



## Université de REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

U.F.R. Sciences Exactes et Naturelles

Ecole Doctorale n° 547 : Sciences Technologies Santé

### THÈSE

Pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Reims Champagne-Ardenne**

Discipline : Optique et milieux dilués

par

**Thibault DELAHAYE**

Soutenue le 7 Novembre 2014

### **Contributions aux méthodes de calcul de spectres moléculaires à partir de surfaces *ab initio* : application à l'éthylène et au méthane**

#### **Jury**

<b>Olivier DULIEU</b>	Directeur de Recherche à l'Université Paris-Sud	Président du Jury
<b>Vincent BOUDON</b>	Directeur de Recherche à l'Université de Bourgogne	Rapporteur
<b>Patrick CASSAM-CHENAÏ</b>	Chargé de Recherche à l'Université de Nice	Rapporteur
<b>Andrei NIKITIN</b>	Professeur à l'Université de Tomsk	Examineur
<b>Johannes ORPHAL</b>	Professeur à l'Institut de Technologie de Karlsruhe	Examineur
<b>Jean VANDER AUWERA</b>	Professeur à l'Université Libre de Bruxelles	Examineur
<b>Maud ROTGER</b>	Professeur à l'Université de Reims	Membre Invité
<b>Michaël REY</b>	Chargé de Recherche à l'Université de Reims	Encadrant de Thèse
<b>Vladimir G. TYUTEREV</b>	Professeur à l'Université de Reims	Directeur de Thèse



---

## Contributions aux méthodes de calcul de spectres moléculaires à partir de surfaces *ab initio* : application à l'éthylène et au méthane

---

**Résumé :** Les travaux présentés dans ce manuscrit sont consacrés à l'étude des molécules d'éthylène  $C_2H_4$  et de méthane  $CH_4$  pour des applications planétologiques et astrophysiques. La première partie de ce travail de thèse concerne la construction de surfaces *ab initio* (surface d'énergie potentielle et surfaces de moment dipolaire) pour l'éthylène. Une procédure permettant la détermination précise de la géométrie d'équilibre de cette molécule a été mise en place, car elle conditionne en partie la précision sur les niveaux rotationnels. Dans la seconde partie, ces surfaces ont été utilisées pour le calcul des niveaux d'énergie vibrationnels de l'éthylène et des isotopologues  $^{12}C_2D_4$ ,  $^{13}C_2H_4$  et  $^{13}C^{12}CH_4$  par calcul variationnel, ainsi que l'étude des positions et intensités de raies pour les molécules  $^{12}C_2H_4$  et  $^{13}C^{12}CH_4$ . Ces nouvelles surfaces ont permis des avancées significatives pour la prédiction variationnelle *ab initio* des spectres de l'éthylène. L'extension de ces calculs à l'étude de ces spectres à des températures élevées, pour des applications astrophysiques, a été pour la première fois abordée. La dernière partie concerne la construction non empirique d'un modèle effectif pour le moment dipolaire du méthane à partir de surfaces *ab initio*. Pour cela, une technique algébrique, basée sur la méthode des transformations de contact, et développée au sein de notre équipe pour les molécules triatomiques, a été pour la première fois étendue au cas des molécules penta-atomiques. L'ensemble de ces résultats a été confronté aux informations présentes dans les bases de données spectroscopiques, ce qui a permis de valider nos différentes approches.

**Mots-clés :** Spectroscopie moléculaire, éthylène, méthane, surfaces *ab initio*, calculs variationnels, transformations de contact, modèles effectifs, moment dipolaire, shifts isotopiques.



