Comme on envisage aussi l'inversion de la molécule, il faut tenir compte de l'opération qui fait passer d'un isomère à l'autre, à savoir l'opération de symétrie σ_h par rapport au plan perpendiculaire à l'axe (NG_{H_3}). Ceci revient à dire qu'il faut considérer le groupe D_{3h} et pas seulement C_{3v} . En fait, ce n'est pas suffisant car si l'on envisage de traiter aussi la rotation d'ensemble, les opérations de D_{3h} ne commutent pas avec certains termes de Coriolis intervenant dans l'énergie cinétique (voir paragraphe 4.5). En effet, lorsqu'il y a de la rotation, les deux isomères ne sont plus physiquement équivalents à cause des forces de Coriolis. Le groupe qu'il faut considérer est donc *le groupe de permutation inversion* de la molécule $D_{3h}(M)^2$ (isomorphe à D_{3h}) qui est le seul vrai groupe de symétrie de la molécule⁴⁴, si l'on envisage l'ensemble du problème rovibrationnel. Sa table de caractère est précisée ci-dessous :

$D_{3h}(M)^2$	E	(123)	(23)	E^*	$(123)^*$	$(23)^*$
D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
A'_1	1	1	1	1	1	1
A'_2	1	1	-1	1	1	-1
E'	2	-1	0	2	-1	0
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1
E''	2	-1	0	-2	1	0

FIG. .6 – Description de Jacobi de NH_3



4.2 Choix du système de coordonnées et écriture de \hat{T}

4.2a) Description de Jacobi

Pour décrire la molécule, il est utile de partir de la description de Jacobi suivante (voir Fig .6) :

$$\begin{aligned}\vec{R}_1 &= \overline{H^{(a)}H^{(b)}} \\ \vec{R}_2 &= \overline{G_{ab}H^{(c)}} \\ \vec{R}_3 &= \overline{G_{abc}N}\end{aligned}\quad (.54)$$

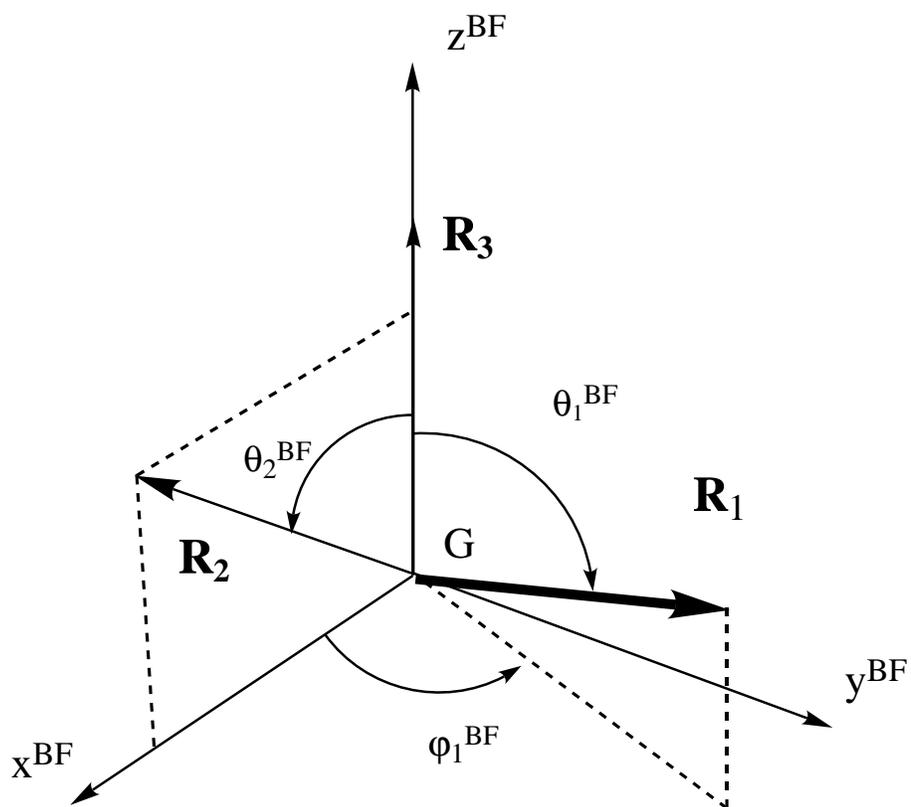
G_{ab} et G_{abc} sont respectivement le centre de masse de $H^{(a)}H^{(b)}$ et celui de $H^{(a)}H^{(b)}H^{(c)}$, G étant le centre de masse de la molécule.

Les masses réduites associées aux vecteurs de Jacobi sont les suivantes :

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \frac{m_H}{2} \\ \mu_2 &= \frac{2m_H}{3} \\ \mu_3 &= \frac{3m_H m_N}{M_T} \\ M_T &= 3m_H + m_N\end{aligned}\quad (.55)$$

On voit donc que μ_3 a une valeur nettement plus élevée que les deux autres masses réduites, ce

FIG. .7 – Les coordonnées internes dans la description de Jacobi de NH_3



qui est une autre façon de justifier le choix de \vec{R}_3 comme axe de quantification (voir Fig .7).

L'expression de l'opérateur énergie cinétique dans ce système de coordonnées est la suivante (voir section 3.2a):

$$2\hat{\mathbf{T}} = \sum_{i=1}^3 \left(-\frac{\hbar^2}{\mu_i} \frac{1}{R_i} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} R_i \right) + \frac{(\hat{L}_1^2)_{BF}}{\mu_1 R_1^2} + \frac{(\hat{L}_2^\dagger \hat{L}_2)_{BF}}{\mu_2 R_2^2} + \frac{(\hat{J}^2 + \hat{L}^\dagger \hat{L} - 2\hat{J}\hat{L})_{BF}}{\mu_3 R_3^2} \quad (.56)$$

où \vec{L} est le moment cinétique du système H_3 .

Nous avons donc obtenu deux choses : l'axe de quantification est bien celui que nous désirions et nous avons une coordonnée qui, comme nous le verrons à la section 4.2d, décrit bien le mouvement d'inversion de l'ammoniac. Il s'agit de R_3 , la distance entre G_{abc} et N.

Cependant, il reste le problème de la symétrie car les deux premiers vecteurs de Jacobi font jouer à l'un des trois atomes d'hydrogène un rôle particulier. Cette caractéristique nous empêchera de construire les représentations irréductibles du groupe de permutation inversion de la molécule. Ceci nous amène à sortir de la description purement vectorielle de la molécule.

4.2b) Introduction des coordonnées hypersphériques

Tout d'abord, nous pouvons remarquer que notre description nous a permis de séparer la molécule en deux sous-systèmes : le groupe des trois atomes d'hydrogène et l'atome d'azote. Le vecteur \vec{R}_3 joue ici le rôle du vecteur \vec{R} de la section 2.4 puisqu'il relie les centres de gravité des deux sous-systèmes, N et G_{abc} . En effet, l'énergie cinétique s'écrit de la façon suivante :

$$\hat{\mathbf{T}} = \frac{1}{2} \frac{(\hat{J}^\dagger \hat{J} + \hat{L}^2 - 2\hat{L}\hat{J})_{E2}}{\mu_3 R_3^2} - \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{\mu_3} \frac{1}{R_3} \frac{\partial^2}{\partial R_3^2} R_3 + \hat{\mathbf{T}}_{H_3} \quad (.57)$$

Nous allons maintenant reparamétriser le système H_3 en fonction de *coordonnées hypersphériques*, ce qui va nous permettre de *traiter de façon totalement équivalente les trois atomes d'hydrogène*. Nous conservons le vecteur \vec{R}_3 puisqu'il se transforme simplement par action des opérations du groupe de permutation inversion (voir paragraphe 4.4).

De nombreuses publications ont été écrites à propos des coordonnées hypersphériques^{47,92-107}. Nous allons utiliser l'expression donnée par Pack et Parker¹⁰³, incluant une permutation circulaire sur les axes, l'axe z étant perpendiculaire au plan des trois atomes d'hydrogène⁵⁵ :

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{T}} = & \frac{(\hat{J}^\dagger \hat{J} + \hat{L}^2 - 2\hat{L}\hat{J})_{E2}}{2\mu_3 R_3^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_3} \frac{1}{R_3} \frac{\partial^2}{\partial R_3^2} R_3 \\ & - \frac{\hbar^2}{2\mu\varrho^5} \frac{\partial}{\partial\varrho} \varrho^5 \frac{\partial}{\partial\varrho} - \frac{\hbar^2}{2\mu\varrho^2} \left[\frac{4}{\sin 2\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin 2\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] \\ & + \frac{\hat{L}_{xPAS}^2}{\mu\varrho^2(1 - \sin\theta)} + \frac{\hat{L}_{yPAS}^2}{\mu\varrho^2(1 + \sin\theta)} + \frac{\hat{L}_{zPAS}^2}{2\mu\varrho^2 \sin^2\theta} - \frac{i\hbar \cos\theta}{\mu\varrho^2 \sin^2\theta} \hat{L}_{zPAS} \frac{\partial}{\partial\varphi} \end{aligned} \quad (.58)$$

avec

$$\begin{aligned}
0 &\leq \varrho \leq +\infty \\
0 &\leq \theta \leq \pi/2 \\
0 &\leq \varphi \leq 2\pi \\
\mu &= \frac{m_H}{\sqrt{3}}
\end{aligned} \tag{.59}$$

les coordonnées hypersphériques sont obtenues en reparamétrant les projections des vecteurs de Jacobi pondérés :

$$\begin{aligned}
R_{1x}^{PAS}/1.07457 &= \rho \cos(\theta/2 - \pi/4) \cos \varphi \\
R_{1y}^{PAS}/1.07457 &= -\rho \sin(\theta/2 - \pi/4) \sin \varphi \\
R_{2x}^{PAS} * 1.07457 &= \rho \cos(\theta/2 - \pi/4) \sin \varphi \\
R_{2y}^{PAS} * 1.07457 &= \rho \sin(\theta/2 - \pi/4) \cos \varphi
\end{aligned} \tag{.60}$$

(*PAS*) désigne le référentiel principal d'inertie du système H_3 et correspond au référentiel (BFA) dans la description des dimères (section 2.4). Nous décrirons la signification physique de ces coordonnées dans la section 4.2d.

En outre, nous avons dupliqué le domaine de définition de φ pour assurer la continuité des fonctions de base et éviter l'utilisation de nombres quantiques demi-entiers¹⁰³.

4.2c) Propriétés du moment cinétique des trois atomes d'hydrogène : \vec{L}

\vec{L} est une fonction de trois angles d'Euler internes $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ qui servent à repérer le (*PAS*) par rapport au référentiel (E2). L'expression des projections du moment cinétique de H_3 est celle que l'on connaît bien, puisque la définition de (E2) est indépendante mathématiquement de la description de H_3 :

$$\left\{ \begin{aligned}
\frac{i}{\hbar} \hat{L}_{x E2} &= -\cos \alpha_1 \cot \beta_1 \frac{\partial}{\partial \alpha_1} - \sin \alpha_1 \frac{\partial}{\partial \beta_1} + \frac{\cos \alpha_1}{\sin \beta_1} \frac{\partial}{\partial \gamma_1} \\
\frac{i}{\hbar} \hat{L}_{y E2} &= -\sin \alpha_1 \cot \beta_1 \frac{\partial}{\partial \alpha_1} + \cos \alpha_1 \frac{\partial}{\partial \beta_1} + \frac{\sin \alpha_1}{\sin \beta_1} \frac{\partial}{\partial \gamma_1} \\
\frac{i}{\hbar} \hat{L}_{z E2} &= \frac{\partial}{\partial \alpha_1} = \frac{i}{\hbar} \hat{J}_{z E2}
\end{aligned} \right. \tag{.61}$$

après les trois rotations d'Euler, on obtient :

$$\left\{ \begin{aligned}
\frac{i}{\hbar} \hat{L}_{x PAS} &= -\frac{\cos \gamma_1}{\sin \beta_1} \frac{\partial}{\partial \alpha_1} + \sin \gamma_1 \frac{\partial}{\partial \beta_1} + \cot \beta_1 \cot \gamma_1 \frac{\partial}{\partial \gamma_1} \\
\frac{i}{\hbar} \hat{L}_{y PAS} &= \frac{\sin \gamma_1}{\sin \beta_1} \frac{\partial}{\partial \alpha_1} + \cos \gamma_1 \frac{\partial}{\partial \beta_1} - \cos \beta_1 \sin \gamma_1 \frac{\partial}{\partial \gamma_1} \\
\frac{i}{\hbar} \hat{L}_{z PAS} &= \frac{\partial}{\partial \gamma_1}
\end{aligned} \right. \tag{.62}$$

Il en découle que les projections de \vec{L} sur les axes de (E2) vérifient les règles de commutation habituelles. En revanche, les projections sur les axes de (PAS) vérifient les règles inversées :

$$[\hat{L}_{xE2}, \hat{L}_{yE2}] = i\hbar \hat{L}_{zE2} \quad (.63)$$

$$[\hat{L}_{xPAS}, \hat{L}_{yPAS}] = -i\hbar \hat{L}_{zPAS} \quad (.64)$$

(et permutations circulaires).

Si on remplace les projections de \vec{L} dans (.58) par leur expression (.62), on obtient une expression pour \hat{T} plus compliquée qui peut être comparée à celle obtenue à partir du calcul différentiel^{7,56}. En dépit du fait que les deux méthodes sont totalement différentes, nous avons vérifié que les deux opérateurs sont identiques.

4.2d) Bilan sur les coordonnées

Nous obtenons bien finalement six coordonnées internes et trois angles d'Euler :

- deux angles sphériques α et β qui localisent \vec{R}_3 dans (SF) et qui correspondent aux deux premiers angles d'Euler ;

- et ρ , θ , φ qui décrivent la forme et la taille du triangle H_3 . Pour comprendre la signification de ces coordonnées, il suffit de remarquer qu'à la géométrie équilatérale : $\theta = 0$. Lorsque l'on passe à des valeurs plus élevées de θ en fixant $\varphi = 0$, le triangle H_3 devient isocèle, et si ensuite on fait varier φ , le triangle devient quelconque.

- R_3 qui va nous permettre de décrire l'isomérisation.

- Les trois angles d'Euler α_1 , β_1 , γ_1 qui localisent (PAS) par rapport à (E2). Le troisième angle d'Euler de la molécule est en fait $\gamma = \alpha_1$ (voir Fig .8). En effet, il décrit le mouvement des trois atomes d'hydrogène autour de \vec{R}_3 et le potentiel n'en dépend pas. Les deux angles β_1 et γ_1 décrivent le mouvement interne du plan H_3 par rapport à \vec{R}_3 .

L'élément de volume, dans le cadre de la convention de normalisation euclidienne, est donné par :

$$dV \propto \rho^5 \sin 2\theta \sin \beta_1 R_3^2 \sin \beta dR_3 d\rho d\theta d\varphi d\beta_1 d\gamma_1 d\alpha d\beta d\gamma \quad (.65)$$

Il est essentiel de remarquer que l'étude des modes normaux, à partir de la surface de potentiel *ab initio* de l'ammoniac calculée par Martin, Lee et Taylor¹⁴, montre que ce choix de système de coordonnées permet de *séparer clairement les modes de vibration symétriques* décrits par ρ et R_3 et *les modes antisymétriques* décrits par les angles. En outre, le mode de déformation symétrique (celui qui correspond au mode d'inversion) est décrit essentiellement par R_3 , avec une dépendance en ρ mais à un ordre moindre. De même, le mode d'élongation

FIG. .8 – *Choix des angles d'Euler*

Le vecteur \vec{R}_3 est localisé par deux angles dans SF.

On aligne l'axe z du BF sur ce vecteur.

$$\alpha = \varphi_3^{SF} \text{ et } \beta = \theta_3^{SF}$$



Référentiel E2

On repère le RPI de H_3 par trois angles d'Euler dans E2.

$$\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$$



Référentiel BF

$$\gamma = \alpha_1$$

symétrique est décrit essentiellement par ρ (là encore, R_3 joue aussi un rôle mais moindre).

De plus, l'étude du chemin réactionnel montre que R_3 est aussi une bonne coordonnée réactionnelle pour décrire la réaction d'isomérisation puisque seul ρ varie légèrement le long de ce chemin, les angles gardant leur valeur à l'équilibre. Enfin, il faut remarquer qu'à l'équilibre, et même tout le long du chemin réactionnel, le potentiel ne dépend pas des angles φ et γ_1 qui ne sont plus définis. Nous verrons dans la section 4.3d) que cela présente un avantage numérique certain.

Pour conclure, nous résumons le lien qui existe entre les modes normaux et nos coordonnées. En effet, dans le tableau ci-dessous, les croix indiquent que la coordonnée en question joue un rôle essentiel dans la description du mode normal et ϵ indique que la coordonnée joue un rôle moins important :

Mode normal	ρ	R_3	β_1	θ	γ_1	φ
A_1 $\omega_1 = 3471.9cm^{-1}$ (mode de stretch symétrique)	×	ϵ	0	0	0	0
A_1 $\omega_2 = 1109.2cm^{-1}$ (mode de bend symétrique)	ϵ	×	0	0	0	0
E $\omega_3 = 3597.5cm^{-1}$ (mode de stretch antisymétrique)	0	0	×	×	ϵ	ϵ
E $\omega_4 = 1687.9cm^{-1}$ (mode de bend antisymétrique)	0	0	×	×	ϵ	ϵ

4.3 La molécule d'ammoniac : choix de la représentation primitive

4.3a) Critères de choix de la représentation

Comme dans la section 3.1), nous allons partir d'une base délocalisée, que nous appellerons base «FBR» de Finite Basis Représentation dans la partie numérique, et qui va nous permettre de faire disparaître toutes les singularités apparentes. Ces fonctions de base correspondent toutes aux fonctions propres d'un groupe d'opérateur intervenant dans l'énergie cinétique⁶.

La base de fonctions doit répondre à un certain nombre de critères :

- *la base doit être complète* (dans la limite où le nombre de fonctions tend vers l'infini), c'est-à-dire qu'elle doit être capable de représenter tous les comportements de la fonction d'onde dans le domaine physique dans lequel on travaille ;

- *la base de fonctions doit permettre de traiter analytiquement les divergences apparentes* qui apparaissent dans l'opérateur énergie cinétique⁷.

Le choix de la base de fonction dépend donc des opérateurs intervenant dans l'Hamiltonien car ce sont eux qui imposent le comportement de la fonction d'onde¹¹⁰.

4.3b) Les termes intervenant dans l'opérateur énergie cinétique

Dans cet opérateur, on trouve des opérateurs différentiels. Entre les bornes de l'espace de définition, il n'y a jamais de «singularités apparentes». C'est pourquoi, une base de fonctions $C^{(\infty)}$ (infiniment dérivables et continues) convient parfaitement pour décrire le comportement de la fonction d'onde dans ce domaine. Cependant, aux bornes de l'espace de définition peuvent exister des singularités apparentes, c'est à dire que certains opérateurs peuvent diverger. L'élément de volume euclidien s'annule alors, ce qui veut dire qu'il est impossible de définir un élément de volume élémentaire centré en ces points singuliers et certaines coordonnées ne sont plus définies. Il faut noter que ces divergences n'ont pas de signification physique (ce qui ex-

6. Il existe d'autres approches comme l'approche DVR (voir la partie numérique pour la définition de ce mot) qui consiste à partir d'une base très localisée^{108,109}.

7. En fait, cette condition n'est pas absolument obligatoire, car il est parfois possible de procéder autrement dans les cas les plus simples, même dans le cas de l'approche FBR.

plique le mot «apparent») et sont liées uniquement aux défauts des systèmes de coordonnées. En fait, ces défauts portent sur des ensembles de mesure nulle, c'est pourquoi la qualité de la description de l'espace n'est pas à remettre en cause.

Par exemple, si l'on décrit une particule en coordonnées sphériques, l'élément de volume est

$$dV = R^2 \sin \theta dR d\theta d\varphi \quad (.66)$$

et l'opérateur énergie cinétique est

$$\hat{T} \propto -\frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R - \frac{1}{\sin \theta R^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{\sin^2 \theta R^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (.67)$$

A l'origine du référentiel, $R = 0$ et θ et φ ne sont pas définis. De la même façon, le long de l'axe z , $\theta = 0$ ou π et l'angle φ n'est pas défini.

Pour contourner ce problème, le meilleur choix est de prendre une base qui soit solution de l'équation différentielle associée. Par exemple, si l'on veut se débarrasser des singularités en $\theta = 0$ ou π , il est possible de choisir une base d'harmoniques sphériques :

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \varphi_\ell^m(\cos(\theta)) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi)$$

comme fonctions propres de l'opérateur angulaire. Cette base permet de décrire tous les comportements imposés par cet opérateur à la fonction d'onde et seulement ceux là. Ceci garantit automatiquement la complétude de la base. En revanche, une base de polynômes de Legendre $P_\ell^0(\cos \theta)$ ne constituerait pas une base complète en θ car les fonctions $P_\ell^{2m+1}(\cos \theta)$ ne peuvent pas se décomposer sur des polynômes de Legendre!

Traiter les singularités apparentes revient donc à déterminer les fonctions qui sont solutions des équations différentielles associées aux opérateurs intervenant dans l'énergie cinétique. Cela conduit, en général, aux fonctions spéciales de la physique mathématique, qui sont des polynômes orthogonaux multipliés par une «fonction poids» liée à la convention de normalisation, c'est à dire à l'élément de volume que l'on a choisi : fonctions de Jacobi, Bessel, Legendre, Laguerre, Hermite... Il faut remarquer que nous sommes amenés à construire des bases de fonctions qui ne sont pas produit direct ce qui conduira à certaines complications lors du traitement numérique (voir section 5.2c) de la partie numérique).

Si l'une des coordonnées est périodique (par exemple les angles dièdres de période 2π), la base de fonctions doit avoir la même périodicité. C'est pourquoi, on utilise généralement des ondes planes $e^{im\varphi}$ pour les angles dièdres.

Il faut aussi noter que l'utilisation de ces bases délocalisées permet de prédiagonaliser une partie de l'opérateur énergie cinétique, ce qui peut représenter un avantage numérique. En fait, tout dépend aussi du comportement du potentiel.

4.3c) Le terme potentiel

En général, le potentiel est une fonction $C^{(\infty)}$ sur l'ensemble de définition. Néanmoins, le potentiel peut prendre des valeurs très élevées qui réduisent considérablement le domaine physique de notre système, et influencent sur le choix de la base de fonction. Par exemple, lorsqu'une grande partie de l'espace de configuration n'est pas accessible pour des raisons énergétiques,

$$\left. \begin{array}{l} \theta \leq \theta_{min} \quad \text{ou} \quad \theta \geq \theta_{max} \\ \varphi \leq \varphi_{min} \quad \text{ou} \quad \varphi \geq \varphi_{max} \end{array} \right\} \Rightarrow V(\theta, \varphi) \geq V_{seuil} ,$$

un ensemble de fonctions totalement délocalisées sur $[0, \pi]_{\theta} \times [0, 2\pi]_{\varphi}$, telles que les Harmoniques Sphériques, ne constitue plus une base optimale. Il vaut mieux, dans ce cas, utiliser une base de fonctions définies sur l'espace de configuration $[\theta_{min}, \theta_{max}] \times [\varphi_{min}, \varphi_{max}]$, c'est à dire travailler dans une «boîte».

Dans pareil cas, le problème des singularités apparentes ne se pose plus puisque les bornes du domaine de définition ne sont plus accessibles physiquement. Une possibilité est d'utiliser une base de fonction $C^{(\infty)}$ sur le domaine de la boîte comme une base de fonctions sinus. Le comportement aux bornes de la boîte est sans importance, puisque cette région est inaccessible. La base de fonctions sinus est donc complète.

4.3d) Application à l'ammoniac

Dans le cas de l'ammoniac, nous partons de neuf coordonnées : $\alpha, \beta, \gamma, \rho, \beta_1, \gamma_1, \varphi, \theta, R_3$.

- Pour décrire la rotation d'ensemble nous allons utiliser les éléments de matrice de Wigner normalisés :

$$\frac{\sqrt{J + 1/2}}{2\pi} D_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma)$$

Cette base permet de traiter analytiquement les singularités apparentes de l'énergie cinétique lorsque $\beta = 0$ ou π , en plus des avantages que nous avons présentés plus haut. En effet, on travaille directement dans chaque représentation irréductible du groupe de rotation, ce qui permet de passer automatiquement d'un problème à $3N - 3$ dimensions à un problème à $3N - 5$ dimensions.

- Le mode d'élongation symétrique est décrit essentiellement par ρ . Comme l'indique la valeur élevée de la pulsation (ω_1 vers 3471.9 cm^{-1}), le potentiel varie très vite lorsque l'on fait varier ρ . Ce qui se comprend bien, puisqu'il s'agit du mouvement d'élongation des trois atomes

d'hydrogène. Comme expliqué à la section 4.3c), nous sommes amenés à travailler dans une boîte $[\varrho_{min}, \varrho_{max}]$ dont la taille et les bornes sont déterminées expérimentalement ⁸.

D'autre part, l'énergie cinétique fait apparaître le terme $-\frac{\hbar^2}{2\mu\varrho^5}\frac{\partial}{\partial\varrho}\varrho^5\frac{\partial}{\partial\varrho}$. L'élément de ligne est en $\varrho^5 d\varrho$. Pour simplifier, nous allons changer la convention de normalisation, c'est à dire faire passer l'élément ϱ^5 dans la fonction d'onde, ce qui modifie l'opérateur énergie cinétique. Le terme $-\frac{\hbar^2}{2\mu\varrho^5}\frac{\partial}{\partial\varrho}\varrho^5\frac{\partial}{\partial\varrho}$ devient alors $-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial\varrho^2} + \frac{15\hbar^2}{8\mu\varrho^2}$.

L'élément de ligne s'écrit alors en $d\varrho$. De plus, il faut noter que $\varrho = 0$ n'est pas accessible physiquement : cela reviendrait à superposer les trois atomes d'hydrogène (ϱ est lié à la taille du triangle H_3). En conclusion, le terme $\frac{15\hbar^2}{8\mu\varrho^2}$ ne sera pas singulier, puisque l'on va prendre $\varrho_{min} > 0$.

On utilise alors la base de fonctions sinus :

$$S_n(\varrho) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi(\varrho - \varrho_{min})}{L} \quad (.68)$$

où $L = \varrho_{max} - \varrho_{min}$

- Comme nous avons fait apparaître explicitement le moment cinétique des trois atomes d'hydrogène dans l'Hamiltonien, le plus naturel est d'utiliser la base $D_{\Omega k}^L(0, \beta_1, \gamma_1)$ qui décrit la rotation du (PAS) par rapport à (E2). Il faut noter que la projection de \vec{L} sur l'axe z de (E2) est égale à Ω puisque $J_{zE2} = L_{zE2}$ car $L_{3zE2} = 0$, par construction de (E2). k désigne donc la projection de \vec{L} sur l'axe z de (PAS).

Les éléments de matrice de Wigner s'écrivent sous la forme d'un produit de fonctions de Jacobi pour β_1 et d'ondes planes pour γ_1 .

L'utilisation de fonctions de Jacobi permet de traiter analytiquement les singularités en $\beta_1 = 0$ et π correspondant à la géométrie d'équilibre des deux isomères (voir section 4.5) : cette base est donc complète pour le problème en β_1 .

Néanmoins, elles présentent le désavantage d'être totalement délocalisées sur tout le domaine de définition $[0, \pi]$. Ceci ne présente aucun problème lorsque l'on explore les régions proches de l'état de transition ($R_3 = 0$). En effet, dans ce domaine, le potentiel dépend très peu de l'angle β_1 (voir section 4.5). En revanche, près de la géométrie d'équilibre, le potentiel dépend violemment de cet angle puisqu'il correspond à un basculement des trois atomes d'hydrogène, l'azote restant fixe. Ceci veut dire que l'on aura besoin de beaucoup de fonctions de base pour converger les premiers états.

L'utilisation d'onde plane en γ_1 tient compte de la symétrie en 2π de l'angle dièdre. D'autre part, le fait que le potentiel ne dépende que très peu de cet angle rend particulièrement pertinente l'utilisation de cette base délocalisée. On aura besoin, dans ce cas, de peu de fonctions pour converger les premiers états.

- Pour l'angle φ , le plus naturel est d'utiliser une base d'ondes planes $e^{i\nu\varphi}$, puisque l'angle est périodique et que le potentiel dépend peu de cet angle. Là encore, peu de fonctions seront

8. La taille de la boîte est définie par la valeur du potentiel : tous les points tels que $V < V_{cut}$ sont inclus dans la boîte, où V_{cut} est une valeur très élevée du potentiel.

nécessaires pour converger les premiers états.

- Pour l'angle hypersphérique θ , nous allons choisir une base de fonctions de Jacobi^{91,111} :

$$\mathcal{P}_l^{\left(\frac{|k+\nu|}{2}, 1\right)}(\cos 2\theta)$$

qui permet de traiter la singularité en $\theta = 0$. Cette singularité correspond au cas où le triangle H_3 est équilatéral, φ n'est plus alors défini et le potentiel n'en dépend plus, et donc à la géométrie d'équilibre de l'ammoniac.

En effet, les termes singuliers dans :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{4}{\sin 2\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin 2\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] &+ \frac{\hat{L}_{xPAS}^2}{(1 - \sin \theta)} + \frac{\hat{L}_{yPAS}^2}{(1 + \sin \theta)} + \frac{\hat{L}_{zPAS}^2}{2\sin^2 \theta} - \frac{i\hbar \cos \theta}{\sin^2 \theta} \hat{L}_{zPAS} \frac{\partial}{\partial \varphi} = \\ &- \frac{2\hbar^2}{\sin 2\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin 2\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\hat{L}_{zPAS}^2 - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - 2i\hbar \hat{L}_{zPAS} \frac{\partial}{\partial \varphi}}{(1 - \cos 2\theta)} \\ &+ \frac{2(\hat{L}^2 - \hat{L}_{zPAS}^2)}{(1 + \cos 2\theta)} + \frac{\sin \theta}{(1 + \cos 2\theta)} (\hat{L}_+^2 + \hat{L}_-^2) + \frac{i\hbar}{2 \cos^2 \theta / 2} \hat{L}_{zPAS} \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned} \quad (.69)$$

sont traités analytiquement, puisque

$$\begin{aligned} \left(-\frac{2\hbar^2}{\sin 2\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin 2\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\hat{L}_{zPAS}^2 - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - 2i\hbar \hat{L}_{zPAS} \frac{\partial}{\partial \varphi}}{(1 - \cos 2\theta)} \right) e^{i\nu\varphi} e^{ik\gamma_1} \mathcal{P}_l^{\left(\frac{|k+\nu|}{2}, 1\right)}(\cos 2\theta) &= \\ \hbar^2 \left(-\frac{2}{\sin 2\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin 2\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{k^2 + \nu^2 + 2k\nu}{(1 - \cos 2\theta)} \right) e^{i\nu\varphi} e^{ik\gamma_1} \mathcal{P}_l^{\left(\frac{|k+\nu|}{2}, 1\right)}(\cos 2\theta) &= \\ \hbar^2 8 \left(l + \frac{|k+\nu|}{4} + \frac{1}{2} \right) \left(l + \frac{|k+\nu|}{4} + \frac{3}{2} \right) - \frac{1}{2(1 + \cos 2\theta)} &e^{i\nu\varphi} e^{ik\gamma_1} \mathcal{P}_l^{\left(\frac{|k+\nu|}{2}, 1\right)}(\cos 2\theta) \end{aligned} \quad (.70)$$

Il existe une autre singularité en $\theta = \pi/2$ mais qui est inaccessible physiquement puisqu'elle correspond à la géométrie linéaire pour les trois atomes d'hydrogène.

Le potentiel varie assez vite en θ , c'est pourquoi nous verrons par la suite qu'il est indispensable d'utiliser une méthode de contraction pour réduire la taille de la base de fonctions de cet angle.

- Pour traiter la singularité en $R_3 = 0$ qui correspond à l'état de transition (géométrie plane), nous procédons comme dans la section 3.2c, c'est à dire que nous utilisons la base qui couple \vec{J} et $-\vec{L}$ et une base de fonctions de Bessel $R_3^{-1/2} J_{L_3+1/2}(k_i R_3)$. Comme pour ϱ , on limite le domaine de définition de R_3 : $[0, R_{3max}]$.

Au total, cela donne la représentation : $|JLL_3 k_i k l \nu n\rangle$ qui, dans notre système de coordonnées, conduit à la base de fonctions suivante :

$$\begin{aligned} \langle (\alpha), \beta, \gamma, \beta_1, \gamma_1, R_3, \theta, \varphi, \varrho | JLL_3 k_i k l \nu n \rangle &= \\ \sum_{|\Omega| \leq \text{Min}(J, L)} \langle J, L; \Omega, -\Omega | L_3, 0 \rangle Y_J^\Omega(\beta, \gamma) \frac{\sqrt{L+1/2}}{2\pi} D_{\Omega k}^L * (0, \beta_1, \gamma_1) \end{aligned}$$

$$\mathcal{N}_{L_3 k_i l} R_3^{-1/2} J_{L_3+1/2}(k_i R_3) e^{i\nu\varphi} S_n(\varrho) \mathcal{P}_l^{(\frac{|k+\nu|}{2}, 1)}(\cos 2\theta) \quad (.71)$$

Cette base de fonction est orthogonale. $\mathcal{N}_{L_3 k_i l}$ est une constante de normalisation.

En conclusion, *cette base est complète et permet de traiter analytiquement toutes les singularités angulaires et radiales.*

Les bases de fonctions de Jacobi, de fonctions de Bessel et de fonctions sinus vont subir une contraction pour s'adapter au problème physique (voir dans la partie numérique, la section 7.2). Plus tard, nous verrons que l'on peut associer aux bases de fonctions mathématiques une grille, qui va nous permettre de calculer l'action des termes multiplicatifs qui ne sont pas calculés analytiquement. Il s'agit en particulier de $\frac{1}{\varrho^2}$, $\frac{\sin \theta}{(1+\cos 2\theta)}$ et du potentiel.

4.4 Représentations irréductibles de l'ammoniac

Nous allons présenter l'expression des bases symétrisées dans le cadre de notre représentation primitive. Le calcul de ces représentations irréductibles est indispensable si l'on veut utiliser la symétrie pour réduire la taille du problème quantique.

Nous allons tout d'abord étudier l'action des opérations du groupe de permutation inversion de l'ammoniac $D_{3h}(M)^2$ (voir section 4.2d et tableau A-9 dans ref.⁴⁴). En premier lieu, comme le vecteur \vec{R}_3 n'est pas affecté par les opérations de permutation, le référentiel (E2) reste invariant sous l'action de ces opérations, c'est pourquoi l'action des permutations par paires et cycliques sur les coordonnées est obtenue directement des références^{112,113} :

$$(ij) \begin{bmatrix} \gamma \\ \beta_1 \\ \gamma_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \pi + \gamma \\ \pi - \beta_1 \\ \pi - \gamma_1 \end{bmatrix} \quad (.72)$$

$$\begin{aligned} (12)\varphi &= -\varphi \\ (13)\varphi &= -\varphi - 4\pi/3 \\ (23)\varphi &= -\varphi + 4\pi/3 \\ (123)\varphi &= \varphi + 4\pi/3 \end{aligned} \quad (.73)$$

Les autres coordonnées ne sont pas affectées.

En revanche, l'inversion E^* modifie \vec{R}_3 et donc (E2). Il est indispensable de rappeler que cette inversion est effectuée par rapport à G, le centre de gravité de l'ammoniac, et non par rapport à G_{abc} comme dans le cas du système H_3 isolé. Néanmoins cela n'a pas d'incidence sur les résultats. Quelque soit le vecteur, on peut écrire ((SF1) est le référentiel centré sur G_{abc} et d'axes parallèles à ceux de (SF)) :

$$E^* \begin{pmatrix} x^{SF1} \\ y^{SF1} \\ z^{SF1} \end{pmatrix} = E^*(\overrightarrow{G_{abc}G}) + E^* \begin{pmatrix} x^{SF} \\ y^{SF} \\ z^{SF} \end{pmatrix} \quad (.74)$$

Par définition :

$$E^* \begin{pmatrix} x^{SF} \\ y^{SF} \\ z^{SF} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} x^{SF} \\ y^{SF} \\ z^{SF} \end{pmatrix} \quad (.75)$$

En outre :

$$E^*(\overrightarrow{G_{abc}G}) = \overrightarrow{GG_{abc}}.$$

Ce qui conduit à

$$E^* \begin{pmatrix} x^{SF1} \\ y^{SF1} \\ z^{SF1} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} x^{SF1} \\ y^{SF1} \\ z^{SF1} \end{pmatrix} \quad (.76)$$

A partir de maintenant, nous allons omettre de spécifier que les référentiels sont centrés par rapport à G_{abc} . De plus $E^*(\vec{R}_3) = -\vec{R}_3$ de telle sorte que

$$E^* \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \pi + \alpha \\ \pi - \beta \end{pmatrix} \quad (.77)$$

Par définition

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} x^{E2} \\ y^{E2} \\ z^{E2} \end{pmatrix} &= R_y(-\beta)R_z(-\alpha) \begin{pmatrix} x^{SF} \\ y^{SF} \\ z^{SF} \end{pmatrix} \\ &= R_z(\gamma)R_y(\beta_1)R_z(\gamma_1) \begin{pmatrix} x^{PAS} \\ y^{PAS} \\ z^{PAS} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (.78)$$

avec

$$R_z(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (.79)$$

$$R_y(\beta) = \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \quad (.80)$$

donc

$$E^*(R_y(-\beta)R_z(-\alpha) \begin{pmatrix} x^{SF} \\ y^{SF} \\ z^{SF} \end{pmatrix}) = E^*(R_y(-\beta)R_z(-\alpha))E^*\left(\begin{pmatrix} x^{SF} \\ y^{SF} \\ z^{SF} \end{pmatrix}\right) \quad (.81)$$

$$= -R_y(-(\pi - \beta))R_z(-\pi - \alpha) \begin{pmatrix} x^{SF} \\ y^{SF} \\ z^{SF} \end{pmatrix} \quad (.82)$$

$$= \begin{pmatrix} -x^{E2} \\ y^{E2} \\ z^{E2} \end{pmatrix} \quad (.83)$$

et^{112,113} :

$$E^* \begin{pmatrix} x^{PAS} \\ y^{PAS} \\ z^{PAS} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x^{PAS} \\ y^{PAS} \\ -z^{PAS} \end{pmatrix} \quad (.84)$$

ce qui donne

$$\begin{pmatrix} -x^{E2} \\ y^{E2} \\ z^{E2} \end{pmatrix} = E^*(R_z(\gamma)R_y(\beta_1)R_z(\gamma_1)) \begin{pmatrix} x^{PAS} \\ y^{PAS} \\ -z^{PAS} \end{pmatrix} \quad (.85)$$

$$= R_z(\gamma^*)R_y(\beta_1^*)R_z(\gamma_1^*) \begin{pmatrix} x^{PAS} \\ y^{PAS} \\ -z^{PAS} \end{pmatrix} \quad (.86)$$

$$= R_z(\gamma^*)R_y(\beta_1^*)R_z(\gamma_1^{**}) \begin{pmatrix} -x^{PAS} \\ -y^{PAS} \\ -z^{PAS} \end{pmatrix} \quad (.87)$$

avec $\gamma_1^{**} = \gamma_1^* + \pi$. La seule solution possible est donc :

$$\begin{cases} \beta_1^* = \pi - \beta_1 \\ \gamma_1^* = \gamma_1 \\ \gamma^* = -\gamma \end{cases} \quad (.88)$$

Au total, on obtient :

$$E^* \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \\ \beta_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \pi + \alpha \\ \pi - \beta \\ -\gamma \\ \pi - \beta_1 \end{pmatrix} \quad (.89)$$

Les autres coordonnées ne sont pas affectées. Dans la représentation $|MJLL_3 k_i k l \nu n\rangle$, telle que

$$\begin{aligned} \langle \alpha, \beta, \gamma, \beta_1, \gamma_1, R_3, \theta, \varphi, \varrho | MJLL_3 k_i k l \nu n \rangle &= \sum_{|\Omega| \leq \text{Min}(J,L)} \langle J, L; \Omega, -\Omega | L_3, 0 \rangle \\ &\frac{\sqrt{J+1/2}}{2\pi} D_{M\Omega}^J(\alpha, \beta, \gamma) (-1)^\Omega \frac{\sqrt{L+1/2}}{2\pi} D_{\Omega k}^L(0, \beta_1, \gamma_1) \mathcal{N}_{L_3 k_i l} R_3^{-1/2} J_{L_3+1/2}(k_i R_3) \\ &e^{i\nu\varphi} S_n(\varrho) \mathcal{P}_l^{\left(\frac{|k+\nu|}{2}, 1\right)}(\cos 2\theta) \end{aligned} \quad (.90)$$

Nous commençons par ne traiter que

$$(D_{M\Omega}^J(\alpha, \beta, \gamma) D_{\Omega k}^L(0, \beta_1, \gamma_1) e^{i\nu\varphi}) \quad (.91)$$

La représentation A'_1 (totalement symétrique) est donnée par⁹ :

$$\begin{aligned} &D_{M\Omega}^J(\alpha, \beta, \gamma) (D_{\Omega k}^L(0, \beta_1, \gamma_1) [e^{i\nu\varphi} + e^{i\nu(\varphi+4\pi/3)} + e^{i\nu(\varphi-4\pi/3)}] \\ &+ D_{\Omega k}^L(\pi, \pi - \beta_1, \pi - \gamma_1) [e^{-i\nu\varphi} + e^{-i\nu(\varphi+4\pi/3)} + e^{-i\nu(\varphi-4\pi/3)}]) \\ &+ D_{M\Omega}^J(\alpha + \pi, \pi - \beta, -\gamma) (D_{\Omega k}^L(0, \pi - \beta_1, \gamma_1) [e^{i\nu\varphi} + e^{i\nu(\varphi+4\pi/3)} + e^{i\nu(\varphi-4\pi/3)}] \\ &+ D_{\Omega k}^L(\pi, \beta_1, \pi - \gamma_1) [e^{-i\nu\varphi} + e^{-i\nu(\varphi+4\pi/3)} + e^{-i\nu(\varphi-4\pi/3)}]) \end{aligned} \quad (.92)$$

9. Pour cela, on utilise les projecteurs de la théorie des groupes.

En outre, on a $D_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{iM\alpha} d_{M\Omega}^J(\beta) e^{i\Omega\gamma}$ et d'après les équations (3.67), (3.68) et (3.75) dans la Ref.⁷⁵, on a :

$$\begin{aligned}
d_{M\Omega}^J(\pi - \beta) &= (-1)^{\Omega+J} d_{M-\Omega}^J(-\beta) \\
&= (-1)^{\Omega+J} (-1)^{\Omega+M} d_{M-\Omega}^J(\beta) \\
&= (-1)^{J+M} d_{M-\Omega}^J(\beta)
\end{aligned} \tag{.93}$$

et de la même façon :

$$\begin{aligned}
d_{\Omega k}^L(\pi - \beta_1) &= (-1)^{k+L} d_{\Omega-k}^L(-\beta_1) \\
&= (-1)^{k+L} (-1)^{\Omega+k} d_{\Omega-k}^L(\beta_1) \\
&= (-1)^{\Omega+L} d_{\Omega-k}^L(\beta_1) \\
&= (-1)^{L-k} d_{-\Omega k}^L(\beta_1)
\end{aligned} \tag{.94}$$

de telle sorte que

$$\begin{aligned}
D_{M\Omega}^{J*}(\alpha + \pi, \pi - \beta, 0) D_{\Omega k}^{L*}(-\gamma, \pi - \beta_1, \gamma_1) &= e^{iM\alpha} (-1)^J d_{M-\Omega}^J(\beta) e^{-i\Omega\gamma} d_{-\Omega k}^L(\beta_1) (-1)^{L-k} e^{ik\gamma_1} \\
&= (-1)^{J+L-k} D_{M-\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, 0) D_{-\Omega k}^{L*}(\gamma, \beta_1, \gamma_1)
\end{aligned} \tag{.95}$$

La représentation A'_1 obtenue à partir de (.91) est donc :

$$\begin{aligned}
&[1 + e^{i\nu 4\pi/3} + e^{-i\nu 4\pi/3}] (D_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) [D_{\Omega k}^{L*}(0, \beta_1, \gamma_1) e^{i\nu\varphi} + (-1)^{k+L} D_{\Omega-k}^{L*}(0, \beta_1, \gamma_1) e^{-i\nu\varphi}] + \\
&(-1)^{J+k+L} D_{M-\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) [D_{-\Omega k}^{L*}(0, \beta_1, \gamma_1) e^{i\nu\varphi} + (-1)^{k+L} D_{-\Omega-k}^{L*}(0, \beta_1, \gamma_1) e^{-i\nu\varphi}]
\end{aligned} \tag{.96}$$

En conclusion, dans la représentation $|MJLL_1L_2L_3\rangle$ ⁷⁶ on a :

$$\begin{aligned}
&\sum_{|\Omega| \leq \text{Min}(J,L)} \langle J, L; \Omega, -\Omega | L_3, 0 \rangle D_{M-\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) D_{-\Omega k}^{L*}(0, \beta_1, \gamma_1) \\
&= (-1)^{J+L+L_3} \sum_{|\Omega| \leq \text{Min}(J,L)} \langle J, L; -\Omega, \Omega | L_3, 0 \rangle D_{M-\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) D_{-\Omega k}^{L*}(0, \beta_1, \gamma_1) \\
&= (-1)^{J+L+L_3} \sum_{|\Omega| \leq \text{Min}(J,L)} \langle J, L; \Omega, -\Omega | L_3, 0 \rangle D_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) D_{\Omega k}^{L*}(0, \beta_1, \gamma_1)
\end{aligned} \tag{.97}$$

TAB. .1 – Parité de $k + L_3$ pour chaque représentation Γ avec $n = 0, 1, 2, \dots$ e désigne pair, o désigne impair

Γ	Parité de σ	$ \nu $	Parité de $k + L_3$
A'_1	e	$3n$	e
A'_2	o	$3n$	e
A''_1	e	$3n$	o
A''_2	o	$3n$	o
E'	e/o	$3n \pm 1$	e
E''	e/o	$3n \pm 2$	o

Les fonctions A'_i sont donc de la forme :

$$\begin{aligned}
 & [1 + e^{i\nu 4\pi/3} + e^{-i\nu 4\pi/3}](1 + (-1)^{k+L_3}) \left[\sum_{|\Omega| \leq \text{Min}(J,L)} (-1)^\Omega \langle J, L; \Omega, -\Omega | L_3, 0 \rangle D_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) \right. \\
 & \left. \frac{\sqrt{J+1/2}}{2\pi} \frac{\sqrt{L+1/2}}{2\pi\sqrt{2}} (D_{\Omega k}^{L*}(0, \beta_1, \gamma_1) e^{i\nu\varphi} + (-1)^{k+L} D_{\Omega-k}^{L*}(0, \beta_1, \gamma_1) e^{-i\nu\varphi}) \right] \\
 & \mathcal{N}_{L_3 k_i} R_3^{-1/2} J_{L_3+1/2}(k_i R_3) e^{ik\varphi} S_n(\varrho) \mathcal{P}_l^{\left(\frac{|k+\nu|}{2}, 1\right)}(\cos 2\theta)
 \end{aligned} \tag{.98}$$

Quelque soit la représentation irréductible, le résultat est donc :

$$\begin{aligned}
 & \left[\sum_{|\Omega| \leq \text{Min}(J,L)} (-1)^\Omega \langle J, L; \Omega, -\Omega | L_3, 0 \rangle D_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) \frac{\sqrt{J+1/2}}{2\pi} \right. \\
 & \left. \frac{\sqrt{L+1/2}}{2\pi\sqrt{2}} (D_{\Omega k}^{L*}(0, \beta_1, \gamma_1) e^{i\nu\varphi} + (-1)^{\sigma+k+L} D_{\Omega-k}^{L*}(0, \beta_1, \gamma_1) e^{-i\nu\varphi}) \right] \\
 & \mathcal{N}_{L_3 k_i} R_3^{-1/2} J_{L_3+1/2}(k_i R_3) e^{ik\varphi} S_n(\varrho) \mathcal{P}_l^{\left(\frac{|k+\nu|}{2}, 1\right)}(\cos 2\theta)
 \end{aligned} \tag{.99}$$

Dans (.99), les valeurs des nombres quantiques k et ν sont restreints pour chaque symétrie (voir tableau 1). D'autre part, k et ν sont soit tous les deux pairs, soit tous les deux impairs.

4.5 Séparation des deux isomères

En choisissant notre système de coordonnées, nous avons précisé que la coordonnée R_3 était une bonne coordonnée de réaction pour décrire l'isomérisation. Ce n'est pas tout à fait exact puisque R_3 ne permet pas de faire la différence entre les deux isomères. Comment donc les distinguer dans notre système de coordonnées, sachant que l'un (Fig. .9 (a)) est l'image de l'autre (Figure .9 (c)) dans un miroir plan ?

Le groupe ponctuel de symétrie de NH_3 à l'équilibre est C_{3v} mais si le mode d'inversion est considéré, c'est le groupe D_{3h} qui doit être utilisé. D_{3h} n'est pas, à proprement parler, le groupe de symétrie de l'ammoniac car il fait passer d'un puits de potentiel à un autre (voir Chap. 3 dans la Ref.⁴⁴). Cependant, l'opération d'inversion commute avec \hat{V} ainsi qu'avec la partie purement vibrationnelle de \hat{T} obtenue en posant $J = 0$. Cette inversion est équivalente à une réflexion par rapport au plan perpendiculaire à \vec{R}_3 et passant par G, c'est à dire $\sigma_{(xGy)^{BF}}$, et qui fait passer l'ammoniac d'un puits de potentiel à l'autre, modifiant ainsi le référentiel (BF) (voir figures .9 (a), (c) et Fig. .10).

Le mode d'inversion de l'ammoniac peut se décomposer en (i) un mouvement de basculement du plan $H^{(a)}H^{(b)}H^{(c)}$ en laissant \vec{R}_3 (i.e. G_{abc} et N) et (BF) fixes (Figure .9 (b)) et (ii) une rotation de π autour de l'axe y^{BF} (Figure .9 (c)). Tout cela conduit à :

$$\sigma_{(xGy)^{BF}} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \\ \beta_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \pi + \alpha \\ \pi - \beta \\ \pi - \gamma \\ \pi - \beta_1 \end{pmatrix} \quad (.100)$$

Il faut noter que le mouvement de basculement est très coûteux en énergie près de la géométrie d'équilibre puisqu'il suppose que l'on détruit les liaisons (N-H) (voir Fig .10). Au contraire, pour les plus petites valeurs de R_3 , ce mouvement devient de plus en plus facile et devient libre à la limite $R_3 \rightarrow 0$ et dans ce cas \hat{V} est indépendant de β_1 (voir Figure .10).

Nous sommes conscients du fait que les opérations du groupe ponctuel de symétrie C_{3v} ainsi que l'opération d'inversion ne sont plus de vraies opérations de symétrie lorsque $J \neq 0$ parce que ces opérations ne commutent pas avec les termes de Coriolis, comme par exemple

$$-\frac{\hbar}{i\mu_3 R_3^2 \sin \beta_1} \hat{J}_{x^{BF}} \frac{\partial}{\partial \gamma_1}$$

provenant de

$$-\frac{(\hat{L}\hat{J})_{E2}}{\mu_3 R_3^2} = -\frac{(\hat{J}\hat{L})_{BF}}{\mu_3 R_3^2}$$

En d'autres termes, les deux isomères ne sont plus équivalents lorsque $J \neq 0$. Cette situation est comparable aux deux hémisphères de la terre : en chaque hémisphère les forces de Coriolis ont des effets différents, et explique la nécessité d'utiliser le groupe de permutation inversion si l'on envisage de traiter la rotation.

FIG. .9 – Le mode d'inversion de NH_3 . La direction de z^{PAS} suit la convention de référence¹¹³, qui correspond au vecteur suivant : $\overrightarrow{H^{(a)}H^{(b)}} \wedge \overrightarrow{G_{ab}H^{(c)}}$.

La définition de γ (le troisième angle d'Euler) force z^{PAS} à pointer dans le demi plan ($x^{BF}Gz^{BF}, x^{BF} > 0$).

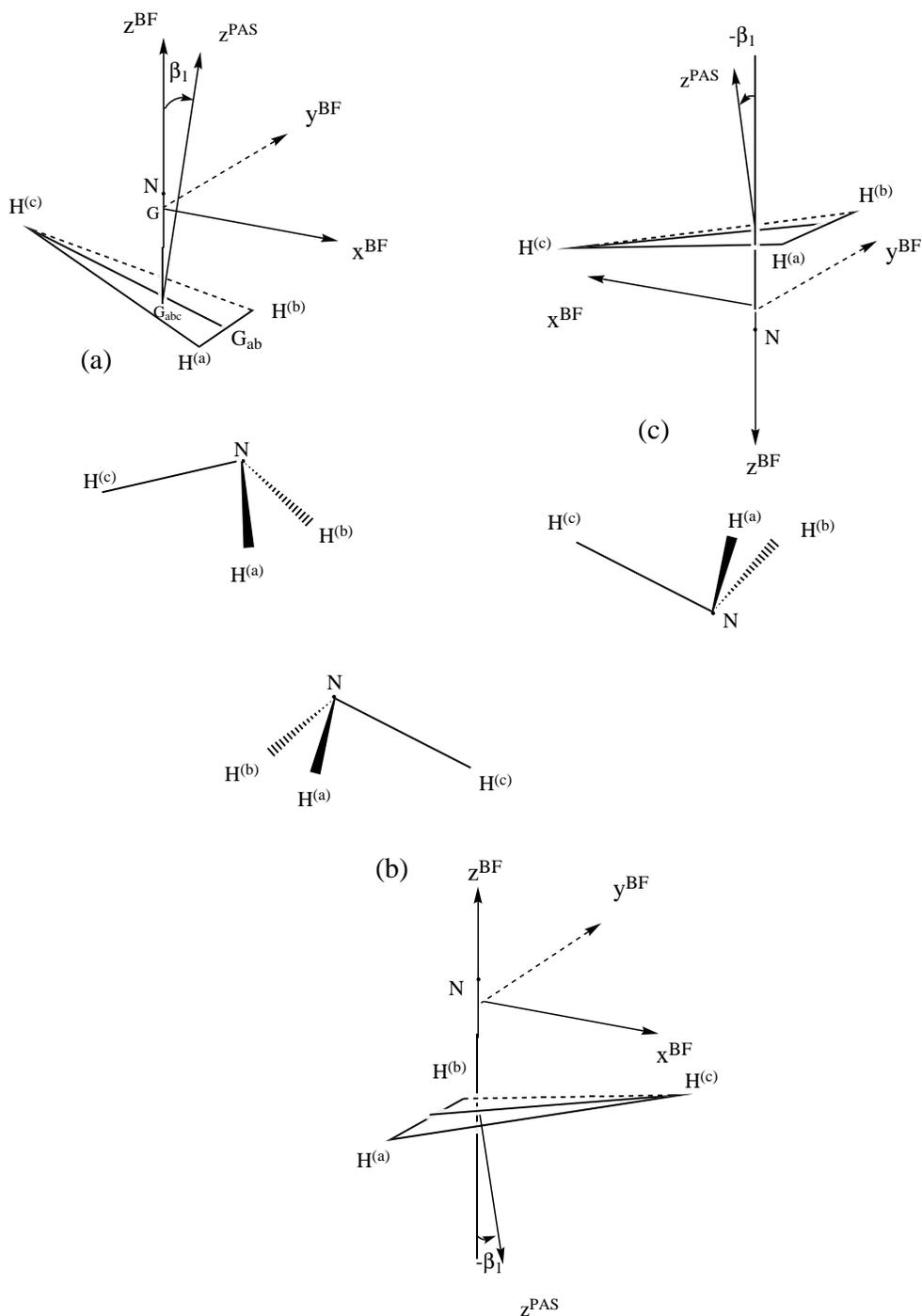
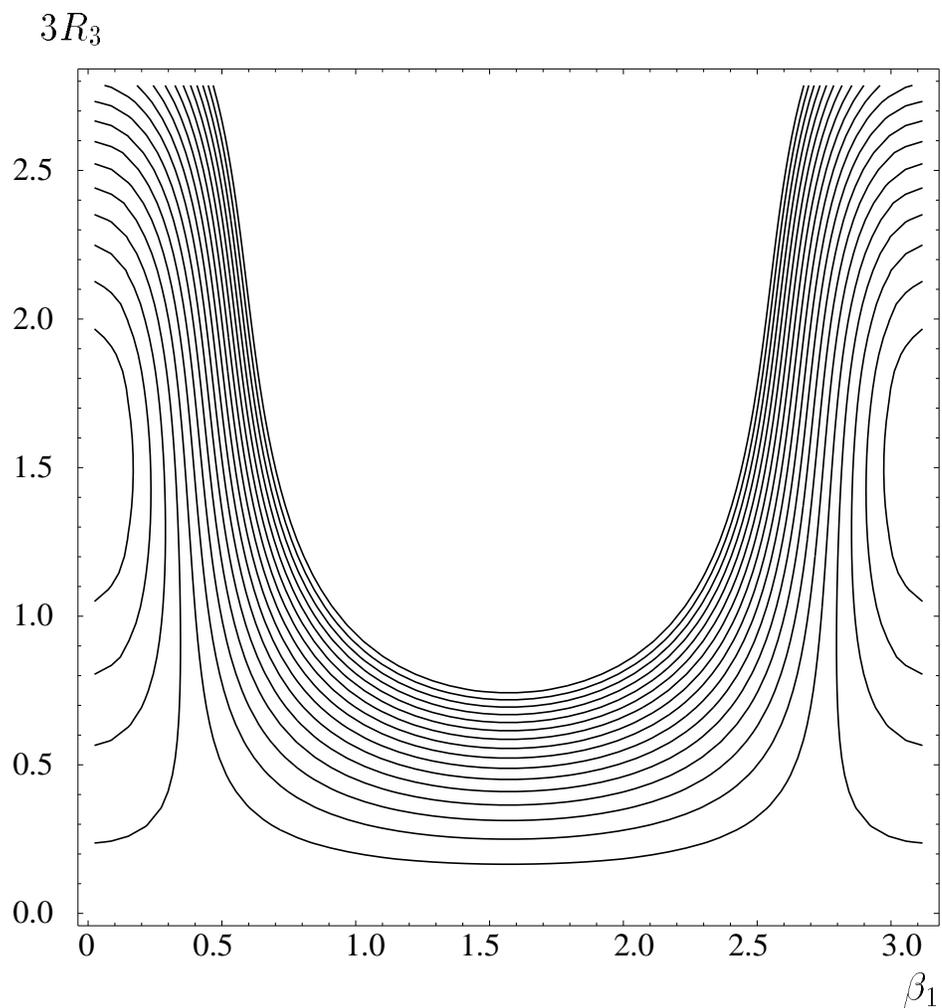


FIG. .10 – Ce graphe représente une coupe de la surface de potentiel¹⁴ pour les valeurs de $\rho = \rho_{eq}$, $\theta = 0$, $\varphi = 0$, $\gamma_1 = 0$. La position d'équilibre (le zéro en énergie) est obtenue en prenant $3R_{eq} = 1.19\text{\AA}$ et $\beta_1 = 0$ (ou π pour l'isomère). Les courbes d'isopotential vont de 0 à 20000 cm^{-1} , par pas de 1000 cm^{-1} .



Troisième partie

Méthodes numériques

Introduction historique

La deuxième partie de cette thèse présente les résultats obtenus par résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps en partant de la formulation précédente. Cependant, la résolution directe de cette équation, construction de la matrice hamiltonienne et diagonalisation, ne peut être utilisée que pour des systèmes comportant quelques milliers d'états seulement ($10^3 \leq N \leq 10^4$), pour des raisons d'encombrement mémoire ($\propto N^2$) et de temps de diagonalisation ($\propto N^3$). On peut noter que, sur les ordinateurs du laboratoire (station IBM RISC 6000-397), la taille maximale des matrices que l'on peut stocker est de seulement $8 \times 10^3 \times 8 \times 10^3$. Pour des systèmes de tailles supérieures, comme l'étude des niveaux excités de l'ammoniac, une telle approche devient très difficile car la convergence de ces états nécessite un très grand nombre de fonctions primitives (supérieure à 10^4). Il est donc *absolument indispensable de recourir à des méthodes numériques spécialement adaptées*.

La méthode numérique utilisée pour étudier le spectre de l'ammoniac s'appelle «Split Hamiltonian Pseudo-Spectral Approach» et a été développée par Leforestier *et al.* pour l'étude des dimères de Van der Waals Ar-H₂O et (H₂O)₂^{114–116}. Il s'agit essentiellement d'une *approche pseudospectrale non produit directe à six dimensions couplée à des méthodes de contraction ainsi qu'à l'algorithme de Lanczos*. On pourrait traduire le terme «Split Hamiltonian Pseudo-spectral Approach» par «méthode pseudospectrale appliquée à l'Hamiltonien scindé en parties», car comme nous le verrons par la suite l'Hamiltonien est scindé en différents opérateurs lors de l'utilisation de l'algorithme de Lanczos. Le préfixe pseudo provient du fait que l'on passe de façon intermédiaire sur des représentations grilles.

Initiée par Feit et Fleck^{41,117} et Kosloff et Kosloff^{118,119}, cette méthode utilise deux différentes représentations associées à l'opérateur Hamiltonien. En effet, dans la formulation initiale, l'énergie cinétique était évaluée dans la représentation spectrale (une base d'ondes planes), tandis qu'une grille était utilisée pour le potentiel. Les deux représentations sont équivalentes puisque l'on passe de l'une à l'autre par une transformation unitaire (une transformée de Fourier). Pendant de nombreuses années, cette méthode n'a été utilisée que pour la propagation de paquets d'onde (voir Ref.¹²⁰). Elle fut néanmoins introduite par la suite pour l'étude d'états liés par Friesner *et al.*¹⁰⁹ dans le cadre d'une approche pseudo-spectrale adiabatique (APS: «Adiabatic Pseudo-Spectral approach»). Cette approche, reposant sur l'algorithme de Lanczos, fut utilisée pour l'étude de spectres d'émission stimulée. Son aspect innovateur reposait sur la combinaison de la méthode de contraction adiabatique de Bačić and Light^{121,122} (SAR: «Successive Adiabatic Reduction») et de la dualité entre les représentations grilles et spectrales. D'un point de vue numérique, la représentation contractée est bien plus efficace que la base non contractée. En effet, elle est associée à un spectre bien plus étroit ce qui accélère la convergence d'algorithmes de diagonalisation tels que celui de Lanczos^{123–127}. D'autre part, Friesner *et al.* avaient utilisé un nombre de points de grille supérieur au nombre de fonctions spectrales, ce qui permet de retrouver le principe variationnel qui n'est pas vérifié sinon^{128,129}.

L'étape suivante fut franchie par Corey et Lemoine¹³⁰ qui ont généralisé la méthode pseudo-spectrale aux bases non produit direct. Dans l'article initial, ils partaient d'une base d'harmoniques sphériques et passaient sur une grille à deux dimensions. L'utilisation des harmoniques sphériques permettait de traiter de façon exacte les singularités angulaires qui sont intraitables dans la représentation grille. Cette nouvelle approche se distingue de l'approche initiale¹³¹ parce qu'elle n'utilise plus une transformation unitaire entre les deux représentations. Les représentations ne sont plus alors équivalentes, et c'est la base spectrale qui sert de représentation primitive.

5 Représentation grille

5.1 Principe général

5.1a) Introduction

Une fois que l'on a choisi la base primitive («FBR : Finite Basis Representation») on est en mesure de calculer analytiquement les éléments de matrices faisant intervenir les opérateurs dérivatifs et singuliers de l'Hamiltonien. Mais comment calculer les éléments de matrice faisant intervenir des opérateurs multiplicatifs tels que l'opérateur potentiel?

Dans la plupart des cas, ces intégrales pourraient être calculées analytiquement mais les temps de calculs deviendraient alors rapidement prohibitifs car ces opérateurs ne sont plus du tout diagonaux dans la base primitive. Il existe une autre voie très avantageuse d'un point de vue numérique. Lorsque l'on veut faire agir un opérateur multiplicatif, ou de la même manière calculer les éléments de matrice associés à cet opérateur, on passe momentanément sur la base dite «DVR» («Discrete Variable Representation») ^{119,128,131-134}, dans laquelle, on suppose les opérateurs multiplicatifs diagonaux, puis l'on revient à la base primitive. Nous allons voir que *ce changement de base revient à passer momentanément en représentation «position»*.

5.1b) La transformée de Fourier discrète

Pour comprendre la signification physique de la représentation grille, nous allons commencer par étudier le cas d'une particule dans un espace à une dimension. Si nous exprimons l'Hamiltonien en fonction de la coordonnée position x , on a :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V}(x) \quad (.101)$$

avec

$$x \in]-\infty, +\infty[\quad (.102)$$

On peut développer l'état $|\psi\rangle$ sur les états propres de l'opérateur moment :

$$|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle p_o | \psi \rangle |p_o\rangle dp_o \quad (.103)$$

avec

$$\langle x|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle p_o|\psi\rangle \frac{e^{i\frac{p_o x}{\hbar}}}{\sqrt{2\pi\hbar}} dp_o \quad (.104)$$

De même, on peut développer la fonction d'onde sur les états propres de l'opérateur position :

$$|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle x_o|\psi\rangle |x_o\rangle dx_o \quad (.105)$$

avec

$$\langle x|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle x_o|\psi\rangle \delta(x - x_o) dx_o \quad (.106)$$

Les équations données ici présentent un certain nombre de problèmes, puisque $e^{i\frac{p_o x}{\hbar}}$ et $\delta(x - x_o)$ ne sont pas des fonctions de base acceptables au sens habituel de la mécanique quantique¹¹⁰, les ondes planes n'étant pas de carré sommable et les deltas de Dirac n'étant pas des fonctions mais plutôt des distributions obtenues par passage à la limite d'une série de fonctions. En fait, tous les problèmes proviennent du fait que les variables sont continues.

Néanmoins deux remarques très importantes pour la suite sont à signaler.

- La première base semble plus adaptée pour calculer l'action de l'opérateur énergie cinétique sur la fonction d'onde, puisque cette base rend diagonal cet opérateur. La deuxième base est mieux adaptée pour l'opérateur énergie potentielle pour les mêmes raisons.

- Le passage d'une base à l'autre est toujours possible puisque elles sont liées l'une à l'autre par une transformée de Fourier :

$$\langle x_o|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle p_o|\psi\rangle e^{i\frac{p_o x_o}{\hbar}} dp_o$$

Il faut noter que $\langle x_o|\psi\rangle$ et $\langle p_o|\psi\rangle$ ne sont que deux façons équivalentes de décrire la fonction d'onde dans l'espace des phases¹³⁵. Le passage de l'une à l'autre se fait par un changement de représentation qui n'est autre qu'une transformation unitaire : le passage de la représentation «moment» à la représentation «coordonnée» (voir Chapitre V dans Réf.⁸⁵).

Pour ne pas avoir à utiliser des bases de «fonctions» qui posent problème, non intégrables ou distributions, nous allons être amenés à représenter les sommes continues (intégrales) à l'aide de sommes discrètes, et à utiliser une transformée de Fourier discrète. Pour la représentation moment, il n'y aura aucune approximation puisque nous allons supposer que, pour des raisons physiques, le domaine de définition sera limité ($a \leq x \leq b$) et que la fonction d'onde sera nulle au-delà. En effet, on peut alors développer la fonction d'onde sur la base orthonormale discrète suivante $\langle x|p_m\rangle = \frac{e^{i\frac{p_m x}{\hbar}}}{\sqrt{(b-a)}}$ avec $p_m = \frac{\hbar m\pi}{(b-a)}$:

$$\langle x|\psi\rangle = \sum_{-\infty}^{+\infty} \langle p_m|\psi\rangle \frac{e^{i\frac{p_m x}{\hbar}}}{\sqrt{(b-a)}} \quad (.107)$$

Sachant que l'on ne travaille qu'avec un nombre fini N de fonctions de base, la fonction d'onde va être approchée de la façon suivante :

$$\langle x|\psi \rangle \simeq \sum_{m=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} \langle p_m|\psi \rangle \frac{e^{i\frac{p_m x}{\hbar}}}{\sqrt{(b-a)}} \quad (.108)$$

De la même façon, on peut développer la fonction d'onde sur une base de fonctions propres de l'opérateur position $\langle x|x_m \rangle$:

$$\langle x|\psi \rangle \simeq \sum_{m=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} \langle x_m|\psi \rangle \langle x|x_m \rangle \quad (.109)$$

avec $x_m = a + m\frac{b-a}{N}$.

Ces nouvelles fonctions de base sont obtenues par *une transformée de Fourier discrète*^{135,136} :

$$\langle x_m|\psi \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} \langle p_l|\psi \rangle e^{i\frac{p_l x_m}{\hbar}}$$

Les fonctions $\langle x|x_m \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} \langle x|p_l \rangle e^{i\frac{p_l x_m}{\hbar}}$ ne peuvent pas rendre les opérateurs multiplicatifs rigoureusement diagonaux puisque la somme est discrète.

En fait, les points qui échantillonnent l'espace de définition ainsi que la forme des fonctions $\langle x|x_m \rangle$ sont choisis de telle sorte que l'erreur soit contrôlée et la plus petite possible. Si l'on augmente indéfiniment le nombre de points x_m , les intervalles deviennent si petits que la somme discrète se confond avec une somme continue. On tend bien alors vers une représentation complète pour décrire l'espace des états.

Maintenant, prenons un cas précis pour illustrer notre propos. Nous allons admettre que l'on utilise une base de $N = 9$ fonctions sinus comme base primitive. Il ne s'agit que d'un cas particulier de la base présentée ci-dessus, mais qui présente l'avantage d'utiliser des fonctions réelles. Les fonctions $S_n(x)$ de cette base de sinus définie dans l'intervalle $[0, L]$ s'écrivent sous la forme suivante :

$$S_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (.110)$$

où $x \in [0, L]$.

La théorie de Fourier discrète nous indique que les intégrales suivantes peuvent être approchées par des sommes discrètes ($\Delta x = \frac{L}{N+1}$)¹⁰ :

$$\int_0^{X_{max}} S_n(x) f(x) S_p(x) dx \simeq \sum_{i=1}^N \Delta x S_n(i\Delta x) f(i\Delta x) S_p(i\Delta x) \quad (.111)$$

Ce qui peut se mettre sous la forme :

$$\sum_{i=1}^N \Delta x S_n(i\Delta x) f(i\Delta x) S_p(i\Delta x) = \sum_{i=1}^N \langle S_n | \Lambda_i \rangle \langle \Lambda_i | f | \Lambda_i \rangle \langle \Lambda_i | S_p \rangle \quad (.112)$$

en prenant $\langle \Lambda_i | S_p \rangle = \sqrt{\Delta x} S_p(i\Delta x)$.

Si l'on impose $\langle \Lambda_i | f | \Lambda_j \rangle = \langle \Lambda_i | f | \Lambda_i \rangle \delta_{ij}$, on a

$$\langle S_n | f | S_p \rangle = \sum_{i=1}^N \langle S_n | \Lambda_i \rangle \langle \Lambda_i | f | \Lambda_i \rangle \langle \Lambda_i | S_p \rangle = \sum_{i,j=1}^N \langle S_n | \Lambda_i \rangle \langle \Lambda_i | f | \Lambda_j \rangle \langle \Lambda_j | S_p \rangle \quad (.113)$$

Ces dernières équations montrent bien que nous avons réalisé un changement de base unitaire qui fait passer de la base FBR à une base DVR :

$$\Lambda_i(X) = \langle X | X_i = i * \Delta x \rangle, i = 1, \dots, N$$

et que nous avons supposé que les fonctions DVR diagonalisent l'opérateur multiplicatif $f(x)$.

La matrice de passage dite matrice de collocation est la suivante :

$$U_{in} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{i\pi n}{N+1} \quad (.114)$$

avec

$$\Lambda_i(X) = \sum_{n=1, N} \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{i\pi n}{N+1} S_n(X) \quad (.115)$$

$\Lambda_5(x)$ a la forme suivante :

10. Dans le cas de la transformée de Fourier, cela revient à calculer l'intégrale par la méthode de trapèzes.

p=5

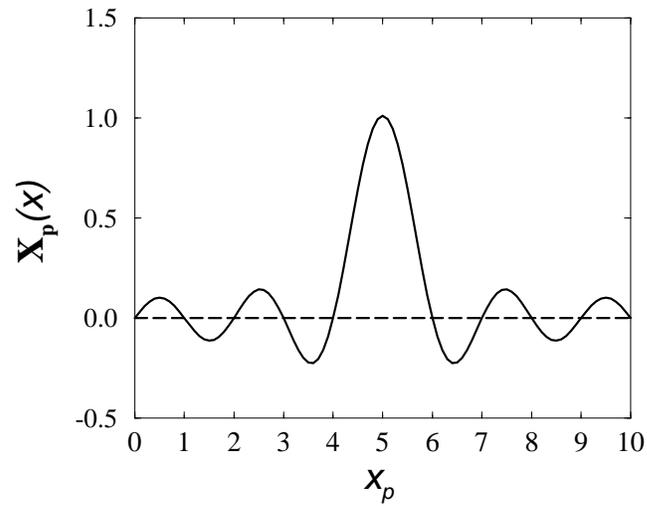


FIG. .11 – *Fonctions de la base DVR*

Il s'agit d'une fonction valant un au point de grille X_5 et zéro aux autres points. Ceci se retrouve facilement en utilisant les relations d'orthogonalité entre les fonctions sinus. *Les fonctions $\Lambda_p(X)$ deviennent de plus en plus localisées lorsqu'on augmente le nombre de points de grille*, et tendent vers des fonctions nulles partout sauf aux points de grille (où elle valent 1). Ce sont donc bien des fonctions qui rendent diagonal tout opérateur multiplicatif. Si l'on prend des petites valeurs de n et p , l'erreur que l'on fait sur le calcul de l'intégrale en discrétisant diminue très rapidement avec l'augmentation du nombre de points de grille.

5.1c) Diagonalisation de l'opérateur position dans la base délocalisée

En général, lorsque les coordonnées ne sont pas cartésiennes, les fonctions qui diagonalisent les opérateurs dérivatifs ne sont pas des ondes planes mais d'autres types de fonctions telles que les polynômes orthogonaux. Comme nous l'avons déjà vu, il est alors utile de travailler dans cette base «primitive» ; d'autre part, on peut être amené à inclure dans l'équation différentielle de définition des termes multiplicatifs singuliers.

Un moyen très naturel d'obtenir une base localisée rendant approximativement les opérateurs multiplicatifs diagonaux est de *diagonaliser directement l'opérateur position dans la base primitive*, puisqu'on cherche justement à passer en représentation position. Dans le cas d'un angle plan, la base primitive associée est la base des polynômes de Legendre puisqu'elle rend diagonal l'opérateur dérivatif associé :

$$-\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} P_\ell(\cos \theta) = \ell(\ell + 1) P_\ell(\cos \theta)$$

$$\int_0^\pi d(\cos \theta) P_\ell(\cos \theta) P_{\ell'}(\cos \theta) = \delta_{\ell\ell'}$$

Ces fonctions sont *délocalisées* sur tout l'intervalle $-1 \leq \cos \theta \leq +1$.

On définit une base localisée $|\theta_\alpha\rangle$ en diagonalisant l'opérateur position dans la base des polynômes. Les valeurs propres sont les points de grilles θ_α . On réalise le changement de base via une matrice de collocation U :

$$\{|P_\ell\rangle\} \rightarrow \{|\theta_\alpha\rangle\}$$

$$|\theta_\alpha\rangle = \sum_\ell U_{\alpha\ell} |P_\ell\rangle$$

$$U_{\alpha\ell} = \sqrt{\omega_\alpha} P_\ell(\cos \theta_\alpha)$$

où $\theta_\alpha, \omega_\alpha$ sont les points de grille et les fonctions poids respectivement. Il n'y a d'approximation que parce que la base de départ est de taille finie. Ce procédé n'est pas réservé aux polynômes orthogonaux mais peut être appliqué à n'importe quelle base orthonormale de fonctions (voir section 7.2 sur la méthode H.E.G.).

5.1d) Cas particulier des polynômes orthogonaux : quadrature de Gauss

En fait, dans le cas particulier des familles de polynômes orthogonaux, le passage sur la base délocalisée définie en 5.1b) permet de calculer, *sans aucune approximation*, toutes les intégrales faisant intervenir l'opérateur position $(\cos \theta)^{135}$:

$$\begin{aligned} & \int_0^\pi d(\cos \theta) P_\ell(\cos \theta) P_{\ell'}(\cos \theta) \cos \theta \\ &= \sum_{\alpha=1}^L \cos \theta_\alpha P_\ell(\cos \theta_\alpha) \omega_\alpha P_{\ell'}(\cos \theta_\alpha) \end{aligned}$$

où $l, l' \leq N$, N (le nombre de fonctions) est fixé.

Le signe \simeq est remplacé par un signe égal.

On peut poser le problème en sens inverse. Peut-on trouver un jeu de points de grilles et de fonctions poids tels que toutes ces intégrales soient calculées de façon exacte par discrétisation? La réponse est oui dans le cas des polynômes orthogonaux, la solution étant la même que celle obtenue en 5.1b)¹³⁵. Ce problème, posé sous cette forme, est en effet, formellement identique à celui du *calcul des intégrales à l'aide de quadratures de Gauss*^{137,138} (Gauss-Legendre dans notre cas particulier). On peut alors tirer profit de la théorie des polynômes orthogonaux pour obtenir, de façon analytique, les points de grille qui sont, en fait, les zéros du polynôme de degré $N+1$, ainsi que les fonctions poids. Ceci nous permet alors d'éviter la diagonalisation.

En fait, une erreur apparaît lorsqu'à la place de la fonction $\cos \theta$, on place un polynôme de degré supérieur, par exemple $(\cos \theta)^2$, comme c'est le cas lorsqu'on veut calculer les éléments de matrice associés au potentiel. En effet, dans un tel cas, le polynôme à l'intérieur de l'intégrale de degré supérieur à $2N+1$. L'erreur est d'autant plus grande que le degré du polynôme est grand.

5.1e) Conclusion

L'utilisation d'une représentation grille permet de calculer les éléments de matrice associés à un opérateur multiplicatif ou l'action de celui-ci sur un vecteur de la base primitive (FBR). Pour cela, on réalise le changement de base unitaire qui fait passer de la base FBR délocalisée à une base localisée DVR, en appliquant la matrice de collocation de changement de base sur le vecteur de départ. On suppose que l'opérateur multiplicatif est diagonal sur cette base, puis l'on revient sur la base de départ en appliquant la matrice transposée. L'erreur que l'on fait est contrôlée par la théorie de Fourier ou celle des quadratures de Gauss¹¹. Il est possible de généraliser ces méthodes à n'importe quelle base de fonctions orthonormales (voir section 7.2 sur la méthode H.E.G.).

11. Il existe aussi d'autres types de quadrature: Gauss-Lobatto, Gauss-Radau... On peut aussi montrer que la transformée de Fourier discrète est en fait équivalente à une quadrature de Gauss dans le cas des polynômes de Chebycheff, pour laquelle il existerait une transformation rapide ($N \log N$) remplaçant la transformation classique par produit de matrice (N^2). Ceci explique l'extraordinaire puissance de la transformée de Fourier^{91,139,140}.

5.2 La méthode pseudo-spectrale

5.2a) Introduction

La méthode pseudo-spectrale n'est qu'une systématisation du schéma de collocation «FBR-DVR»^{109,132,141,142} à des systèmes à plusieurs dimensions et surtout au cas où le nombre de points de grille est supérieur au nombre de fonctions initiales.

Lorsque l'on utilise plus de points de grille que de fonctions de départ, on ne parle plus de bases FBR ou DVR mais plutôt de représentation spectrale et de représentation grille. L'action des opérateurs dérivatifs est évaluée dans la représentation spectrale et l'action des opérateurs multiplicatifs, dans la représentation grille. Par exemple, pour l'action du potentiel, on part d'une fonction développée sur une base à N variables de fonctions spectrales :

$$\Phi(x_a^1 x_b^2 \dots) = \sum_{i_1 i_2 \dots i_N} C_{i_1 i_2 \dots i_N} \varphi_{i_1}^{(1)}(x_a^1) \times \varphi_{i_2}^{(2)}(x_b^2) \times \dots \times \varphi_{i_N}^{(N)}(x_p^N)$$

La transformation base \rightarrow grille se fait par changements successifs en appliquant les matrices de collocation sur les vecteurs de départ :

$$U_{q i_n}^{(n)} \propto \varphi_{i_n}^{(n)}(x_q^n)$$

a- $\{\varphi_{i_1}^{(1)}\} \rightarrow \{x_a^1\}$

$$\Phi_{a i_2 \dots i_N} = \sum_{i_1} U_{a i_1}^{(1)} C_{i_1 i_2 \dots i_N}$$

b- $\{\varphi_{i_2}^{(2)}\} \rightarrow \{x_b^2\}$

$$\Phi_{a b i_3 \dots i_N} = \sum_{i_2} U_{b i_2}^{(2)} \Phi_{a i_2 i_3 \dots i_N}$$

.....

p- $\{\varphi_{i_N}^{(N)}\} \rightarrow \{x_p^N\}$

$$\Phi_{a b \dots p} = \sum_{i_N} U_{p i_N}^{(N)} \Phi_{a b \dots i_N}$$

Les opérations sont particulièrement rapides puisqu'elles sont de type matrice \times vecteur et donc très efficaces. En effet, on fait agir

$$\hat{V} \Phi|_{x_{ab\dots p}} = V(x_a^1 x_b^2 \dots x_p^N) \Phi_{ab\dots p} = \Phi|_{x_{ab\dots p}}^{(V)}$$

Si les matrices sont carrées, c'est à dire que l'on a autant de points de grilles que de fonctions spectrales, le retour dans la représentation spectrale se fait par application des matrices de collocation inverses. Cette opération n'est en fait qu'une transposée puisque la tranformation est

unitaire¹².

$$\Phi_{ab\dots i_N}^{(V)} = \sum_p \mathcal{U}_{i_N p}^{(N)} \Phi_{ab\dots p}^{(V)}$$

où

$$\underline{\underline{\mathcal{U}}} = [U^{(N)}]^{-1}$$

.....

$$\Phi_{i_1 i_2 \dots i_N}^{(V)} = \sum_a \mathcal{U}_{i_1 a}^{(1)} \Phi_{a i_2 \dots i_N}^{(V)}$$

Il faut remarquer que l'on peut utiliser la représentation grille comme représentation primitive, c'est à dire utiliser le schéma de collocation dans le sens inverse de celui que nous avons présenté jusqu'à maintenant. Cette dernière méthode est particulièrement adaptée lorsque l'on veut réaliser une réduction adiabatique¹⁰⁹.

La grille que l'on utilise est donc à plusieurs dimensions. D'autre part on utilise, en général, plus de points de grille que de fonctions spectrales pour calculer toutes les intégrales avec le moins d'erreur possible. Enfin, la méthode pseudo-spectrale a été étendue au cas particulièrement délicat des bases non-produit direct.

5.2b) Augmentation du nombre de points de grille

Pour montrer simplement l'intérêt de dissocier le nombre de points de grille du nombre de fonctions de départ, nous allons nous placer dans le cas particulier des polynômes de Legendre. Si on utilise 10 polynômes de Legendre, de degré de 0 à 9, toutes les intégrales de type :

$$\int_0^\pi d(\cos \theta) f(\cos \theta)$$

où f est un polynôme de degré inférieur ou égal à 19 (2 fois le nombre de points moins 1), et en particulier toutes les intégrales de type :

$$\int_0^\pi d(\cos \theta) P_\ell(\cos \theta) P_{\ell'}(\cos \theta) \cos \theta$$

où ℓ et ℓ' sont inférieurs à 10, sont calculées de façon exacte si l'on utilise la quadrature de Gauss-Legendre à 10 points (10 fonctions localisées). Par contre, si l'on prend un potentiel V quadratique, l'intégrale :

$$\int_0^\pi d(\cos \theta) P_{10}(\cos \theta) P_{10}(\cos \theta) V(\cos \theta)$$

12. En général, les matrices ne sont plus carrées mais rectangulaires. Dans ce cas, on ne calcule pas la matrice inverse directement. On part de la matrice carrée en prenant autant de fonctions spectrales que de points de grille, on la transpose et on élimine les lignes associées aux fonctions spectrales surnuméraires.

ne sera pas calculée de façon exacte avec une quadrature de Gauss-Legendre à 10 points puisque le polynôme, à l'intérieur de l'intégrale, est de degré 20. Le moyen le plus simple pour être sûr de calculer toutes les intégrales de façon exacte est d'utiliser une quadrature à 11 points tout en ne travaillant qu'avec 10 polynômes. Les points sont alors les zéros du 12ème polynôme, et non plus ceux du 11ème polynôme.

D'une façon générale, quelque soit le polynôme pour lequel on cherche à déterminer les éléments de matrice sur la base de N polynômes de Legendre, il existe un schéma de collocation utilisant un nombre de points de grille (N_r correspond à N + degré du polynôme que l'on veut intégrer) suffisant qui permet de calculer toutes les intégrales de façon exacte.

Ce procédé peut être étendu à tout schéma de collocation, en éliminant les erreurs résiduelles dues aux approximations qu'implique la discrétisation des intégrales^{114,128}. La construction de la matrice de collocation est très simple, il suffit d'utiliser celle obtenue à partir de N_r polynômes et de tronquer les lignes ou les colonnes (pour la matrice transposée) correspondant aux polynômes de degré supérieur à N. On obtient *une matrice rectangulaire* et le passage de la représentation spectrale à la représentation grille n'est plus unitaire. En revanche, le passage de la représentation spectrale à la représentation grille, suivi du retour à la représentation spectrale, est toujours unitaire, ce qui fait qu'aucune information n'est perdue par ce processus.

Il faut remarquer que le fait d'utiliser un nombre de points de grille supérieur au nombre de fonctions primitives nous permet de retrouver le principe variationnel qui ne serait plus vérifié sinon.

5.2c) Le cas des représentations non-produit direct

Comme nous l'avons déjà indiqué, le choix des fonctions localisées dépend de la famille de fonctions que l'on utilise (fonctions de Fourier, fonctions de Legendre, de Laguerre, de Hermite...). Un problème supplémentaire se pose lorsque la base primitive n'est pas produit direct comme c'était le cas pour l'ammoniac. En général, le fait que la base n'est pas produit direct est lié au fait qu'il existe des termes singuliers faisant intervenir plusieurs coordonnées en même temps. Pour traiter analytiquement ces singularités, on est amené tout naturellement à utiliser des bases de fonctions couplées.

Un cas particulier bien connu est celui des harmoniques sphériques. Pour l'opérateur suivant

$$\hat{T} \propto -\frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R - \frac{1}{\sin \theta R^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{\sin^2 \theta R^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (.116)$$

la singularité en $\theta = 0$ ou π est traitée analytiquement en utilisant la base d'harmoniques sphériques, qui est un produit d'une fonction de Fourier par une fonction de Legendre :

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \varphi_\ell^m(\cos(\theta)) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi)$$

Le point important est le fait que la base en θ dépend de deux indices, ce qui fait qu'il y a autant de familles de fonctions de Legendre, et donc de schémas de collocation, que de valeurs de m . Il faut donc utiliser, a priori, autant de grilles que de valeurs de m , et donc utiliser une représentation grille qui n'est plus, elle non plus, produit direct. Cependant, utiliser plusieurs grilles pour chaque coordonnée alourdirait considérablement la méthode pseudo-spectrale et augmenterait sensiblement le temps nécessaire pour évaluer les matrices associées aux opérateurs multiplicatifs (ou leur action sur un vecteur dans la base primitive). C'est pourquoi, il faut imposer l'utilisation d'une seule grille par coordonnée.

En effet, on peut se permettre d'utiliser, pour une famille de fonctions, un schéma de collocation qui n'est pas forcément le mieux adapté, mais qui est suffisamment proche pour que l'erreur supplémentaire que l'on introduit puisse être compensée rapidement, en augmentant le nombre de points de grille. Il faut préciser qu'il n'existe pas une grille unique associée à une famille de fonctions qui permette de rendre les opérateurs multiplicatifs diagonaux avec une bonne approximation.

Nous allons illustrer notre propos à l'aide des fonctions de Legendre. Lorsque m augmente, les fonctions de Legendre s'éloignent des bords du domaine de définition, c'est à dire des valeurs $\theta = 0$ ou π et ceci à cause du terme centrifuge $-\frac{1}{\sin^2 \theta R^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$. Les points de grille des fonctions de Legendre, contrairement aux fonctions de Fourier, ne sont pas répartis de façon uniforme. En effet, il est logique que la densité de points de grille près de $\theta = 0$ ou π diminue lorsque m augmente, ce que l'on peut vérifier facilement en calculant explicitement les points, puisque dans ces régions, les termes internes à l'intégrale sont nuls. Supposons maintenant que l'on décide d'utiliser la quadrature pour $m=0$ et de l'appliquer à toutes les familles de fonctions de Legendre. Plus la valeur de m augmentera et moins le schéma sera efficace, mais l'on pourra toujours augmenter le nombre de points de grille pour compenser cette perte d'efficacité. Par contre, il serait très maladroit d'utiliser la quadrature associée à une valeur grande de m et de l'appliquer à des familles de fonctions avec m petit. En effet, il faudrait un très grand nombre de points de grille pour converger les parties des intégrales aux bords du domaine de définition, puisque dans cette quadrature la densité de points à cet endroit peut se révéler extrêmement faible.

D'une façon générale, lorsque l'on est en présence de fonctions dépendant de plusieurs indices, un moyen efficace, pour ne pas faire appel à plusieurs grilles différentes, est d'utiliser la quadrature associée aux nombres quantiques les plus bas, et d'augmenter le nombre de points de grille pour compenser la perte d'efficacité^{114,130,143-145}. Cette méthode se révèle en général très efficace, le nombre de points de grille supplémentaire n'est pas très élevé, et surtout, le temps de calcul pour évaluer les intégrales n'augmente pas par rapport au cas d'une base produit direct. Il faut conserver un plus grand nombre de matrices de collocation, dont la taille est dérisoire par rapport à celle de certains vecteurs que nous serons amenés à utiliser dans un problème à six dimensions comme celui de l'ammoniac.

6 Application au spectre de l'ammoniac à $J = 0$

6.1 Opérateur Hamiltonien

Nous utilisons l'Hamiltonien présenté dans la première partie en imposant $J = 0^{63}$, ce qui donne l'opérateur ci-dessous après le changement de convention de normalisation⁶⁰ suivant $\Psi \rightarrow \varrho^{-\frac{5}{2}}\Psi$,

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & \frac{\hat{L}^2}{2\mu_3 R_3^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_3} \frac{1}{R_3} \frac{\partial^2}{\partial R_3^2} R_3 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} \\
 & - \frac{2\hbar^2}{\mu \varrho^2 \sin 2\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin 2\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\hat{L}_{zPAS}^2 - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - 2i\hbar \hat{L}_{zPAS} \frac{\partial}{\partial \varphi}}{\mu \varrho^2 (1 - \cos 2\theta)} \\
 & + \frac{2(\hat{L}^2 - \hat{L}_{zPAS}^2)}{\mu \varrho^2 (1 + \cos 2\theta)} + \frac{\sin \theta}{\mu \varrho^2 (1 + \cos 2\theta)} (\hat{L}_+^2 + \hat{L}_-^2) + \frac{i\hbar}{2\mu \varrho^2 \cos^2 \theta / 2} \hat{L}_{zPAS} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\
 & + \frac{15\hbar^2}{8\varrho^2 \mu} + \hat{V}(\varrho, \theta, \varphi, R_3, \beta_1, \gamma_1)
 \end{aligned} \tag{.117}$$

$\frac{15\hbar^2}{8\varrho^2 \mu}$ est un terme extrapotential⁶⁰ qui est inclus dans l'opérateur énergie potentielle.

6.2 Représentation spectrale

La représentation spectrale s'écrit comme un produit direct

$$\mathcal{B} \otimes \{|S_n\rangle, n = 1, N_S\}$$

entre une base \mathcal{B} et une base de fonctions sinus pour décrire le mouvement de ϱ dans l'intervalle $[\varrho_{min}, \varrho_{max}]$:

$$S_n(\varrho) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi(\varrho - \varrho_{min})}{L} \tag{.118}$$

où $L = \varrho_{max} - \varrho_{min}$ est la taille de la boîte.

TAB. .2 – Parité de σ , $k + L$ pour chaque représentation irréductible Γ avec $n = 0, 1, 2, \dots$ e signifie pair et o signifie impair

Γ	$ \nu $	Parité de $k + L$
A'_1	$3n$	e
A''_1	$3n$	o
E'	$3n \pm 1$	e
E''	$3n \pm 2$	o

6.3 La base \mathcal{B}

Cette base \mathcal{B} est définie comme un produit non direct d'ondes planes, de fonctions de Jacobi, de fonctions de Bessel et de fonctions de Legendre $|L k_i k l \nu \rangle$:

$$\langle \beta_1, \gamma_1, R_3, \theta, \varphi | L k_i k l \nu \rangle \propto Y_L^k(\beta_1, \gamma_1) R_3^{-1/2} J_{L+1/2}(k_i R_3) e^{i\nu\varphi} \mathcal{P}_l^{(\frac{k+\nu}{2}, 0)}(\cos 2\theta) \quad (.119)$$

Comme nous l'avons déjà vu, cette représentation permet de traiter analytiquement toutes les singularités apparentes, angulaires et radiales.

6.4 La base symétrisée $\mathcal{B}_{sym}^{(\Gamma)}$

Le groupe de permutation-inversion $D_{3h}(M)^2$ de la molécule⁴⁴ nous permet de séparer la base en 4 bases symétrisées correspondant aux différentes représentations irréductibles Γ du groupe de symétrie. Pour construire les fonctions symétrisées $|L k_i k l \nu, \Gamma \rangle$, on utilise les conditions indiquées sur les nombres quantiques données dans le tableau ci-dessus. En outre, k et ν sont de même parité. Il faut noter que lorsque $J = 0$, les représentations A'_2 et A''_2 se confondent avec A'_1 et A''_1 respectivement.

6.5 Représentation grille

La représentation spectrale nous permet d'évaluer facilement l'action de la plupart des opérateurs dans l'énergie cinétique. Pour l'énergie potentielle, on passe sur la représentation grille. La représentation grille correspond aux ensembles de valeurs $\{\Psi_{\alpha q \beta s g p}\}$ prises par la fonction d'onde Ψ sur la grille à 6 dimensions $\{\beta_{1\alpha} \times \gamma_{1q} \times R_{3\beta} \times \theta_s \times \varphi_g \times \varrho_p\}$. Il est plus facile de partir de la base non symétrisée $\mathcal{B} \otimes \{|S_n\rangle, n = 1, N_S\}$. On part donc de la fonction d'onde exprimée de la façon suivante

$$|\Psi_{L k_i k l \nu n}\rangle = \sum_{L k_i k l \nu n} \Psi_{L k_i k l \nu n} |L k_i k l \nu\rangle |S_n\rangle \quad (.120)$$

On veut calculer les coefficients du développement de la fonction d'onde sur la grille $\{\Psi_{\alpha q \beta s g n}\}$. Le passage de la représentation spectrale à la représentation grille se fait en différentes étapes successives. La première étape consiste à passer de la base de sinus $\{|S_n\rangle, n = 1, N_S\}$ à la grille en ϱ : $\{\varrho_p = \varrho_{min} + p\Delta\varrho\}$, grâce aux matrices de collocation¹⁴⁶

$$U_{pn}^{(R)} = \sqrt{\frac{2}{N_R + 1}} \sin \frac{n\pi p}{N_R + 1} \quad (.121)$$

Il faut rappeler que le nombre de points de grille N_R est plus grand que le nombre de fonctions sinus N_S . Cette matrice nous permet de définir la représentation intermédiaire $\{\Psi_{L k_i k l \nu p}\}$, à l'aide de la transformation suivante :

$$\Psi_{L k_i k l \nu p} = \sum_n U_{pn}^{(R)} \Psi_{L k_i k l \nu n} \quad (.122)$$

La transformation inverse est effectuée à l'aide des matrices transposées

$$\Psi_{L k_i k l \nu n} = \sum_p \left(U_{np}^{(R)}\right)^+ \Psi_{L k_i k l \nu p} \quad (.123)$$

Il faut ensuite traiter les autres coordonnées. La méthode utilisée n'est qu'une généralisation à un problème à 5 dimensions de la méthode pseudo-spectrale en base non produit direct définie par Corey et Lemoine¹³⁰ pour les harmoniques sphériques, par Leforestier pour les fonctions de Wigner¹¹⁴, par Lemoine pour les fonctions de Bessel¹⁴⁴ et par Alacid et Leforestier¹⁰⁷ pour les harmoniques hypersphériques. Si on part du développement suivant :

$$|\Psi_{L k_i k l \nu}\rangle = \sum_{L k_i k l \nu} \Psi_{L k_i k l \nu} |L k_i k l \nu\rangle \quad (.124)$$

la méthode commence par une transformée de Bessel en base non produit direct⁸⁹

$$\Psi_{L \beta k l \nu} = \sum_{k_i} R_{\beta i}^L \Psi_{L k_i k l \nu} \quad (.125)$$

où $R_{\beta k_i}^L$ est la matrice (voir Sec. 3 dans la Ref.⁸⁹)

$$R_{\beta k_i}^L = \frac{2}{N\pi} \frac{J_{L+\frac{1}{2}}\left(\frac{z_i L \beta}{N}\right)}{|J_{L+\frac{3}{2}}(\beta\pi) J_{L+\frac{3}{2}}(z_i L)|} \quad (.126)$$

Il faut noter que $R_3 \in [0, R_{max}]$, que z_{iL} est le i^{me} zéro de $J_{L+\frac{1}{2}}$, que $k_i(L) = \frac{z_{iL}}{R_{max}}$, et que N est le nombre de points de grille. Dans la transformée de Bessel non produit direct, les points de grille sont identiques à ceux d'une transformée de sinus pour le cas des fonctions de Bessel demi-entières.

Quand $L \neq 0$, il y a toujours plus de points de grille que de fonctions de Bessel selon la relation donnée de la Sec. 3 dans la Ref.⁸⁹. L'étape suivante est une transformée de Jacobi en base non produit direct¹⁰⁷ :

$$\Psi_{L\beta k s \nu} = \sum_l A_{sl}^{(k,\nu)} \Psi_{L\beta k l \nu} \quad (.127)$$

où $A_{sl}^{(k,\nu)}$ est la matrice

$$A_{sl}^{(k,\nu)} = Fact(l, k, \nu) \mathcal{P}_l^{(\frac{|k+\nu|}{2}, 0)}(\cos(2\theta_s)) \sqrt{\omega_s} \quad (.128)$$

et où $\cos 2\theta_s$ et ω_s sont respectivement les abscisses et les poids d'une quadrature de Gauss-Legendre à N_θ points et où $Fact(l, k, \nu)$ est la constante de normalisation des fonctions de Jacobi. Il faut utiliser une transformée de Legendre en base non produit direct¹³⁰ :

$$\Psi_{\alpha\beta k s \nu} = \sum_L B_{\alpha L}^k \Psi_{L\beta k s \nu} \quad (.129)$$

où $B_{\alpha L}^k$ est la matrice :

$$B_{\alpha L}^k = \varphi_L^\Omega(\cos\beta_{1\alpha}) \sqrt{\omega_\alpha} \quad (.130)$$

et où φ_L^Ω est une fonction de Legendre normalisée et où $\cos\beta_{1\alpha}$ et ω_α sont respectivement les abscisses et poids d'une quadrature de Gauss-Legendre à N_{β_1} points. On termine par une double transformée de Fourier inverse sur γ_1 et φ :

$$\{\psi_{\alpha\beta q s g}\} = \mathcal{F}_{\varphi\gamma_1}^{-1} \{\psi_{\alpha\beta k s \nu}\}. \quad (.131)$$

La transformée inverse (grille \rightarrow spectrale) est effectuée à l'aide de la double transformée de Fourier :

$$\{\psi_{\alpha\beta k s \nu}\} = \mathcal{F}_{\varphi\gamma_1} \{\psi_{\alpha\beta q s g}\}, \quad (.132)$$

suivie de la transformée de Legendre inverse :

$$\Psi_{L\beta k s \nu} = \sum_\alpha (B_{\alpha L}^k)^\dagger \Psi_{\alpha\beta k s \nu} \quad (.133)$$

et enfin de la transformée de Jacobi inverse :

$$\Psi_{L\beta k l \nu} = \sum_s (A_{sl}^{(k,\nu)})^\dagger \Psi_{L\beta k s \nu} \quad (.134)$$

et la transformée de Bessel inverse :

$$\Psi_{Lk_i k l \nu} = \sum_\beta (R_{\beta i}^L)^\dagger \Psi_{L\beta k l \nu} \quad (.135)$$

Nous avons tenu compte de la symétrie pour réduire la taille de la grille par un facteur 2 pour β_1 (toutes les fonctions sont symétriques ou antisymétriques par rapport à l'inversion de la molécule lorsque $J = 0$ ⁶³) et par un facteur 3 pour ν ¹⁴⁷.

7 Représentations physiques : base contractée et espace de Krylov

7.1 Introduction

Jusqu'à présent, nous avons défini une représentation spectrale qui permet de pré-diagonaliser en grande partie l'opérateur énergie cinétique, et une représentation grille qui rend l'opérateur potentiel diagonal. La question qui se pose maintenant est de savoir si ces représentations sont adaptées au problème physique qui nous occupe, à savoir l'étude du spectre de l'ammoniac.

Pour savoir si une représentation est adaptée à un problème physique, il faut regarder la forme de la matrice Hamiltonienne dans la base associée. Si les termes hors diagonaux de la matrice tendent rapidement vers zéro lorsque l'on s'éloigne de la diagonale, alors la représentation est bien adaptée au problème et peu de fonctions de base seront nécessaire pour converger les premiers états. Si au contraire la matrice est pleine et les termes hors diagonaux les plus extérieurs sont grands, la représentation n'est pas du tout adaptée. En fait, la matrice de NH_3 est pleine dans la représentation spectrale comme dans la représentation grille et il n'y a aucune raison pour que les termes hors diagonaux tendent rapidement vers 0 lorsque l'on s'éloigne de la diagonale.

Il nous faut donc définir *une nouvelle représentation plus adaptée au problème physique*, ce qui va se dérouler en deux étapes successives : la définition d'une base contractée puis celle d'une base de Lanczos.

7.2 Représentation contractée et méthode H.E.G.

Il existe de nombreuses méthodes de contraction qui varient selon les systèmes physiques et les objectifs que l'on s'est fixés. C'est pourquoi, nous présenterons ici uniquement la méthode utilisée pour l'ammoniac.

Pour réduire le nombre de fonctions à utiliser dans l'algorithme de Lanczos, nous allons contracter la base de fonctions sinus, de fonctions de Jacobi et de fonctions de Bessel. En outre, pour les fonctions sinus, nous allons aussi utiliser la méthode H.E.G. (du nom de ses auteurs :

Harris, Engerholm et Gwinn^{108,148,149}) pour sélectionner une grille optimale. La méthode se présente comme suit.

Nous allons commencer par la coordonnée hypersphérique radiale ϱ . Nous partons de la base de fonctions sinus non contractées : $\{|S_n\rangle, n = 1, N_S\}$. La transformation vers la base de fonctions grilles $\{\varrho_p = \varrho_{min} + p\Delta\varrho\}$ est accomplie à l'aide de la matrice de collocation présentée plus haut. Le nombre de points de grille N_R est plus grand que le nombre de fonctions sinus, par exemple $N_R = N_S + 3$. Une coupe à une dimension du potentiel le long de ϱ est définie de la façon suivante : le potentiel est évalué pour N_R valeurs de ϱ en faisant varier les autres coordonnées jusqu'à ce que le minimum soit atteint pour chaque valeur de ϱ . On obtient un potentiel à une dimension $V_{eff}(\varrho) = \text{Min}_{\beta_1, \gamma_1, R_3, \varphi, \theta}(V(\varrho, \beta_1, \gamma_1, R_3, \varphi, \theta))$. Avec ce potentiel, on définit un opérateur Hamiltonien à une dimension :

$$H_{eff}(\varrho) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} + V_{eff}(\varrho) \quad (.136)$$

que l'on diagonalise dans la base de fonctions sinus. Les vecteurs propres d'énergies très élevées sont éliminés ce qui nous permet de *travailler dans une base de fonctions contractées de dimension réduite* $\{|S_{nc}\rangle, nc = 1, N_{Sc}\}$ avec $N_{Sc} < N_S$. On passe de la base contractée à la base non contractée à l'aide de la matrice des vecteurs propres. Travailler dans cette base permet de diminuer considérablement la valeur des éléments de la matrice hamiltonienne non diagonaux et d'accélérer l'algorithme de Lanczos. En outre, *on calcule la matrice de l'opérateur position $\hat{\varrho}$ dans la base de fonctions contractées et on diagonalise cette matrice*. Les valeurs propres obtenues sont les nouveaux points de grille à utiliser avec les bases contractées.

La seconde étape concerne R_3 . On définit un potentiel à une dimension de la même façon en minimisant par rapport aux autres coordonnées $V_{eff}(R_3)$. Comme expliqué dans l'article⁶³, ce potentiel nous donne le chemin réactionnel de la réaction d'inversion. On forme l'Hamiltonien à une dimension :

$$H_{eff}(R_3) = \frac{\hat{L}^2}{2\mu_3 R_3^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_3} \frac{1}{R_3} \frac{\partial^2}{\partial R_3^2} R_3 + V_{eff}(R_3) \quad (.137)$$

que l'on diagonalise dans la base des fonctions de Bessel, pour chaque valeur de L. Comme au-dessus, on élimine les vecteurs propres d'énergies très élevées et on travaille maintenant dans une base contractée de dimension réduite $\{|J_{ic}^L\rangle\}$. On ne définit pas de nouvelle grille avec la méthode H.E.G. pour ne pas alourdir la méthode pseudo-spectrale car les nouveaux points de grille dépendraient de L.

On réalise la même opération en contractant les fonctions de Jacobi, en définissant le potentiel $V_{eff}(\theta)$, en minimisant par rapport aux autres coordonnées et en diagonalisant

$$H_{eff}(\theta) = \frac{\hbar^2}{\mu \varrho_{eq}^2} \left(-\frac{2}{\sin 2\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin 2\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{(k + \nu)^2}{(1 - \cos 2\theta)} \right) + V_{eff}(\theta) \quad (.138)$$

dans la base des fonctions de Jacobi, pour chaque valeur de $k + \nu$ (ϱ_{eq} est la valeur de ϱ à l'équilibre). On travaille avec la base de fonctions contractées $\{|P_{ic}^{k+\nu}\rangle\}$.

On tient compte de la symétrie pour réduire la taille de la base contractée \mathcal{B}_c , on travaille finalement dans la base $\{|S_{nc}\rangle\} \otimes \mathcal{B}_{c\text{sym}}^{(\Gamma)}$ avec les conditions sur les nombres quantiques données à la section 6.4.

7.3 Méthode de Lanczos

7.3a) Introduction

Lorsque la base moléculaire finale n'est pas trop grande, et conduit à une matrice hamiltonienne que l'on peut garder en mémoire centrale, le calcul des valeurs et vecteurs propres se réduit généralement à un simple appel d'un sous-programme d'une librairie scientifique. Il en existe un grand choix, qui permet, par exemple, de ne calculer que les plus basses valeurs propres, ou celles situées dans une fenêtre d'énergie donnée. Malheureusement, la plupart des systèmes considérés correspondent à des bases moléculaires ne répondant pas à ce critère de taille limite. Dans de tels cas, il est nécessaire de recourir à des méthodes itératives qui ne fournissent qu'une petite fraction d'un spectre très riche en niveaux d'énergie. Leur principe consiste à construire *un sous-espace de dimension réduite* qui, par diagonalisation, fournira les niveaux d'intérêt (dans notre cas le bas du spectre). Nous ne présenterons ici que la méthode de Lanczos.

7.3b) Schéma général

L'algorithme de Lanczos possède trois caractéristiques essentielles :

- la première et la plus importante provient du fait qu'*il converge très rapidement les régions les moins denses du spectre*, c'est à dire le bas et le haut du spectre. En effet, la convergence de l'algorithme est en $|\frac{E_{i+1}-E_i}{E_{max}-E_{min}}|$ où E_i est l'énergie du ième état et E_{max} et E_{min} les valeurs extrêmes du spectre¹²⁶ ;

- *il génère progressivement l'espace de Krylov formé par tous les états propres de H qui se projettent sur le vecteur initial que l'on a choisi* ;

- enfin, il fournit une base de cet espace qui rend *tridiagonale* la matrice hamiltonienne.

En effet, le principe de l'algorithme de Lanczos^{123-127,150} consiste à construire itérativement une nouvelle base $\{|u_n\rangle, n = 0, \dots, N\}$ d'après le schéma récursif suivant :

$$\beta_{n+1}|u_{n+1}\rangle = \{\hat{H} - \alpha_n\}|u_n\rangle - \beta_n|u_{n-1}\rangle \quad (.139)$$

$$\begin{cases} \alpha_n & = \langle u_n | \hat{H} | u_n \rangle \\ \beta_{n+1} & = \langle u_{n+1} | \hat{H} | u_n \rangle \end{cases} \quad (.140)$$

Dans la nouvelle base $\{|u_n\rangle\}$ orthogonale, le Hamiltonien adopte une représentation matricielle

tridiagonale \mathbf{T} :

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \alpha_0 & \beta_1 & & & \\ \beta_1 & \alpha_1 & \beta_2 & & 0 \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ 0 & & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}$$

On peut remarquer que cet algorithme est bien un schéma direct puisque *seule l'action de l'Hamiltonien \hat{H} sur un vecteur est nécessaire* pour construire le nouveau vecteur $|u_{n+1}\rangle$. La méthode de Lanczos revient donc à effectuer un changement de base : base initiale \rightarrow base de Lanczos.

Elle présente au moins trois avantages.

Tout d'abord, cette matrice tridiagonale est bien plus facile à diagonaliser et à conserver en mémoire que la matrice hamiltonienne initiale.

D'autre part, l'espace engendré par les vecteurs $(|u_n\rangle, n = 0, \dots, M - 1)$ est égal à l'espace de Krylov engendré par les puissances successives de l'Hamiltonien appliqué au vecteur initial $(|u_0\rangle, H|u_0\rangle, H^2|u_0\rangle, \dots, H^{M-1}|u_0\rangle)$ qui est aussi l'espace engendré par les états propres de H se projetant sur le vecteur initial. Le point essentiel à retenir, à ce niveau, est le fait que l'on ne peut converger que les états propres qui ne sont pas orthogonaux au vecteur initial. Cette propriété peut être exploitée pour travailler sélectivement dans chaque représentation irréductible donnée en choisissant un vecteur initial de symétrie définie.

Enfin et surtout, comme indiqué ci-dessus, l'algorithme de Lanczos converge très rapidement le bas du spectre. Il est donc possible d'obtenir une énergie considérée comme exacte, dans ce domaine, en effectuant *un nombre d'itérations très petit par rapport à la dimension de la base initiale*. La convergence devient alors de moins en moins rapide lorsque l'on s'enfonce dans le haut du spectre.

Dans les résultats présentés dans cette thèse, seules les énergies et les projections du vecteur $|u_0\rangle$ sur les états propres sont obtenues à l'aide de l'algorithme de Lanczos. En effet, seuls trois vecteurs sont gardés en mémoire, c'est à dire les vecteurs $|u_{n-1}\rangle$, $|u_n\rangle$ et $|u_{n+1}\rangle$ au cours de la n^{ime} itération, ainsi que les coefficients de la matrice tridiagonale. Par conséquent, cette méthode ne nécessite pas une grande place mémoire. Pour obtenir les vecteurs propres, il faudrait conserver tous les vecteurs de Lanczos ou les recalculer¹³.

13. En fait, ce n'est pas aussi simple car la précision finie des ordinateurs induit une perte d'orthogonalité dans la nouvelle base^{151,152} (après un grand nombre d'itérations les premiers vecteurs de Lanczos ne sont plus orthogonaux aux derniers). C'est pourquoi, pour obtenir les vecteurs propres excités, il faut utiliser une «diagonalisation filtrée» en appliquant Lanczos sur un opérateur qui commute avec H mais qui accélère la convergence de l'algorithme^{153,154}.

7.3c) Application à l'ammoniac

La méthode «Split Hamiltonian Formulation» consiste à appliquer de façon répétitive l'Hamiltonien sur la fonction d'onde exprimée dans la base $\{|S_{nc}\rangle\} \otimes \mathcal{B}_{csym}^{(\Gamma)}$, dans le but de propager l'algorithme de Lanczos. Le choix de la base contractée et symétrisée provient du fait que cette base est la plus compacte pour exprimer les vecteurs de Lanczos $\{|u_n\rangle\}$. Pour implémenter l'algorithme de Lanczos, l'Hamiltonien \mathbf{H} a été scindé en quatre termes seulement, à savoir

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_{R_3\varrho} + \mathbf{T}_\theta + \mathbf{T}_{\varphi\gamma_1\beta_1} + \mathbf{V} \quad (.141)$$

Chaque terme est traité de la façon suivante :

1. l'énergie cinétique radiale $\mathbf{T}_{R_3\varrho}$.

Ce terme, $\mathbf{T}_{R_3\varrho} = \frac{\hat{L}^2}{2\mu_3 R_3^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_3} \frac{1}{R_3} \frac{\partial^2}{\partial R_3^2} R_3 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2}$, est diagonal dans la représentation spectrale non-contractée, puisqu'on a en effet :

$$\mathbf{T}_{R_3\varrho} |\Psi_{L k_i k l \nu n}\rangle = \left(\frac{(n\pi\hbar)^2}{2\mu} + \frac{(\hbar k_i^L)^2}{2\mu_3} \right) |\Psi_{L k_i k l \nu n}\rangle \quad (.142)$$

2. Premier terme angulaire \mathbf{T}_θ .

Ce terme, $\mathbf{T}_\theta = -\frac{2\hbar^2}{\mu\varrho^2 \sin 2\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin 2\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\hat{L}_z^2 P_{AS} - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - 2i\hbar \hat{L}_z P_{AS} \frac{\partial}{\partial \varphi}}{\mu\varrho^2 (1 - \cos 2\theta)}$ est diagonal dans la représentation mixte (grille et spectrale) suivante $|\Psi_{L k_i k l \nu p}\rangle$. En effet :

$$\mathbf{T}_\theta |\Psi_{L k_i k l \nu p}\rangle = \frac{\hbar^2 8}{\varrho_p^2} \left(l + \frac{|k + \nu|}{4} \right) \left(l + \frac{|k + \nu|}{4} + \frac{1}{2} \right) |\Psi_{L k_i k l \nu p}\rangle \quad (.143)$$

3. Second terme angulaire $\mathbf{T}_{\varphi\gamma_1\beta_1}$.

Ce terme, $\mathbf{T}_{\varphi\gamma_1\beta_1} = +\frac{2(\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 P_{AS})}{\mu\varrho^2 (1 + \cos 2\theta)} + \frac{\sin \theta}{\mu\varrho^2 (1 + \cos 2\theta)} (\hat{L}_+^2 + \hat{L}_-^2) + \frac{i\hbar}{2\mu\varrho^2 \cos^2 \theta/2} \hat{L}_z P_{AS} \frac{\partial}{\partial \varphi}$, est tridiagonal dans la représentation mixte suivante $|\Psi_{L s k \beta \nu p}\rangle$, ce qui donne :

$$\begin{aligned} & \mathbf{T}_{\varphi\gamma_1\beta_1} |\Psi_{L s k \beta \nu p}\rangle = \\ & + \left(\frac{2(\hbar^2 L(L+1) - (\hbar k)^2)}{\mu\varrho_p^2 (1 + \cos 2\theta_s)} - \frac{\hbar^2 \nu k}{2\mu\varrho_p^2 \cos^2 \theta_s/2} \hat{L}_z P_{AS} \right) |\Psi_{L s k \beta \nu p}\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\sin \theta_s \hbar^2}{\mu \varrho_p^2 (1 + \cos 2\theta_s)} C_{Lk}^- C_{Lk-1}^- |\Psi_{Lsk-2\beta\nu p}\rangle \\
& + \frac{\sin \theta_s \hbar^2}{\mu \varrho_p^2 (1 + \cos 2\theta_s)} C_{Lk}^+ C_{Lk+1}^+ |\Psi_{Lsk+2\beta\nu p}\rangle
\end{aligned}$$

4. L'énergie potentielle V.

Ce dernier terme est diagonal dans la représentation grille à six dimensions $\{\beta_{1\alpha} \times \gamma_{1q} \times R_{3\beta} \times \theta_s \times \varphi_g \times \varrho_p\}$

$$\{\Psi_{Lk_i c k l_c \nu n_c}^\Gamma\} \rightarrow \{\Psi_{\alpha q \beta s g p}^\Gamma\} \quad (.144)$$

Lorsque chaque terme a été appliqué dans sa propre représentation, le résultat est exprimé dans la base contractée $\mathcal{B}_{csym} \otimes \{|S_{nc}\rangle\}$ dans laquelle les vecteurs de Lanczos sont exprimés.

Conclusion sur la méthode numérique

La méthode «Split Hamiltonian Pseudo-spectral Approach» présente différents avantages :

1) L'utilisation simultanée de méthodes de contraction et de l'algorithme de Lanczos permet de travailler dans un sous-espace de taille réduite par rapport à l'espace initial, contenant toute la physique du problème.

2) L'encombrement mémoire est évité. En effet, seuls trois vecteurs dans la base contractée ainsi que les valeurs du potentiel sur la grille sont conservés. A la fin, la matrice hamiltonienne est de taille réduite et tridiagonale.

3) Les opérations que l'on effectue pour construire la matrice hamiltonienne sont relativement simples et rapides puisqu'elles consistent à faire agir des opérateurs diagonaux sur des vecteurs, et à multiplier des vecteurs par des matrices de taille réduite.

8 Résultats numériques

Le potentiel que nous avons utilisé est celui publié par Martin, Lee et Taylor¹⁴. Il s'écrit sous la forme d'un développement de Taylor à l'ordre quatre par rapport à la géométrie d'équilibre (C_{3v}), et il est exprimé en fonction des coordonnées internes de valence. Ce potentiel a été obtenu par des calculs *ab initio* de très haut niveau (CCSD(T)/ccVTZP). Pour connaître la valeur du potentiel en un point, exprimé en fonctions de nos coordonnées, il suffit d'établir le lien entre nos coordonnées et celles de valence. Ceci n'est pas très difficile puisque les coordonnées hypersphériques sont définies à partir des coordonnées de Jacobi et que le lien entre les coordonnées de valence et celles de Jacobi s'obtient par un simple changement de base. Les résultats de nos calculs, obtenus après 700 itérations de l'algorithme de Lanczos, sont présentés dans les tableaux .3, .4, .5 et .6. Nous les avons comparés avec ceux obtenus par Handy *et al.*⁵³ à partir de la même surface, mais avec un système de coordonnées, un Hamiltonien et une approche numérique radicalement différents (l'Hamiltonien contient plus de 200 termes). Nous avons aussi comparé les résultats de nos calculs avec ceux prédits par Martin, Lee et Taylor à partir de leur surface de potentiel et en utilisant une approche perturbative, couplée à des corrections tenant compte des résonances de Fermi (colonne "PT" dans le tableau .3). Dans les tableaux qui suivent (.4 et .5), nous avons comparé nos résultats aux valeurs expérimentales.

La base que nous avons utilisée possède les caractéristiques suivantes :

- 10 fonctions contractées de ϱ ($\langle \varrho | S_{nc} \rangle$) combinées à dix points de grille obtenus par la méthode H.E.G. Pour réaliser la contraction, nous sommes partis de 40 fonctions sinus associées à 60 points de grille. Le nombre de points de grille est choisi de sorte que toutes les intégrales soient parfaitement convergées. Ce nombre ainsi que le nombre de fonctions sinus n'interviennent pas dans le calcul final.

- 25 points de grille pour R_3 . Pour les fonctions de Bessel, lorsque $L \neq 0$, il y a toujours plus de points de grille que de fonctions initiales (voir la relation donnée dans la section 3 de la Ref.⁸⁹). Ceci revient à dire que le nombre de fonctions de Bessel dépend de L (il ne vaut 25 que dans le cas $L = 0$). Le nombre de fonctions contractées dépend aussi de L suivant la même relation, et ce nombre vaut 15 pour $L = 0$.

- 20 fonctions de Jacobi pour chaque valeur de $\nu + k$ combinée à 23 points de grille et 10 fonctions contractées.

- 6 ondes planes pour γ_1 et φ . Nous avons remarqué que pour ces angles, il était possible de prendre autant de points de grille que de fonctions de départ puisque le potentiel dépend très peu de ces angles.

En outre, dans l'algorithme de Lanczos, les vecteurs sont exprimés dans une base symétrisée et contractée de 604.800 fonctions et nos calculs prennent 14645 secondes (environ 4 heures CPU) en temps machine pour chaque représentation irréductible sur un IBM RISC 6000-397.

Un tel schéma génère une grille de taille très importante. La grande majorité de ces points de grille correspond à des géométries d'énergie potentielle très élevée. En ces points, la fonction d'onde peut être négligée pour les états localisés dans le fond du puits de vibration. Nous avons donc négligé l'amplitude de la fonction d'onde sur tous les points dont l'énergie potentielle se situait au dessus d'un seuil $V_{seuil} = 30000 \text{ cm}^{-1}$. Ceci permet d'avoir à stocker les valeurs du potentiel seulement sur un nombre très restreint de points.

Les résultats présentés dans le tableau .3 sont associés au calcul perturbatif de Martin, Lee et Taylor qui inclut les corrections provenant des résonances de Fermi entre ν_1 et $2\nu_4$ d'une part, et ν_3 et $2\nu_4$ d'autre part. Les constantes spectroscopiques associées aux résonances de Fermi calculées par Martin, Lee et Taylor valent $K_{144} = -73.01 \text{ cm}^{-1}$ et $K_{344} = 63.88 \text{ cm}^{-1}$. Le calcul perturbatif ne peut pas tenir compte de l'effet tunnel, c'est pourquoi il ne présente qu'un niveau pour chaque état. Comme nous pouvons le constater, nos résultats sont très proches de ceux obtenus par Handy *et al.*, et ceci même pour la valeur absolue de l'énergie.

Pour être certain que nos résultats sont bien convergés, nous avons augmenté la taille de la base et étudié la variation d'énergie. La nouvelle base que nous avons utilisée est la suivante :

- 15 fonctions contractées de ϱ ($\langle \varrho | S_{nc} \rangle$) combinées à 15 points de grille obtenus par la méthode H.E.G.

- 35 points de grille pour R_3 . Le nombre de fonctions contractées vaut 21 pour $L = 0$.

- 25 fonctions de Jacobi pour chaque valeur de $\nu + k$ combinées à 28 points de grille et 14 fonctions contractées.

- 8 ondes planes pour γ_1 et φ .

Dans l'algorithme de Lanczos, les vecteurs sont exprimés dans une base symétrisée et contractée de 3.494.400 fonctions (1100 itérations de l'algorithme de Lanczos). Le tableau .6 présente la variation de l'énergie en fonction de l'augmentation de la base pour les fonctions (A'_1).

TAB. .3 – Premiers niveaux de NH_3 (cm^{-1}) obtenues à partir du potentiel MLT^{14}

	Ce travail	Ref. ⁵³	PT	Expt. ¹⁹
Point zéro	7460.93	7461.53		
Point zéro	0.00	0.00		0.00
	0.21	0.22		0.79
$\nu_2(A'_1)$	1018.28	1018.33	1037.3	932.43
$\nu_2(A''_1)$	1030.30	1030.58		968.12
$\nu_4(E')$	1639.52	1639.71	1637.3	1626.30
$\nu_4(E'')$	1639.85	1640.01		1627.30
$\nu_1(A'_1)$	3369.83	3369.88	3335.7	3336.11
$\nu_1(A''_1)$	3370.44	3370.61		3337.10
$\nu_3(E')$	3474.87	3475.09	3425.0	3443.63
$\nu_3(E'')$	3474.92	3475.14		3444.00

TAB. .4 – Niveaux A'_1 et A''_1 de NH_3 (cm^{-1}) obtenus à partir du potentiel MLT^{14} . Déd. signifie dédoublement calculé.

	Ce travail (A'_1)	Expt. ¹⁹	Ce travail (A''_1)	Expt. ¹⁹	Déd.	Expt.
ν_2	1018.28	932.43	1030.30	968.12	12.02	35.69
$2\nu_2$	1805.35	1597.47	1975.53	1882.18	170.18	284.7
$3\nu_2$	2500.50	2384.17	2957.82	2895.61	457.32	511.4
$2\nu_4(l = 0)$	3244.66	3216.10	3246.18	3217.78	1.52	1.68
ν_1	3369.83	3336.11	3370.44	3337.10	0.61	0.99
$4\nu_2$	3504.05	3448	4078.59	4045	574.54	597
$\nu_2 + 2\nu_4(l = 0)$	4245.89	4115.62	4264.26	4173.25	18.37	57.63
$\nu_1 + \nu_2$	4405.21	4294.51	4415.01	4320.03	9.8	25.52
$\nu_3(l = 1) + \nu_4(l = 1)$	5110.24	5052.61 ^(a)	5111.59	5053.18 ^(a)	1.35	0.57

(a) Ref.¹⁵

TAB. .5 – Niveaux E' et E'' de NH_3 (cm^{-1}) obtenus à partir du potentiel MLT^{14} . Déd. signifie dédoublement calculé.

	Ce travail (E')	Expt. ¹⁹	Ce travail (E'')	Expt. ¹⁹	Déd.	Expt.
$\nu_4(l = 1)$	1639.52	1626.30	1639.85	1627.30	0.33	1.00
$\nu_2 + \nu_4(l = 1)$	2645.68	2540.43	2661.82	2586.02	16.14	45.59
$2\nu_4(l = 2)$	3268.58	3240.44	3269.10	3241.62	0.52	1.18
$2\nu_2 + \nu_4(l = 1)$	3407.07	(–)	3604.87	(–)	197.8	(–)
$\nu_3(l = 1)$	3474.87	3443.63	3474.92	3444.00	0.05	0.37
$3\nu_2 + \nu_4(l = 1)$	4122.69	(–)	4591.83	(–)	469.14	(–)
$\nu_2 + 2\nu_4(l = 2)$	4264.02	(–)	4277.74	(–)	13.72	(–)
$\nu_2 + \nu_3(l = 1)$	4520.26	4416.19	4525.23	4435.40	4.97	18.49
$3\nu_4(l = 1)$	4838.61	(–)	4839.59	(–)	0.98	(–)
$\nu_1 + \nu_4(l = 1)$	5003.35	4955.94	5004.1	4956.80	0.75	0.86

TAB. .6 – Variation de l'énergie (cm^{-1}) lorsque l'on augmente la taille de la base de $N_1 = 604.800$ fonctions à $N_2 = 3.494.400$ fonctions.

(A'_1)	N_1	N_2	Variation de l'énergie
Point zéro	7460.93	7460.87	-0.06
ν_2	1018.28	1018.23	-0.05
$2\nu_2$	1805.35	1805.32	-0.03
$3\nu_2$	2500.50	2500.41	-0.09
$2\nu_4(l = 0)$	3244.66	3244.50	-0.16
ν_1	3369.83	3369.74	-0.09
$4\nu_2$	3504.05	3503.95	-0.1
$\nu_2 + 2\nu_4(l = 0)$	4245.89	4245.57	-0.32
$\nu_1 + \nu_2$	4405.21	4405.10	-0.11
$\nu_3(l = 1) + \nu_4(l = 1)$	5110.24	5109.58	-0.66

Quatrième partie

Conclusion et Perspectives

Nous avons présenté *un formalisme général qui fournit toute une gamme d'Hamiltoniens moléculaires sans avoir recours au calcul différentiel, et ceci quelque soit le nombre d'atomes*. Ces Hamiltoniens sont écrits en fonction de *moments cinétiques* et se présentent sous une forme *très compacte*. Cependant, il faut noter qu'il est toujours possible de développer les moments cinétiques. Dans ce dernier cas, l'utilisation du formalisme vectoriel n'intervient que pour générer l'opérateur énergie cinétique sans passer par le calcul différentiel. Il est alors possible de comprendre l'origine de chaque terme, et de procéder à un regroupement de certains d'entre eux afin de traiter les singularités apparentes ou d'assurer la symétrie et l'hermiticité.

Ce formalisme a été associé à *la méthode numérique «Split Hamiltonian Pseudo-Spectral Approach»*. Celle-ci consiste essentiellement en *une approche pseudo-spectrale non produit directe, couplée à des méthodes de contraction ainsi qu'à l'algorithme de Lanczos*.

Une conclusion importante de ce travail repose sur le fait que *notre approche méthodologique est parfaitement adaptée à la stratégie numérique* qui combine l'algorithme de Lanczos à la méthode pseudo-spectrale. En effet, *le nombre de termes est très petit*, chaque terme intervenant dans l'Hamiltonien est *hermitique et totalement symétrique*, et enfin *toutes les singularités apparentes sont traitées analytiquement*. Toutes ces caractéristiques sont particulièrement avantageuses lorsque l'on veut utiliser une méthode de diagonalisation itérative comme l'algorithme de Lanczos.

Nous avons appliqué l'approche générale à l'étude de l'ammoniac.

Grâce à cette méthode, nous avons pu converger une quarantaine d'états en seulement quatre heures de temps de calcul (sur une station IBM RISC 6000-397), pour chaque représentation irréductible, ce qui nous permet d'espérer *converger des états plus hauts en énergie et de pouvoir rajouter la rotation dans un avenir proche*.

En outre, il faut insister sur le fait que *la stratégie numérique pourrait être grandement améliorée* en utilisant *des méthodes de contraction plus sophistiquées* que celles présentées dans cette thèse, en particulier, des contractions à plusieurs dimensions^{53,155-158}. Il serait aussi concevable d'utiliser *une diagonalisation filtrée*^{153,154,159} et même *une approche dépendante du temps*^{41-43,160,161}, en remplaçant l'algorithme de Lanczos par un développement de Tchebychev de l'opérateur évolution, par exemple. Il sera donc certainement possible d'*appliquer cette approche générale (méthodologique et numérique) à d'autres systèmes, même de taille plus importante*.

Une question très importante doit maintenant être posée : à quels systèmes cette approche générale doit être appliquée?

Il semble que ce soient surtout *aux systèmes présentant des mouvements de grande amplitude* tels que les isomérisations ou les dimères de Van der Waals, qui explorent plusieurs puits de vibration. En effet, la puissance du formalisme vectoriel réside d'une part dans son utilisation de coordonnées de Jacobi (même si certaines parties peuvent être reparamétrées à l'aide d'autres coordonnées) et, d'autre part, dans l'avantage qu'il a de fournir une base délocalisée qui permet de traiter les singularités apparentes. Tout cela constitue un cadre très bien adapté pour les systèmes cités ci-dessus.

En revanche, dans le cas de molécules semi-rigides, possédant un seul puits de vibration très lo-

calisé, et ne présentant pas de singularités apparentes, on peut se demander si une telle approche reste pertinente, ou s'il ne serait pas préférable d'utiliser une base produit direct très localisée.

En ce qui concerne la molécule d'ammoniac, la comparaison avec l'expérience s'est montrée plutôt décevante ce qui prouve que la surface de potentiel n'a pas été à même de reproduire les valeurs expérimentales.

Ceci amène deux remarques.

- *Une plus forte synergie serait souhaitable entre ceux qui étudient la dynamique des noyaux d'une part et ceux qui calculent l'énergie potentielle d'autre part.* C'est pourquoi, nous souhaitons débiter une collaboration avec les chimistes quanticiens du laboratoire de Montpellier, en particulier pour calculer une nouvelle surface de potentiel sur l'ammoniac. Contrairement à celle que nous avons utilisée ici, il faudra que la nouvelle surface soit calculée par rapport à différentes géométries le long du chemin réactionnel (en particulier par rapport à l'état de transition dont la géométrie est plane), et plus seulement par rapport à la géométrie d'équilibre. Ceci nous permettra de "fitter" les coefficients du potentiel par comparaison directe avec les valeurs expérimentales pour obtenir un spectre à la précision expérimentale.

- Par ailleurs, il serait particulièrement intéressant d'étudier dans quelle mesure l'approche générale présentée ici pourrait être combinée à *des méthodes de contraintes*^{55,84,162}. Cela permettrait de focaliser l'étude de l'énergie électronique sur certains degrés de libertés, un point qui nous paraît indispensable aujourd'hui pour faciliter le traitement de systèmes de taille supérieure.

9 Appendice 1: Coordonnées non orthogonales

Dans cet appendice, nous allons nous placer dans le cas le plus général. Une molécule à N atomes sera décrite à l'aide d'un bouquet quelconque de $n = N - 1$ vecteurs: $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n$, le système de coordonnées n'étant plus nécessairement orthogonal. Ce qui nous permet d'introduire le cas très important des coordonnées de valence. Ces vecteurs sont reliés aux vecteurs de Jacobi: $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n$ de la façon suivante :

$$\begin{pmatrix} \vec{R}_1 \\ \vec{R}_2 \\ \dots \\ \vec{R}_n \end{pmatrix} = \mathbf{A} \begin{pmatrix} \vec{r}_1 \\ \vec{r}_2 \\ \dots \\ \vec{r}_n \end{pmatrix} \quad (.145)$$

où \mathbf{A} est une matrice non singulière⁴⁶. Nous avons vu que l'expression de l'opérateur énergie cinétique en fonction des coordonnées de Jacobi est donnée par l'équation suivante^{68,74,60,163} :

$$2\hat{\mathbf{T}} = \sum_{i=1}^n \frac{\hat{p}_i^\dagger \hat{p}_i}{\mu_i} = \left(\hat{p}_1^\dagger, \hat{p}_2^\dagger, \dots, \hat{p}_n^\dagger \right) \mu^{-1} \left(\hat{p}_1, \hat{p}_2, \dots, \hat{p}_n \right)^t \quad (.146)$$

où μ est la matrice diagonale des masses réduites associées aux vecteurs de Jacobi et \vec{p}_i le moment conjugué associé à \vec{r}_i . De l'équation (Eq. .145), il découle:

$$\begin{pmatrix} \vec{p}_1 \\ \vec{p}_2 \\ \dots \\ \vec{p}_n \end{pmatrix} = \mathbf{A}^t \begin{pmatrix} \vec{P}_1 \\ \vec{P}_2 \\ \dots \\ \vec{P}_n \end{pmatrix} \quad (.147)$$

On obtient donc l'expression de l'énergie cinétique en fonction des nouvelles coordonnées:

$$2\hat{\mathbf{T}} = \sum_{i,j=1}^n \hat{P}_i^\dagger M_{i,j} \hat{P}_j = \left(\hat{P}_1^\dagger, \hat{P}_2^\dagger, \dots, \hat{P}_n^\dagger \right) \mathbf{M} \left(\hat{P}_1, \hat{P}_2, \dots, \hat{P}_n \right)^t \quad (.148)$$

où la matrice symétrique \mathbf{M} est donnée par:

$$\mathbf{M} = \mathbf{A} \mu^{-1} \mathbf{A}^t \quad (.149)$$

Nous rappelons que l'expression du moment conjugué au vecteur \vec{R}_i est donné par l'équation :

$$\vec{P}_i = P_i^r \vec{e}_i - \frac{\vec{e}_i \wedge \vec{L}_i}{R_i} \quad (.150)$$

où \vec{e}_i est le vecteur unitaire le long de \vec{R}_i et \vec{L}_i le moment cinétique associé à \vec{R}_i . Comme dans le cas des coordonnées de Jacobi, nous allons identifier Gz^{BF} à \vec{R}_n . Les axes x et y du référentiel (BF) sont définis en imposant à \vec{R}_{n-1} de rester parallèle au demi plan: $(x^{BF} Gz^{BF}, x^{BF} > 0)$.

Nous allons maintenant introduire le moment cinétique total :

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^n \vec{L}_i = \sum_{i=1}^n \vec{R}_i \wedge \vec{P}_i \quad (.151)$$

dans l'expression de l'énergie cinétique.

Le vecteur \vec{L}_n est remplacé par $\vec{J} - \sum_{i=1}^{n-1} \vec{L}_i$.

Il faut alors séparer les comportements des différents moments cinétiques :

– le moment cinétique total \vec{J} :

Ses composantes (BF) sont auto-adjointes et vérifient les relations de commutation inversées^{75,70} :

$$[\hat{J}_{ix}, \hat{J}_{iy}] = -i\hbar \hat{J}_{iz} ; [\hat{J}_{iy}, \hat{J}_{iz}] = -i\hbar \hat{J}_{ix} ; [\hat{J}_{iz}, \hat{J}_{ix}] = -i\hbar \hat{J}_{iy} \quad (.152)$$

$$\begin{aligned} \hat{J}_{\pm} &= \hat{J}_{ixBF} \pm i\hat{J}_{iyBF} = i\hbar e^{\mp i\gamma} \left[\frac{1}{\sin \beta} \partial_{\alpha} \mp i\partial_{\beta} - \cot \beta \partial_{\gamma} \right] \\ \hat{J}_z &= -i\hbar \partial_{\gamma} \\ (\hat{J}^2) &= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \beta} \partial_{\beta} \sin \beta \partial_{\beta} + \frac{1}{\sin^2 \beta} (\partial_{\alpha^2} + \partial_{\gamma^2} - 2 \cos \beta \partial_{\alpha} \partial_{\gamma}) \right] \end{aligned} \quad (.153)$$

où α, β, γ désignent les trois angles d'Euler qui repèrent (BF) et ∂_x l'opérateur différentiel $\frac{\partial}{\partial x}$.

– Les moments cinétiques \hat{L}_i ($i=1, \dots, n-2$) associés aux vecteurs \vec{R}_i ($i=1, \dots, n-2$).

Ces derniers sont indépendants mathématiquement de la définition des référentiels (E2) or (BF). C'est pourquoi, leurs projections sur ces référentiels sont données par les formules habituelles et vérifient les relations de commutation normales⁷⁶:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_{ix}, \hat{L}_{iy}] &= i\hbar \hat{L}_{iz} ; [\hat{L}_{iy}, \hat{L}_{iz}] = i\hbar \hat{L}_{ix} ; [\hat{L}_{iz}, \hat{L}_{ix}] = i\hbar \hat{L}_{iy} \\ \hat{L}_{ix} &= i\hbar (\sin \phi_i \partial_{\theta_i} + \cos \phi_i \cot \theta_i \partial_{\phi_i}) \\ \hat{L}_{iy} &= i\hbar (-\cos \phi_i \partial_{\theta_i} + \sin \phi_i \cot \theta_i \partial_{\phi_i}) \\ \hat{L}_{i\pm} &= \hat{L}_{ix} \pm i\hat{L}_{iy} = \hbar e^{\pm i\phi_i} [\pm \partial_{\theta_i} + i \cot \theta_i \partial_{\phi_i}] \\ \hat{L}_{iz} &= -i\hbar \partial_{\phi_i} \\ \hat{L}_i^2 &= -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta_i} \partial_{\theta_i} \sin \theta_i \partial_{\theta_i} + \frac{1}{\sin^2 \theta_i} \partial_{\phi_i}^2 \right) \end{aligned} \quad (.154)$$

où chaque vecteur \vec{R}_i est localisé par les coordonnées sphériques (R_i, θ_i, ϕ_i) quelque soit le référentiel.

– Le moment cinétique $\hat{\vec{L}}_{n-1}$ associé à \vec{R}_{n-1}

La composante y-BF de $\hat{\vec{L}}_{n-1}$ n'est pas hermitique car la définition du (BF) est liée à \vec{R}_{n-1} . On obtient :

$$\begin{aligned}\hat{L}_{(n-1)\pm BF} &= \hat{L}_{(n-1)x BF} \pm i \hat{L}_{(n-1)y BF} = -\cot \theta_{n-1} [\hat{J}_{z BF} - \sum_{i=1}^{n-2} \hat{L}_{iz BF}] \pm \hbar \partial_{\theta_{n-1}} \\ \hat{L}_{(n-1)z BF} &= \hat{J}_{z BF} - \sum_{i=1}^{n-2} \hat{L}_{iz BF} \\ (\hat{L}_{(n-1)\pm BF})^\dagger &= \hat{L}_{(n-1)\pm BF} \pm \hbar \cot \theta_{n-1} ; (\hat{L}_{(n-1)z BF})^\dagger = \hat{L}_{(n-1)z BF}\end{aligned}\quad (.155)$$

Pour obtenir ces expressions, il suffit de remarquer que l'expression des composantes (E2) de $\hat{\vec{L}}_{n-1}$ s'expriment de la même façon que pour les vecteurs $\hat{\vec{L}}_i$ ($i=1, \dots, n-2$) puisque la définition de (E2) est indépendante de \vec{R}_{n-1} . On applique ensuite la matrice de rotation de γ autour de l'axe z de (E2) et l'on identifie γ à ϕ_{n-1}^{E2} .

On obtient l'opérateur adjoint par une intégration par parties⁶⁰ en remarquant que l'élément de volume euclidien :

$$d\tau = R_n^2 \sin \beta dR_n d\alpha d\beta R_{n-1}^2 \sin \theta_{n-1}^{BF} dR_{n-1} d\gamma d\theta_{n-1}^{BF} \prod_{i=1}^{n-2} R_i^2 \sin \theta_i^{BF} dR_i d\phi_i^{BF} d\theta_i^{BF} \quad (.156)$$

fait intervenir l'élément de ligne $\sin \theta_{n-1} d\theta_{n-1}$:

$$(\hat{\vec{L}}_n)^\dagger = \hat{\vec{L}}_n + \begin{pmatrix} 0 \\ i\hbar \cot \theta_{n-1} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (.157)$$

De la même façon, $\hat{P}_i^r = -i\hbar \partial_{R_i}$ et :

$$(\hat{P}_i^r)^\dagger = \hat{P}_i^r - \frac{2i\hbar}{R_i} \quad (.158)$$

En utilisant Eq. .150, les composantes (BF) de $\hat{\vec{P}}_i$ ($i=1, \dots, n-2$) sont données par :

$$\hat{\vec{P}}_i = (\hat{\vec{P}}_i)^\dagger = \begin{pmatrix} \hat{P}_i^r \sin \theta_i^{BF} \cos \phi_i^{BF} + \frac{1}{R_i} \left(-\sin \theta_i^{BF} \sin \phi_i^{BF} \hat{L}_{iz BF} + \cos \theta_i^{BF} \hat{L}_{iy BF} \right) \\ \hat{P}_i^r \sin \theta_i^{BF} \sin \phi_i^{BF} + \frac{1}{R_i} \left(-\cos \theta_i^{BF} \hat{L}_{ix BF} + \sin \theta_i^{BF} \cos \phi_i^{BF} \hat{L}_{iz BF} \right) \\ \hat{P}_i^r \cos \theta_i^{BF} + \frac{1}{R_i} \left(-\sin \theta_i^{BF} \cos \phi_i^{BF} \hat{L}_{iy BF} + \sin \theta_i^{BF} \sin \phi_i^{BF} \hat{L}_{ix BF} \right) \end{pmatrix} \quad (.159)$$

Toujours avec Eq. .150, on obtient aussi les composantes (BF) de \vec{P}_{n-1} :

$$\hat{\vec{P}}_{n-1} = \begin{pmatrix} \hat{P}_{n-1}^r \sin \theta_{n-1}^{BF} + \frac{\cos \theta_{n-1}^{BF} \hat{L}_{(n-1)y BF}}{R_{n-1}} \\ -\frac{\cos \theta_{n-1}^{BF} \hat{L}_{(n-1)x BF}}{R_{n-1}} + \frac{\sin \theta_{n-1}^{BF} \hat{L}_{(n-1)z BF}}{R_{n-1}} \\ \hat{P}_{n-1}^r \cos \theta_{n-1}^{BF} - \frac{\sin \theta_{n-1}^{BF} \hat{L}_{(n-1)y BF}}{R_{n-1}} \end{pmatrix} \quad (.160)$$

en remarquant que les composantes (BF) de \vec{e}_{n-1} sont égales à $\begin{pmatrix} \sin \theta_{n-1}^{BF} \\ 0 \\ \cos \theta_{n-1}^{BF} \end{pmatrix}$. Nous avons vu que la composante y-BF de \hat{L}_{n-1} n'est pas hermitique, c'est pourquoi \hat{P}_{n-1} ne l'est pas aussi:

$$(\hat{P}_{n-1})^\dagger = \vec{e}_{n-1} \hat{P}_{n-1}^r + \frac{\hat{L}_{n-1}^\dagger \wedge \vec{e}_{n-1}}{R_{n-1}} \quad (1.161)$$

On obtient finalement $(\hat{P}_{n-1})^\dagger$ en fonction de \hat{P}_{n-1} :

$$(\hat{P}_{n-1})^\dagger = \hat{P}_{n-1} + \begin{pmatrix} \frac{-i\hbar}{R_{n-1} \sin \theta_{n-1}^{BF}} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.162)$$

On utilise maintenant les commutateurs suivants:

$$[\hat{L}_{(n-1)x^{BF}}, \cos \theta_{n-1}^{BF}] = 0 ; [\hat{L}_{(n-1)x^{BF}}, \sin \theta_{n-1}^{BF}] = 0 \quad (1.163)$$

$$[\hat{L}_{(n-1)y^{BF}}, \cos \theta_{n-1}^{BF}] = i\hbar \sin \theta_{n-1}^{BF} ; [\hat{L}_{(n-1)y^{BF}}, \sin \theta_{n-1}^{BF}] = -i\hbar \cos \theta_{n-1}^{BF} \quad (1.164)$$

$$[\hat{L}_{(n-1)z^{BF}}, \cos \theta_{n-1}^{BF}] = 0 ; [\hat{L}_{(n-1)z^{BF}}, \sin \theta_{n-1}^{BF}] = 0 \quad (1.165)$$

On obtient \hat{P}_n en remplaçant \hat{L}_n par son expression en fonction des autres moments cinétiques:

$$\hat{P}_n = \begin{pmatrix} \frac{1}{R_n} (\hat{J}_{y^{BF}} - \sum_{i=1}^{n-1} \hat{L}_{iy^{BF}}) \\ \frac{1}{R_n} (-\hat{J}_{x^{BF}} + \sum_{i=1}^{n-1} \hat{L}_{ix^{BF}}) \\ \hat{P}_n^r \end{pmatrix} \quad (1.166)$$

et donc

$$\hat{P}_n^\dagger = \hat{P}_n + \begin{pmatrix} \frac{i\hbar \cot \theta_{n-1}^{BF}}{R_n} \\ 0 \\ \frac{-2i\hbar}{R_n} \end{pmatrix} \quad (1.167)$$

Reprenons maintenant l'expression de l'énergie cinétique (Eq. .148) et remplaçons \hat{P}_i^\dagger par son expression (Eqs. .159, .162 et .167), ce qui conduit à:

$$2\hat{T} = \sum_{i,j=1}^n M_{i,j} \hat{P}_i \cdot \hat{P}_j \quad (1.168)$$

$$+ \sum_{i=1}^n \left(-M_{i,n-1} \frac{i\hbar \hat{P}_{ix^{BF}}}{R_{n-1} \sin \theta_{n-1}^{BF}} + M_{i,n} \left(\frac{i\hbar \cot \theta_{n-1}^{BF} \hat{P}_{ix^{BF}}}{R_n} - \frac{2i\hbar \hat{P}_{iz^{BF}}}{R_n} \right) \right) \quad (1.169)$$

Le premier terme $\sum_{i,j=1}^n M_{i,j} \hat{P}_i \cdot \hat{P}_j$ se présente sous la même forme que l'énergie cinétique classique, nous l'appellerons «l'énergie cinétique classique», mais il ne faut pas oublier que les

composantes (BF) de \hat{P}_{n-1} et \hat{P}_n ne commutent pas toujours avec les composantes des vecteurs \hat{P}_i . Nous allons introduire les commutateurs $[\hat{P}_i, \hat{P}_j] = \hat{P}_i \cdot \hat{P}_j - \hat{P}_j \cdot \hat{P}_i$:

$$2\hat{\mathbf{T}} = \sum_{i=1}^n M_{i,i} (\hat{P}_i)^2 - \frac{i\hbar M_{n-1,n-1}}{R_{n-1} \sin \theta_{n-1}^{BF}} \hat{P}_{(n-1)x^{BF}} + \frac{i\hbar M_{n,n}}{R_n} (\cot \theta_{n-1}^{BF} \hat{P}_{nx^{BF}} - 2\hat{P}_{nz^{BF}}) \quad (170)$$

$$+ 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i, j=1}^{n-1} M_{i,j} \hat{P}_i \cdot \hat{P}_j + 2 \sum_{i=1}^{n-2} M_{i,n} \hat{P}_i \cdot \hat{P}_n + 2M_{n,n-1} \hat{P}_n \cdot \hat{P}_{n-1} \quad (171)$$

$$+ \sum_{i=1}^{n-2} M_{i,n-1} \left(-\frac{i\hbar \hat{P}_{ix^{BF}}}{R_{n-1} \sin \theta_{n-1}^{BF}} + [\hat{P}_{n-1}, \hat{P}_i] \right) \quad (172)$$

$$+ \sum_{i=1}^{n-2} M_{i,n} \left(\frac{i\hbar \cot \theta_{n-1}^{BF} \hat{P}_{ix^{BF}}}{R_n} - \frac{2i\hbar \hat{P}_{iz^{BF}}}{R_n} + [\hat{P}_n, \hat{P}_i] \right) \quad (173)$$

$$+ M_{n-1,n} \left(\frac{i\hbar \cot \theta_{n-1}^{BF} \hat{P}_{(n-1)x^{BF}}}{R_n} - \frac{2i\hbar \hat{P}_{(n-1)z^{BF}}}{R_n} - \frac{i\hbar \hat{P}_{nx^{BF}}}{R_{n-1} \sin \theta_{n-1}^{BF}} + [\hat{P}_{n-1}, \hat{P}_n] \right) \quad (174)$$

C'est le fait que les opérateurs $\hat{P}_{(n-1)y^{BF}}$ et $\hat{P}_{ny^{BF}}$ ne sont pas hermitiques et que certains commutateurs ne sont pas égaux à zéro qui génèrent les deux derniers termes de la dernière ligne et les quatre autres lignes. La première ligne a la même forme que l'opérateur obtenu à partir des vecteurs de Jacobi. Ce terme peut se réécrire sous la forme suivante:

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^n M_{i,i} (\hat{P}_i)^2 - \frac{i\hbar M_{n-1,n-1}}{R_{n-1} \sin \theta_{n-1}^{BF}} \hat{P}_{(n-1)x^{BF}} + \frac{i\hbar M_{n,n}}{R_n} (\cot \theta_{n-1}^{BF} \hat{P}_{nx^{BF}} - 2\hat{P}_{nz^{BF}}) = \\ & \sum_{i=1}^n M_{i,i} \left((\hat{P}_i^r)^2 - \frac{2i\hbar \hat{P}_i^r}{R_i} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{M_{n,n}}{R_n^2} + \frac{M_{i,i}}{R_i^2} \right) \hat{L}_i^\dagger \cdot \hat{L}_i \\ & + \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j>i, j=1}^{n-1} \left(\frac{M_{n,n} \hat{L}_i \cdot \hat{L}_j}{R_n^2} \right) + \frac{M_{n,n} \left(\hat{J} \cdot \hat{J} - 2 \sum_{i=1}^{n-1} \hat{J} \cdot \hat{L}_i \right)}{R_n^2} \end{aligned} \quad (175)$$

Il faut insister sur le fait que l'ordre des opérateurs est très important. D'autre part, on peut remarquer que cet opérateur est identique à celui que nous avons appelé «énergie cinétique classique», si l'on place \hat{L}_{n-1} à droite et si l'on remplace $(\hat{L}_i)^2$ par $\hat{L}_i^\dagger \cdot \hat{L}_i$, ce qui a de l'importance que dans le cas $i = n - 1$.

Nous allons maintenant étudier les autres termes :

- le premier terme (.171) provient des termes non diagonaux de l'énergie cinétique classique.

- Le terme en dessous (.172) provient du caractère non hermitique de \hat{P}_{n-1} et de la non-commutation de \hat{P}_i avec \hat{P}_{n-1} .

Il faut alors utiliser les relations de commutation suivantes :

$$[\hat{L}_{ix}, \sin \phi_i] = i\hbar \cos^2(\phi_i) \cot \theta_i ; [\hat{L}_{ix}, \cos \phi_i] = -i\hbar \cos \phi_i \sin \phi_i \cot \theta_i \quad (176)$$

$$[\hat{L}_{ix}, \sin \theta_i] = i\hbar \sin \phi_i \cos \theta_i ; [\hat{L}_{ix}, \cos \theta_i] = -i\hbar \sin \phi_i \sin \theta_i \quad (.177)$$

$$[\hat{L}_{iy}, \sin \phi_i] = i\hbar \sin \phi_i \cot \theta_i \cos \phi_i ; [\hat{L}_{iy}, \cos \phi_i] = -i\hbar \sin^2(\phi_i) \cot \theta_i \quad (.178)$$

$$[\hat{L}_{iy}, \sin \theta_i] = -i\hbar \cos \phi_i \cos \theta_i ; [\hat{L}_{iy}, \cos \theta_i] = i\hbar \cos \phi_i \sin \theta_i \quad (.179)$$

$$[\hat{L}_{iz}, \sin \phi_i] = -i\hbar \cos \phi_i ; [\hat{L}_{iz}, \cos \phi_i] = i\hbar \sin \phi_i \quad (.180)$$

$$[\hat{L}_{iz}, \sin \theta_i] = [\hat{L}_{iz}, \cos \theta_i] = 0 \quad (.181)$$

Ces équations proviennent de l'expression des composantes (BF) de \hat{L}_i ($i=1, \dots, n-2$). En utilisant ces commutateurs, on obtient le résultat suivant: le terme considéré ici est en fait nul! Ce qui implique que

$$\hat{P}_i^\dagger \hat{P}_{n-1} + \hat{P}_{n-1}^\dagger \hat{P}_i = 2\hat{P}_i \cdot \hat{P}_{n-1} \quad (.182)$$

L'ordre des opérateurs doit être respecté!

- Le terme suivant (.173) provient du caractère non hermitique de \hat{P}_n et de la non commutation de \hat{P}_i avec \hat{P}_n . En utilisant les commutateurs ci-dessus, on montre que ce terme est aussi nul.

- Le dernier terme (.174) provient de la non hermiticité de \hat{P}_n et \hat{P}_{n-1} , et de la non commutation de \hat{P}_{n-1} avec \hat{P}_n . Toujours à l'aide des commutateurs précédents, on obtient que ce terme est égal à

$$\frac{2i\hbar M_{n-1,n}}{R_n} \left\{ -\hat{P}_{n-1}^r \cos \theta_{n-1}^{BF} + \frac{(1 + \sin^2(\theta_{n-1}^{BF})) \hat{L}_{(n-1)y}^{BF}}{\sin \theta_{n-1}^{BF}} \right\} \quad (.183)$$

Ces termes ont tous une origine purement quantique.

On obtient finalement:

$$2\hat{\mathbf{T}}_{\text{quant}} = 2\hat{\mathbf{T}}_{\text{class}} + \frac{i\hbar M_{n-1,n-1}}{R_{n-1} \sin \theta_{n-1}} \hat{P}_{(n-1)x}^{BF} + \frac{i\hbar M_{n,n}}{R_n} (\cot \theta_{n-1} \hat{P}_{nx}^{BF} - 2\hat{P}_{nz}^{BF}) \quad (.184)$$

$$+ \frac{2i\hbar M_{n-1,n}}{R_n} \left\{ -\hat{P}_{n-1}^r \cos \theta_{n-1}^{BF} + \frac{(1 + \sin^2(\theta_{n-1}^{BF})) \hat{L}_{(n-1)y}^{BF}}{\sin \theta_{n-1}^{BF} R_{n-1}} \right\} \quad (.185)$$

$$2\hat{\mathbf{T}}_{\text{class}} = \sum_{i=1}^n M_{i,i} (\hat{P}_i)^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i,j=1}^n M_{i,j} \hat{P}_i \cdot \hat{P}_j + 2 \sum_{i=1}^{n-2} M_{i,n} \hat{P}_i \cdot \hat{P}_n + 2M_{n-1,n} \hat{P}_n \cdot \hat{P}_{n-1} \quad (.186)$$

L'expression quantique de l'opérateur énergie cinétique contient seulement deux termes supplémentaires par rapport à sa contre-partie classique provenant des termes diagonaux en $(M_{n,n}$ et $M_{n-1,n-1})$ et deux autres termes provenant des termes en $M_{n,n-1}$.

En développant, on obtient l'expression finale en fonction des composantes (BF) des moments cinétiques :

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{T}}^J &= \sum_{i=1}^n M_{i,i} \left(\frac{(\hat{P}_i^r)^2}{2} - \frac{i\hbar \hat{P}_i^r}{R_i} \right) \\
&+ \sum_{i,j=1;i < j}^n M_{i,j} \left\{ \sin(\theta_i) \sin(\theta_j) \cos(\phi_i - \phi_j) + \cos(\theta_i) \cos(\theta_j) \right\} \hat{P}_i^r \hat{P}_j^r \\
&+ \sum_{i,j=1;i \neq j}^{n-1} M_{i,j} \sin(\theta_i) \sin(\theta_j) \sin(\phi_i - \phi_j) \left(\frac{\hat{P}_i^r \hat{L}_{jz}}{R_j} \right) \\
&+ \sum_{i,j=1;i \neq j}^{n-1} \hat{P}_i^r \sin(\theta_i) \left(\frac{M_{i,j} \cos(\theta_j)}{R_j} - \frac{M_{i,n}}{R_n} \right) \left(\frac{e^{-i\phi_i} \hat{L}_j^+ - e^{i\phi_i} \hat{L}_j^-}{2i} \right) \\
&- \sum_{i=1}^{n-1} \frac{M_{i,n}}{R_n} \hat{P}_i^r \sin(\theta_i) \left(\frac{e^{-i\phi_i} \hat{L}_i^+ - e^{i\phi_i} \hat{L}_i^-}{2i} \right) \\
&- \sum_{i,j=1;i \neq j}^n \frac{M_{i,j}}{R_i} \hat{P}_j^r \cos(\theta_j) \sin(\theta_i) \left(\frac{e^{-i\phi_i} \hat{L}_i^+ - e^{i\phi_i} \hat{L}_i^-}{2i} \right) \\
&+ \sum_{i,j=1;i < j}^{n-1} \left\{ \frac{M_{i,j}}{R_i R_j} \left(\cos(\theta_i) \cos(\theta_j) + \frac{1}{2} e^{-i\phi_i} \sin(\theta_i) e^{i\phi_j} \sin(\theta_j) \right) \right. \\
&- \left. \frac{M_{i,n}}{R_i R_n} \cos(\theta_i) - \frac{M_{j,n}}{R_j R_n} \cos(\theta_j) + \frac{M_{n,n}}{2R_n^2} \right\} \left(\frac{\hat{L}_i^+ \hat{L}_j^-}{2} \right) \\
&+ \sum_{i,j=1;i < j}^{n-1} \left\{ \left(\frac{M_{i,j}}{R_i R_j} \left(\cos(\theta_i) \cos(\theta_j) + \frac{1}{2} e^{i\phi_i} \sin(\theta_i) e^{-i\phi_j} \sin(\theta_j) \right) \right. \right. \\
&- \left. \left. \frac{M_{i,n}}{R_i R_n} \cos(\theta_i) - \frac{M_{j,n}}{R_j R_n} \cos(\theta_j) + \frac{M_{n,n}}{2R_n^2} \right) \right\} \left(\frac{\hat{L}_i^- \hat{L}_j^+}{2} \right) \\
&- \sum_{i,j=1;i < j}^{n-1} \frac{M_{i,j}}{4R_i R_j} \sin(\theta_i) \sin(\theta_j) \left(e^{-i(\phi_i+\phi_j)} \hat{L}_i^+ \hat{L}_j^+ + e^{i(\phi_i+\phi_j)} \hat{L}_i^- \hat{L}_j^- \right) \\
&+ \sum_{i=1}^{n-1} \left\{ \frac{M_{n,n}}{2R_n^2} + \frac{M_{i,i}}{2R_i^2} - \frac{M_{i,n} \cos(\theta_i)}{R_i R_n} \right\} \hat{L}_i^+ \hat{L}_i^- \\
&+ \sum_{i,j=1;i < j}^{n-1} \left\{ \frac{M_{i,j}}{R_i R_j} \sin(\theta_i) \sin(\theta_j) \cos(\phi_i - \phi_j) + \frac{M_{n,n}}{2R_n^2} \right\} \hat{L}_{iz} \hat{L}_{jz} \\
&+ \sum_{i,j=1;i < j}^{n-1} \sin(\theta_j) \left(-\frac{M_{i,j}}{R_i R_j} \cos(\theta_i) + \frac{M_{j,n}}{R_j R_n} \right) \left(\frac{e^{-i\phi_j} \hat{L}_i^+ + e^{i\phi_j} \hat{L}_i^-}{2} \right) \hat{L}_{jz} \\
&+ \sum_{i,j=1;i < j}^{n-1} \sin(\theta_i) \left(-\frac{M_{i,j}}{R_i R_j} \cos(\theta_j) + \frac{M_{i,n}}{R_i R_n} \right) \left(\frac{e^{-i\phi_i} \hat{L}_{iz} \hat{L}_j^+ + e^{i\phi_i} \hat{L}_{iz} \hat{L}_j^-}{2} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{M_{i,n}}{R_n} P_i^r \sin(\theta_i) \left(\frac{e^{-i\phi_i} \hat{J}^+ - e^{i\phi_i} \hat{J}^-}{2i} \right) \\
& + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{-M_{i,n} \sin(\theta_i)}{R_i R_n} \left(\frac{e^{-i\phi_i} \hat{J}^+ + e^{i\phi_i} \hat{J}^-}{2} \right) \hat{L}_{iz} \\
& + \left\{ \frac{M_{i,n} \cos(\theta_i)}{R_i R_n} - \frac{M_{n,n}}{R_n^2} \right\} \left(\frac{\hat{J}^+ \hat{L}_i^- + \hat{J}^- \hat{L}_i^+}{2} \right) \\
& - \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{M_{n,n} \hat{J}_z \hat{L}_{iz}}{R_n^2} \right) + \frac{M_{n,n} \hat{J}^2}{2R_n^2} + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\hbar M_{i,n}}{R_i R_n} \sin(\theta_i) \left(\frac{e^{-i\phi_i} \hat{L}_i^+ - e^{i\phi_i} \hat{L}_i^-}{2} \right) \quad (.187)
\end{aligned}$$

Cette expression possède un caractère tout à fait général puisqu'elle est valable pour toute description vectorielle et quelque soit le nombre d'atomes. En particulier, cette expression est valable pour les coordonnées de valence. L'expression est très compacte par rapport aux expressions comparables⁴⁵ obtenues à l'aide du calcul différentiel. Par rapport à l'expression «classique» $\hat{\mathbf{T}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \hat{P}_i M_{i,j} \hat{P}_j$, il n'y a qu'un seul terme purement quantique supplémentaire, à savoir $\sum_{i=1}^{n-1} \frac{\hbar M_{i,n}}{R_i R_n} \sin(\theta_i^{BF}) \left(\frac{e^{-i\phi_i} \hat{L}_i^+ - e^{i\phi_i} \hat{L}_i^-}{2} \right)$ (si \hat{L}_{n-1} est bien placé à droite dans tous les produits scalaires). Comme pour la description de Jacobi, on peut utiliser la base suivante:

$$\begin{aligned}
& \langle (\alpha), \beta, \gamma, \theta_{n-1}^{BF}, \phi_1^{BF}, \theta_1^{BF}, \dots, \phi_{n-2}^{BF}, \theta_{n-2}^{BF} \mid \Omega, \ell_{n-1}, \ell_1, \Omega_1, \dots, \ell_{n-2}, \Omega_{n-2} \rangle_{J=} \\
& Y_J^\Omega(\beta, \gamma) (-1)^\Omega \varphi_{\ell_{n-1}}^{\Omega-\Omega_1-\dots-\Omega_{n-2}}(\cos(\theta_{n-1}^{BF})) Y_{\ell_1}^{\Omega_1}(\theta_1^{BF}, \phi_1^{BF}) \dots Y_{\ell_{n-2}}^{\Omega_{n-2}}(\theta_{n-2}^{BF}, \phi_{n-2}^{BF}) \quad (.188)
\end{aligned}$$

où $\varphi_\ell^\Omega(\cos(\theta))$ est la fonction de Legendre normalisées multipliés par $(-1)^\Omega$ et $Y_\ell^\Omega(\theta, \phi)$ une harmonique sphérique telle que $Y_\ell^\Omega(\theta, \phi) = \varphi_\ell^\Omega(\cos(\theta)) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(i\Omega\phi)$ ^{69,85,86}. L'action des opérateurs intervenant dans l'énergie cinétique sur ces fonctions de base ne pose pas de problème particulier¹⁶⁴.

10 Appendice 2 : Séparation en deux sous-systèmes

Dans cet appendice, nous allons reprendre la séparation en deux sous-systèmes d'une molécule dans le cadre du formalisme vectoriel. Nous allons détailler toute la partie classique dans le cas particulier de la molécule d'ammoniac. Comme nous l'avons déjà vu, il est toujours possible de séparer une molécule en deux groupes d'atomes séparés. Cette séparation est indispensable lorsque l'on étudie des dimères de Van der Waals tels que $(H_2O)_2$. En fait, on peut l'étendre à toutes molécules. Dans le cas particulier de l'ammoniac, cela nous a même permis d'introduire la symétrie de permutation des trois hydrogènes. Il faut noter que cette séparation permet en général de simplifier le formalisme car certains groupes de coordonnées ne sont pas couplés entre eux.

La séparation est réalisée en trois étapes.

- Séparation de la molécule dans le cadre de la mécanique classique :

Nous appelons (SF1) le référentiel du centre de gravité de $H^{(a)}H^{(b)}H^{(c)}$: ses axes sont parallèles à ceux de (SF) et son centre est le centre de gravité de $H^{(a)}H^{(b)}H^{(c)}$ (voir Fig. .12). De la même façon, (SF2) est le référentiel du centre de gravité de $H^{(a)}H^{(b)}$ (voir Fig. .12).

A priori, (SF1) et (SF2) sont en translation non-uniforme par rapport à (SF). C'est pourquoi quelque soit le vecteur \vec{V} , nous avons :

$$\left(\frac{d\vec{V}}{dt}\right)_{u^{SF}} = \left(\frac{d\vec{V}}{dt}\right)_{u^{SF1}} = \left(\frac{d\vec{V}}{dt}\right)_{u^{SF2}} \quad (u = x, y, z) \quad (.189)$$

On sépare l'énergie de translation d'ensemble de la façon suivante :

$$T = T_{H^{(a)}H^{(b)}H^{(c)}}(SF) + T_N(SF) \quad (.190)$$

où e.g. $T_N(SF)$ est l'énergie cinétique de N dans (SF). Nous utilisons maintenant le premier théorème de Koenig ou théorème du centre de masse (voir Chap. 31 dans la Ref.⁷¹ et Chap. 5 dans la Ref.⁷²):

$$T_{H^{(a)}H^{(b)}H^{(c)}}(SF) = T_{H^{(a)}H^{(b)}H^{(c)}}(SF1) + T_{G_{abc}}(SF) \quad (.191)$$

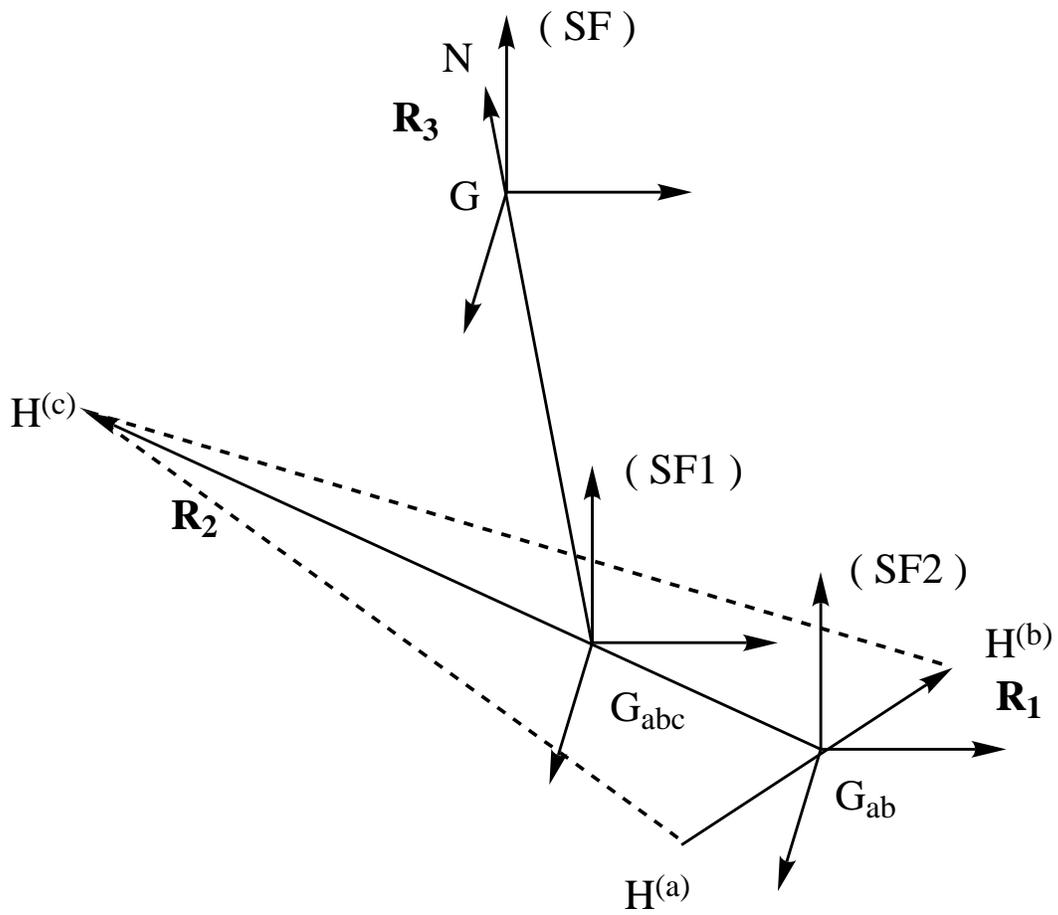
Dans (.190), $T_{G_{abc}}(SF) + T_N(SF)$ est l'énergie cinétique du problème à deux corps $[(G_{abc}, 3m_H), (N, m_N)]$ (voir Chap. 3 dans Ref.⁷²). On peut donc écrire :

$$T_{G_{abc}}(SF) + T_N(SF) = \frac{1}{2} \frac{\vec{L}_3^2}{\mu_3 R_3^2} + \frac{1}{2} \frac{P_3^2}{\mu_3} \quad (.192)$$

et

$$T = T_{H^{(a)}H^{(b)}H^{(c)}}(SF1) + \frac{1}{2} \frac{\vec{L}_3^2}{\mu_3 R_3^2} + \frac{1}{2} \frac{P_3^2}{\mu_3} \quad (.193)$$

FIG. .12 – Les référentiels (SF1) et (SF2).



On applique le théorème de Koenig une deuxième fois :

$$T_{H^{(a)}H^{(b)}H^{(c)}}(SF1) = T_{H^{(a)}H^{(b)}}(SF2) + T_{G_{ab}}(SF1) + T_{H^{(c)}}(SF1) \quad (.194)$$

De la même façon, on peut écrire (comme pour le problème à deux corps) :

$$T_{H^{(a)}H^{(b)}}(SF2) = \frac{1}{2} \frac{\vec{L}_1^2}{\mu_1 R_1^2} + \frac{1}{2} \frac{Pr^2}{\mu_1} \quad (.195)$$

En outre, $T_{G_{ab}}(SF1) + T_{H^{(c)}}(SF1)$ s'identifie à l'énergie du problème à deux corps $[(G_{ab}, 2m_H), (H^{(c)}, m_H)]$, de telle sorte que

$$T_{G_{ab}}(SF1) + T_{H^{(c)}}(SF1) = \frac{1}{2} \frac{\vec{L}_2^2}{\mu_2 R_2^2} + \frac{1}{2} \frac{Pr^2}{\mu_2} \quad (.196)$$

Utiliser la description de Jacobi revient donc à appliquer plusieurs fois le premier théorème de Koenig. Le résultat le plus important est le suivant : *nous avons séparé l'énergie cinétique de H_3 dans (SF1) (voir Eq. (.193)).*

Si on s'intéresse maintenant aux moments cinétiques :

$$(\vec{L}_3)_{SF} = (\vec{R}_3)_{SF} \times \mu_3 \left(\frac{d\vec{R}_3}{dt} \right)_{SF} \quad (.197)$$

Nous utiliserons maintenant la notation suivante : si une opération vectorielle est réalisée en utilisant les composantes (SF) des vecteurs, le référentiel n'est pas indiqué. Au contraire, lorsque l'on utilise d'autres composantes, par exemple pour tirer avantage des relations (.189), le référentiel est alors explicitement indiqué. Nous développons maintenant Eq. (.197), ce qui donne :

$$\vec{L}_3 = 3m_H \overrightarrow{GG_{abc}} \times \frac{d\overrightarrow{GG_{abc}}}{dt} + m_N \overrightarrow{GN} \times \frac{d\overrightarrow{GN}}{dt} \quad (.198)$$

De plus, par définition on a $\frac{d\overrightarrow{GG_{abc}}}{dt} = \frac{\overrightarrow{P_{G_{abc}}}}{3m_H}$ et $\frac{d\overrightarrow{GN}}{dt} = \frac{\overrightarrow{P_N}}{m_N}$.
l'équation (.189) donne

$$\begin{aligned} \vec{L}_1 &= \vec{R}_1 \times \mu_1 \frac{d\vec{R}_1}{dt} \\ &= m_H \left(\overrightarrow{G_{ab}H^{(a)}} \times \frac{d\overrightarrow{G_{ab}H^{(a)}}}{dt} + \overrightarrow{G_{ab}H^{(b)}} \times \frac{d\overrightarrow{G_{ab}H^{(b)}}}{dt} \right) \end{aligned} \quad (.199)$$

$$\vec{L}_1 = m_H \left(\overrightarrow{G_{ab}H^{(a)}} \times \frac{d\overrightarrow{GH^{(a)}}}{dt} + \overrightarrow{G_{ab}H^{(b)}} \times \frac{d\overrightarrow{GH^{(b)}}}{dt} \right) \quad (.200)$$

avec $\frac{d\overrightarrow{GH^{(a)}}}{dt} = \frac{\overrightarrow{P_{H^{(a)}}}}{m_H}$ et $\frac{d\overrightarrow{GH^{(b)}}}{dt} = \frac{\overrightarrow{P_{H^{(b)}}}}{m_H}$, de telle sorte que \vec{L}_1 est le moment cinétique de $[(H^{(a)}, m_H), (H^{(b)}, m_H)]$ et calculé dans (SF) par rapport à G_{ab} et

$$\begin{aligned} \vec{L}_2 &= \vec{R}_2 \times \mu_2 \frac{d\vec{R}_2}{dt} \\ &= m_H \left(2\overrightarrow{G_{abc}G_{ab}} \times \frac{d\overrightarrow{G_{abc}G_{ab}}}{dt} + \overrightarrow{G_{abc}H^{(c)}} \times \frac{d\overrightarrow{G_{abc}H^{(c)}}}{dt} \right) \\ &= m_H \left(2\overrightarrow{G_{abc}G_{ab}} \times \frac{d\overrightarrow{GG_{ab}}}{dt} + \overrightarrow{G_{abc}H^{(c)}} \times \frac{d\overrightarrow{GH^{(c)}}}{dt} \right) \end{aligned} \quad (.201)$$

On a $\frac{d\overrightarrow{GG_{ab}}}{dt} = \frac{\overrightarrow{P_{G_{ab}}}}{2m_H}$ et $\frac{d\overrightarrow{GH^{(c)}}}{dt} = \frac{\overrightarrow{P_{H^{(c)}}}}{m_H}$ de telle sorte que \vec{L}_2 est le moment cinétique de $[(G_{ab}, 2m_H), (H^{(c)}, m_H)]$ et calculé dans (SF) par rapport à G_{abc} , on obtient alors

$$\begin{aligned}\vec{L} &= \vec{L}_1 + \vec{L}_2 \\ &= m_H(\overrightarrow{G_{abc}H^{(a)}} \times \frac{d\overrightarrow{G_{abc}H^{(a)}}}{dt} + \overrightarrow{G_{abc}H^{(b)}} \times \frac{d\overrightarrow{G_{abc}H^{(b)}}}{dt} + \overrightarrow{G_{abc}H^{(c)}} \times \frac{d\overrightarrow{G_{abc}H^{(c)}}}{dt}) \\ &= m_H(\overrightarrow{G_{abc}H^{(a)}} \times \frac{d\overrightarrow{GH^{(a)}}}{dt} + \overrightarrow{G_{abc}H^{(b)}} \times \frac{d\overrightarrow{GH^{(b)}}}{dt} + \overrightarrow{G_{abc}H^{(c)}} \times \frac{d\overrightarrow{GH^{(c)}}}{dt})\end{aligned}\quad (.202)$$

En outre \vec{L} est le moment cinétique de $H^{(a)}H^{(b)}H^{(c)}$ calculé dans (SF) par rapport à G_{abc} . De plus, si $H^{(a)}H^{(b)}H^{(c)}$ est considéré comme isolé :

$$\vec{L} = \sum_{i=a,b,c} \overrightarrow{G_{abc}H^{(i)}} \times \overrightarrow{P_{H^{(i)}}}\quad (.203)$$

avec $\overrightarrow{P_{H^{(i)}}} = \frac{\partial T'}{\partial \overrightarrow{G_{abc}H^{(i)}}}$ et $T' = T(SF1)$. On obtient finalement

$$\vec{L} = \sum_{i=a,b,c} \overrightarrow{G_{abc}H^{(i)}} \times m_H \left(\frac{d\overrightarrow{G_{abc}H^{(i)}}}{dt} \right)_{SF1}\quad (.204)$$

On voit que cette dernière expression est identique à Eq. (.202) (voir Eq. .189) si bien que *le problème est formellement identique à celui de $H^{(a)}H^{(b)}H^{(c)}$ isolé.*

Ce résultat peut être étendu à n'importe quel dimère où molécule qui peut être séparée en deux sous-systèmes : A et B. Si \vec{R} est le vecteur de Jacobi qui relie les centres de masse de A et de B, et si l'on décrit A par N_A vecteurs de Jacobi et B par N_B vecteurs de Jacobi. On a alors :

$$T = T_A(SFA) + T_B(SFB) + \frac{1}{2} \left(\frac{\vec{L}_R^2}{\mu_R R^2} + \frac{P_R^2}{\mu_R} \right)\quad (.205)$$

(SFA) est le référentiel de centre de masse de A et (SFB) est le référentiel de centre de masse de B. En outre, l'énergie cinétique de chaque sous-système est donnée par :

$$2T_{A(B)} = \sum_{i=1}^{N_{A(B)}} \left(\frac{\vec{L}_i^2}{\mu_i R_i^2} + \frac{P_i^2}{\mu_i} \right)\quad (.206)$$

où \vec{L}_i est le moment cinétique du i^{me} vecteur de Jacobi calculé dans (SF).

$$\mu_R = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}\quad (.207)$$

M_A (M_B) est la masse du sous-système A (B).

- Quantification directe :

L'opérateur énergie cinétique est^{74,163} :

$$\hat{T} = \hat{T}_A + \hat{T}_B + \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{L}_R^\dagger \hat{L}_R}{\mu_R R^2} + \frac{\hat{P}_R^\dagger \hat{P}_R}{\mu_R} \right) \quad (.208)$$

avec

$$2\hat{T}_{A(B)} = \sum_{i=1}^{N_{A(B)}} \left(\frac{\hat{L}_i^\dagger \hat{L}_i}{\mu_i R_i^2} + \frac{\hat{P}_i^\dagger \hat{P}_i}{\mu_i} \right) \quad (.209)$$

si on utilise les angles définis par rapport aux axes de (SF) ($\theta_1^{SF}, \theta_2^{SF}, \varphi_1^{SF}, \varphi_2^{SF} \dots$), les projections des moments cinétiques sur les axes (SF) agissent de la façon habituelle sur les harmoniques sphériques qui contiennent ces angles.

- Définition des deux premiers angles d'Euler :

Pour séparer la rotation d'ensemble des mouvements internes à la molécule, nous allons définir le référentiel E2 de telle sorte que G_{zE2} soit parallèle à \vec{R} . L'action des projections sur E2 de tous les moments cinétiques (sauf de \vec{L}_R) sur des harmoniques sphériques qui incluent les angles définis par rapport aux axes E2 est celle qui est habituelle. En particulier, les relations de commutation sont celles que l'on connaît bien :

$$[\hat{L}_{ixE2}, \hat{L}_{iyE2}] = i\hbar \hat{L}_{izE2} \quad (.210)$$

(et permutations circulaires) pour tous les moments sauf \vec{L}_R ¹⁶³. D'autre part, on peut utiliser l'équation suivante :

$$\hat{L}_R^\dagger \hat{L}_R = (\hat{J}^\dagger \hat{J} + \hat{L}^2 - 2\hat{L}\hat{J})_{E2} \quad (.211)$$

avec (.211) :

$$\vec{L} = \vec{L}_A + \vec{L}_B \quad (.212)$$

où \vec{L}_A (\vec{L}_B) est le moment cinétique du sous-système A (B). Ces résultats présentent un caractère tout à fait général. Ils sont les résultats du fait que *les deux premiers angles d'Euler sont mathématiquement indépendants des $N_A + N_B$ vecteurs de Jacobi qui décrivent les deux sous-systèmes.*

La séparation en deux sous-systèmes et l'équation (.211) avaient déjà été publiées dans l'article de Brocks *et al.*⁸³. Néanmoins dans la formulation qui a été présentée ici, l'utilisation du formalisme vectoriel nous a permis de nous passer du calcul différentiel et l'opérateur énergie cinétique est entièrement exprimé en fonction de moments cinétiques.

Ces résultats ne sont qu'un cas particulier de la description de Jacobi. Cependant, \hat{T}_A et \hat{T}_B peuvent être réexprimés en termes de n'importe quel système de coordonnées internes. A ce niveau, plusieurs cas peuvent se présenter: i) si l'on utilise une description vectorielle pour décrire chaque sous-système (vecteurs de valence, Radau, Jacobi,...)^{62,74,164}, on peut se passer totalement du calcul différentiel; ii) si l'on n'utilise plus la description vectorielle pour décrire un sous-système alors soit l'opérateur est déjà connu et on n'a toujours pas besoin d'utiliser le

calcul différentiel (c'est le cas pour NH_3) soit ce n'est pas le cas, il faut alors utiliser le calcul différentiel pour \hat{T} mais la taille du problème a été considérablement réduite.

Références

- ¹ K. G. Watson, *Mol. Phys.* **15**, 479 (1968).
- ² E. B. Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations* (McGraw-Hill, New York, 1955).
- ³ A. A. Stuchebrukhov and R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **98**, 6044 (1993).
- ⁴ A. Maynard, R. E. Wyatt, and C. Iung, *J. Chem. Phys.* **106**, 9483 (1997).
- ⁵ C. Kittrell, E. Abramson, J. L. Kinsey, S.A. McDonald, D. E. Reisner, R. W. Field, and D. H. Katayama, *J. Chem. Phys.* **75**, 2056 (1981).
- ⁶ D. Romanini and A. Campargue, *Chem. Phys. Letters* **254**, 52 (1996).
- ⁷ B. Podolsky, *Phys. Rev.* **32**, 812 (1928).
- ⁸ A. Marten, C. deBergh, T. Owen, D. Gauthier, J. P. Maillard, P. Drossart, B. L. Lutz, and G. S. Orton, *Planet. Space. Sci.* **42**, 391 (1994).
- ⁹ T. Owen, *Astrophys. J.* **164**, 211 (1974).
- ¹⁰ B. L. Lutz and T. Owen, *Astrophys. J.* **235**, 285 (1980).
- ¹¹ L. P. Giver, J. H. Miller, and R. W. Boese, *Icarus* **25**, 34 (1975).
- ¹² L. P. Giver, R. W. Boese, and J. H. Miller, *J. Atmos. Sci.* **26**, 941 (1969).
- ¹³ I. Kleiner, G. Tarrago, and L. R. Brown, *J. Mol. Struct.* **173**, 120 (1995).
- ¹⁴ J. M. Martin, T. J. Lee, and P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **97**, 8361 (1992).
- ¹⁵ V. Spirko, *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 30 (1983).
- ¹⁶ G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra* (Van Nostrand Reinhold, Princeton, 1945).
- ¹⁷ D. Papousek and V. Spirko, *Topics Current Chem.* **68**, 59 (1976).
- ¹⁸ V. Spirko, J. M. R. Stone, and D. Papousek, *J. Mol. Struct.* **60**, 159 (1976).
- ¹⁹ V. Spirko and W. P. Kraemer, *J. Mol. Spectrosc.* **133**, 331 (1989).
- ²⁰ F. B. Brown, S. C. Tucker, and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **83**, 4451 (1985).
- ²¹ L. O. Hargiss and W. C. Ermler, *J. Phys. Chem.* **92**, 300 (1998).
- ²² J. F. Gaw and N. C. Handy, *Chem. Phys. Letters* **121**, 321 (1985).
- ²³ N. C. Handy, J. F. Gaw, and E. D. Simandirias, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **83**, 1577 (1987).
- ²⁴ J. R. Letelier and C. A. Utreras-Diaz, *Spectrochimica Acta* **53**, 247 (1997).
- ²⁵ P. Piecuch, V. Spirko, and J. Paldus, *J. Chem. Phys.* **105**, 11068 (1996).
- ²⁶ K. A. Peterson, S. S. Xantheas, D. A. Dixon, and T. H. Dunning, *J. Phys. Chem.* **102**, 2449 (1998).

- ²⁷ D. J. Rush and K. B. Wiberg, *J. Phys. Chem.* **101**, 3143 (1997).
- ²⁸ A. L. L. East and L. Radom, *J. Mol. Struct.* **376**, 437 (1996).
- ²⁹ D. Papousek and M. R. Aliev, *Molecular Vibrational Rotational Spectra* (Elsevier, Amsterdam, 1982).
- ³⁰ H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra* (Dover Publications, Inc., New York, 1992).
- ³¹ J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **99**, 1264 (1955).
- ³² W. S. Benedict, E. K. Plyler, and E. D. Tidwell, *J. Chem. Phys.* **32**, 32 (1960).
- ³³ I. M. Mills and A. G. Robiette, *Mol. Phys.* **56**, 743 (1985).
- ³⁴ M. S. Child and L. Halonen, *Adv. Chem. Phys.* **57**, 1 (1984).
- ³⁵ L. Halonen, *J. Chem. Phys.* **86**, 588 (1987).
- ³⁶ E. Kauppi and L. Halonen, *J. Chem. Phys.* **103**, 6861 (1995).
- ³⁷ K. K. Lehmann and S. L. Coy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **84**, 1389 (1988).
- ³⁸ S. L. Coy and K. K. Lehmann, *Spectrochimica Acta* **45**, 47 (1989).
- ³⁹ C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Lalöe, *Mécanique quantique* (Hermann, 3ème éd., Paris, 1986).
- ⁴⁰ P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics* (Oxford University Press, 4th éd., Oxford, 1958).
- ⁴¹ M. D. Feit, J. D. Fleck, and A. Steiger, *J. Comp. Phys.* **47**, 412 (1982).
- ⁴² D. Neuhauser, *J. Chem. Phys.* **93**, 2611 (1990).
- ⁴³ M. R. Wall and D. Neuhauser, *J. Chem. Phys.* **102**, 8011 (1995).
- ⁴⁴ P. R. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy* (Academic Press, Inc., Florida, 1979).
- ⁴⁵ M. J. Bramley and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **98**, 1378 (1993).
- ⁴⁶ X. Chapuisat and C. Iung, *Phys. Rev. A* **45**, 6217 (1992).
- ⁴⁷ R. T. Pack and G. Parker, *J. Chem. Phys.* **90**, 3511 (1989).
- ⁴⁸ J. Zuniga, A. Bastida, M. Alacid, and A. Requena, *Chem. Phys. Letters* **298**, 36 (1998).
- ⁴⁹ X. Chapuisat, A. Nauts, and G. Durand, *Chem. Phys.* **56**, 91 (1981).
- ⁵⁰ X. Chapuisat, A. Nauts, and J.-P. Brunet, *Mol. Phys.* **72**, 1 (1991).
- ⁵¹ A. G. Csaszar and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **102**, 3962 (1995).
- ⁵² S. M. Colwell and N. C. Handy, *Mol. Phys.* **92**, 317 (1997).
- ⁵³ N. C. Handy, S. Carter, and S. M. Colwell, *Mol. Phys.*, in press .

- ⁵⁴ N. Anderson and B. T. Sutcliffe, *Int. J. Quantum Chem.* **60**, 37 (1996).
- ⁵⁵ F. Gatti, Y. Justum, M. Menou, A. Nauts, and X. Chapuisat, *J. Mol. Spectrosc.* **181**, 403 (1997).
- ⁵⁶ Y. Justum, M. Menou, A. Nauts, and X. Chapuisat, *Chem. Phys.* **223**, 211 (1997).
- ⁵⁷ S. B. Rempe and R. O. Watts, *J. Chem. Phys.* **108**, 10084 (1998).
- ⁵⁸ S. Wolfram, *Mathematica, a system for doing mathematics by computer, 2nd ed.* (Addison-Wesley, Reading, Mass., 1991).
- ⁵⁹ M. Menou, *Etude theorique des niveaux vibrationnel fortement excites de petites molecules* (Ph.D. thesis, Université d'Orsay, 1995).
- ⁶⁰ A. Nauts and X. Chapuisat, *Mol. Phys.* **55**, 1287 (1985).
- ⁶¹ F. Gatti, C. Iung, C. Leforestier, M. Menou, Y. Justum, A. Nauts, and X. Chapuisat, *Theo. Chem.* **424**, 181 (1998).
- ⁶² F. Gatti, C. Iung, and X. Chapuisat, *Theo. Chem.* **430**, 201 (1998).
- ⁶³ F. Gatti, *J. Chem. Phys.*, submitted .
- ⁶⁴ X. Chapuisat and A. Nauts, *Phys. Rev.A* **44**, 1328 (1991).
- ⁶⁵ X. Chapuisat, *Phys. Rev.A* **45**, 4277 (1992).
- ⁶⁶ X. Chapuisat, A. Belafhal, A. Nauts, and C. Iung, *Mol. Phys.* **77**, 947 (1992).
- ⁶⁷ H. M. Pickett, *J. Chem. Phys.* **56**, 1715 (1972).
- ⁶⁸ D. W. Jepsen and J. O. Hirschfelder, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **45**, 249 (1959).
- ⁶⁹ L. C. Biendeharn and J. D. Louck, *Angular momentum in Quantum Mechanics* (Addison-Wesley, MA, 1981).
- ⁷⁰ J. H. V. Vleck, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 213 (1951).
- ⁷¹ L. Landau and E. Lifchitz, *Mecanique classique* (Mir, Moscou, 1969).
- ⁷² H. Goldstein, *Classical mechanics, 2nd ed.* (Addison Wesley, Reading, Mass., 1980).
- ⁷³ H. Essen, *Am. J. Phys.* **46**, 983 (1978).
- ⁷⁴ F. Gatti, C. Iung, M. Menou, Y. Justum, A. Nauts, and X. Chapuisat, *J. Chem. Phys.* **108**, 8804 (1998).
- ⁷⁵ R. N. Zare, *Angular momentum* (Wiley, New York, 1988).
- ⁷⁶ A. Messiah, *Mecanique quantique* (Dunod, Paris, 1995).
- ⁷⁷ C. F. Curtiss, J. O. Hirschfelder, and F. T. Adler, *J. Chem. Phys.* **18**, 1638 (1950).
- ⁷⁸ C. F. Curtiss and F. T. Adler, *J. Chem. Phys.* **20**, 249 (1952).

- ⁷⁹ R. T. Pack and J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.* **52**, 521 (1970).
- ⁸⁰ R. T. Pack, *J. Chem. Phys.* **60**, 633 (1974).
- ⁸¹ G. C. Schatz and A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* **65**, 4642 (1976).
- ⁸² V. Aquilanti and S. Cavalli, *J. Chem. Phys.* **85**, 1355 (1986).
- ⁸³ G. Brocks, A. van der Avoird, B. T. Sutcliffe, and J. Tennyson, *Mol. Phys.* **50**, 1025 (1983).
- ⁸⁴ A. Nauts and X. Chapuisat, *Mol. Phys.* **136**, 164 (1987).
- ⁸⁵ A. S. Davydov, *Quantum Mechanics* (Pergamon Press, Oxford, 1965).
- ⁸⁶ G. B. Arfken and H. J. Weber, *Mathematical methods for Physicists, Fourth Edition* (Academic Press, London, 1995).
- ⁸⁷ F. Gatti, C. Iung, M. Menou, and X. Chapuisat, *J. Chem. Phys.* **108**, 8821 (1998).
- ⁸⁸ D. Lemoine, *J. Chem. Phys.* **101**, 3936 (1994).
- ⁸⁹ D. Lemoine, *Chem. Phys. Letters* **224**, 483 (1994).
- ⁹⁰ D. Lemoine, *Comp. Phys. Comm.* **99**, 297 (1997).
- ⁹¹ M. Abramovitz and I. A. Stegun, *Handbook of mathematical Functions* (Dover publications, New York, 1964).
- ⁹² L. M. Delves, *Nucl. Phys.* **9**, 391 (1959).
- ⁹³ F. T. Smith, *J. Chem. Phys.* **31**, 1352 (1959).
- ⁹⁴ L. M. Delves, *Nucl. Phys.* **20**, 275 (1960).
- ⁹⁵ F. T. Smith, *Phys. Rev.* **120**, 1058 (1960).
- ⁹⁶ F. T. Smith, *J. Math. Phys.* **3**, 735 (1962).
- ⁹⁷ R. C. Whitten and F. Smith, *J. Math. Phys.* **9**, 1103 (1968).
- ⁹⁸ C. A. Mead, *J. Chem. Phys.* **72**, 3839 (1980).
- ⁹⁹ B. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **73**, 5051 (1980).
- ¹⁰⁰ B. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **79**, 1906 (1983).
- ¹⁰¹ B. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **79**, 1916 (1983).
- ¹⁰² R. T. Pack, *Chem. Phys. Letters* **108**, 333 (1984).
- ¹⁰³ R. T. Pack and G. Parker, *J. Chem. Phys.* **87**, 3888 (1987).
- ¹⁰⁴ F. LeQuéré and C. Leforestier, *J. Chem. Phys.* **92**, 247 (1990).
- ¹⁰⁵ F. LeQuéré and C. Leforestier, *J. Chem. Phys.* **94**, 1118 (1991).
- ¹⁰⁶ C. Leforestier, F. LeQuéré, K. Yamashita, and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **101**, 3806

- (1994).
- ¹⁰⁷ M. Alacid and C. Leforestier, *Int. J. Quantum Chem.* **68**, 317 (1998).
- ¹⁰⁸ J. Echave and D. C. Clary, *Chem. Phys. Letters* **190**, 225 (1992).
- ¹⁰⁹ R. A. Friesner, J. Bentley, M. Menou, and C. Leforestier, *J. Chem. Phys.* **99**, 324 (1993).
- ¹¹⁰ E. C. Kemble, *The Fundamental Principles of Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, New York, 1937), p. 394.
- ¹¹¹ J. Makarewicz, *J. Phys. A* **22**, 4089 (1989).
- ¹¹² J. G. Frey, *Mol. Phys.* **70**, 145 (1990).
- ¹¹³ P. Bartlett and B. J. Howard, *Mol. Phys.* **70**, 1001 (1990).
- ¹¹⁴ C. Leforestier, *J. Chem. Phys.* **101**, 7357 (1994).
- ¹¹⁵ C. Leforestier, L. B. Braly, K. Liu, M. J. Elrod, and R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **106**, 8527 (1997).
- ¹¹⁶ C. Leforestier, *J. Chim. Phys.* **95**, 1878 (1998).
- ¹¹⁷ M. D. Feit and J. D. Fleck, *J. Chem. Phys.* **78**, 301 (1983).
- ¹¹⁸ D. Kosloff and R. Kosloff, *J. Comp. Phys.* **52**, 35 (1983).
- ¹¹⁹ R. Kosloff and D. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **79**, 1823 (1983).
- ¹²⁰ R. Kosloff, *J. Phys. Chem.* **92**, 2087 (1988).
- ¹²¹ Z. Bačić and J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **85**, 4594 (1986).
- ¹²² Z. Bačić and J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **87**, 4008 (1987).
- ¹²³ C. Lanczos, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **45**, 255 (1950).
- ¹²⁴ H. Köppel, L. S. Cederbaum, and W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **77**, 2014 (1982).
- ¹²⁵ E. Haller, H. Köppel, and L. S. Cederbaum, *J. Mol. Struct.* **111**, 3771 (1985).
- ¹²⁶ J. K. Cullum and R. A. Willoughby, *Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalues Computations* (Birkhäuser, Boston, 1985).
- ¹²⁷ A. Nauts and R. E. Wyatt, *Phys. Rev. Letters* **51**, 2238 (1983).
- ¹²⁸ R. A. Friesner, *J. Chem. Phys.* **85**, 1462 (1985).
- ¹²⁹ J. Antikainen, R. A. Friesner, and C. Leforestier, *J. Chem. Phys.* **102**, 1270 (1995).
- ¹³⁰ G. Corey and D. Lemoine, *J. Chem. Phys.* **97**, 4115 (1992).
- ¹³¹ J. C. Light, I. P. Hamilton, and J. V. Lill, *J. Chem. Phys.* **82**, 1400 (1985).
- ¹³² D. Gotlieb and S. Orszag, *Numerical Analysis of Spectral Methods* (SIAM, Philadelphia,

- 1977).
- ¹³³ Z. Bačić and J. C. Light, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **40**, 469 (1989).
- ¹³⁴ C. Leforestier, in *4th Topsoe Summer School on Time Dependent Methods in Quantum Mechanics* (G.D.Billing, Copenhagen, 1991).
- ¹³⁵ R. Kolsloff, in *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*, edited by R. E. Wyatt and J. Z. H. Zhang (Dekker, New York, 1996), p. 185.
- ¹³⁶ W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran* (University Press, Cambridge, 1992).
- ¹³⁷ A. Nikiforov, S. K. Suslos, and V. Ouvarov, *Classical Orthogonal Polynomials of a discrete Variable* (Springer-Verlag, Berlin, 1991).
- ¹³⁸ A. Nikiforov and V. Ouvarov, *Fonctions spéciales de la physique mathématique* (Mir, Moscou, 1983).
- ¹³⁹ J. T. Muckerman, *Chem. Phys. Letters* **173**, 200 (1990).
- ¹⁴⁰ F. LeQuère, *Etude de la photodissociation de l'ozone par une méthode dépendant du temps* (Ph.D. thesis, Université d'Orsay, 1991).
- ¹⁴¹ C. Canuto, M. Y. Hussaini, A. Quarteroni, and T. Zang, *Spectral Methods in Fluid Dynamics* (Springer, New York, 1988).
- ¹⁴² R. Kosloff and D. Kosloff, *J. Comp. Phys.* **63**, 363 (1986).
- ¹⁴³ C. E. Dateo and H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **95**, 7392 (1991).
- ¹⁴⁴ D. Lemoine, *J. Chem. Phys.* **101**, 10526 (1994).
- ¹⁴⁵ G. Corey and J. W. Tromp, *J. Chem. Phys.* **103**, 1812 (1995).
- ¹⁴⁶ C. Leforestier, *J. Chem. Phys.* **94**, 6388 (1991).
- ¹⁴⁷ Y. Shi and D. J. Tannor, *J. Chem. Phys.* **92**, 2517 (1990).
- ¹⁴⁸ D. O. Harris, G. G. Engerholm, and W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **43**, 1515 (1965).
- ¹⁴⁹ B. W. Shore, *J. Chem. Phys.* **59**, 6450 (1973).
- ¹⁵⁰ C. Iung, *Etude théorique des états vibrationnels hautement excités : application à la molécule CD₃H* (Ph.D. thesis, Université d'Orsay, 1990).
- ¹⁵¹ C. C. Paige, *J. Inst. Math. Appl.* **10**, 373 (1972).
- ¹⁵² C. C. Paige, *J. Inst. Math. Appl.* **18**, 341 (1976).
- ¹⁵³ T. Ericsson and A. Ruhe, *Math. Comp* **35**, 1251 (1980).
- ¹⁵⁴ C. Iung and C. Leforestier, *J. Chem. Phys.* **102**, 8453 (1993).
- ¹⁵⁵ R. E. Wyatt, C. Iung, and C. Leforestier, *J. Chem. Phys.* **97**, 3458 (1992).

- ¹⁵⁶ C. Iung, C. Leforestier, and R. E. Wyatt, *J. Chem. Phys.* **98**, 6722 (1993).
- ¹⁵⁷ R. E. Wyatt, C. Iung, and C. Leforestier, *J. Chem. Phys.* **97**, 3477 (1992).
- ¹⁵⁸ R. E. Wyatt and C. Iung, *J. Chem. Phys.* **98**, 5191 (1993).
- ¹⁵⁹ V. A. Mandelshtam and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.* **103**, 2903 (1995).
- ¹⁶⁰ H. D. Meyer, U. Manthe, and L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Letters* **165**, 73 (1990).
- ¹⁶¹ U. Manthe, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **97**, 3199 (1992).
- ¹⁶² Y. Justum, F. Gatti, and X. Chapuisat, *Theo. Chem.* **453**, 131 (1998).
- ¹⁶³ F. Gatti, C. Iung, A. Nauts, and X. Chapuisat, in press.
- ¹⁶⁴ C. Iung, F. Gatti, A. Viel, and X. Chapuisat, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press .