---

## Contributions to computational methods of molecular spectra from *ab initio* surfaces : application to ethylene and methane

---

**Abstract:** The work presented in this manuscript is devoted to the study of ethylene  $C_2H_4$  and methane  $CH_4$  for planetological and astrophysical applications. The first part of this thesis concerns the construction of *ab initio* surfaces (potential energy surface and dipole moment surfaces) for ethylene molecule. A procedure for the accurate determination of the equilibrium geometry in this molecule has been established, because it determines partially the accuracy of the rotational levels. In the second part, these surfaces were used to calculate the vibrational energy levels of ethylene and isotopologues  $^{12}C_2D_4$ ,  $^{13}C_2H_4$  and  $^{13}C^{12}CH_4$  by variational calculations, and the study of the line positions and line intensities for  $^{12}C_2H_4$  and  $^{13}C^{12}CH_4$  molecules. These new surfaces have led to significant advances in *ab initio* variational predictions of ethylene spectra. For the first time, the extension of these calculations to the study of spectra at high-temperatures, for astrophysical applications were addressed. The last part concerns the non-empirical construction of effective models for the dipole moment of methane from *ab initio* surfaces. For this study, an algebraic technique based on the contact transformations approach, and developed in our team for triatomic molecules has been extended to the case of penta-atomic molecules for the very first time. All of these results was confronted with informations in spectroscopic databases, which were used to validate our approaches.

**Keywords:** Molecular spectroscopy, ethylene, methane, *ab initio* surfaces, variational calculations, contact transformations, effective models, dipole moment, isotopic shifts.



# Table des matières

Introduction	29
<b>I Des surfaces <i>ab initio</i>...</b>	<b>29</b>
<b>1 Rappels sur les calculs <i>ab initio</i></b>	<b>31</b>
1.1 Équation de Schrödinger et approximations usuelles	32
1.1.1 Hamiltonien moléculaire	32
1.1.2 Approximation adiabatique	35
1.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer	35
1.1.4 Corrections à l'approximation de Born-Oppenheimer	36
1.1.5 Calcul de structure électronique et limitations	37
1.2 Méthode de Hartree-Fock – Historique	37
1.2.1 Modèle des particules indépendantes de Hartree	37
1.2.2 Principe d'exclusion de Pauli et déterminant de Slater	38
1.2.3 Hamiltonien de Fock	39
1.2.4 Méthode SCF-LCAO et choix de la base d'orbitales atomiques	40
1.2.4.1 Le champ auto-cohérent	40
1.2.4.2 Méthode LCAO	40
1.2.4.3 Bases d'orbitales atomiques	41
1.3 La corrélation électronique et son traitement	45
1.3.1 Le problème de la corrélation coulombienne	45
1.3.2 L'interaction de configuration	46
1.3.2.1 Fonction d'IC totale (« Full-CI »)	46
1.3.2.2 L'approximation « Frozen-Core »	47
1.3.2.3 Les IC tronquées et le problème de « size extensivity »	48
1.3.3 Corrélation dynamique et statique	49
1.3.3.1 La corrélation dynamique	49
1.3.3.2 La corrélation non-dynamique	51

1.3.4	Les méthodes MCSCF/CASSCF . . . . .	51
1.3.4.1	Principe du calcul MCSCF . . . . .	51
1.3.4.2	La méthode CASSCF . . . . .	53
1.3.4.3	Au-delà de CASSCF : corrélation dynamique . . . . .	54
1.3.5	L'approche « Coupled-Cluster » . . . . .	56
1.4	Calcul des propriétés moléculaires : moment dipolaire <i>ab initio</i> . . . . .	60
1.4.1	Propriétés moléculaires : discussion générale . . . . .	60
1.4.2	Le calcul du moment dipolaire . . . . .	61
1.4.2.1	Définition du moment dipolaire . . . . .	61
1.4.2.2	Valeur moyenne du moment dipolaire . . . . .	62
1.4.2.3	Gradient d'énergie analytique . . . . .	63
1.4.2.4	Gradient d'énergie numérique . . . . .	66
1.5	Résumé du chapitre . . . . .	68
<b>2</b>	<b>Surfaces <i>ab initio</i> de l'éthylène</b>	<b>69</b>
2.1	La molécule d'éthylène . . . . .	70
2.1.1	État de l'art . . . . .	70
2.1.2	Symétries et modes de vibration des molécules $X_2Y_4$ . . . . .	73
2.1.2.1	Conventions usuelles . . . . .	73
2.1.2.2	Le groupe de symétrie $D_{2h}$ . . . . .	74
2.1.2.3	Modes normaux de vibrations des systèmes $X_2Y_4$ . . . . .	77
2.2	Méthode <i>ab initio</i> appropriée au calcul de la structure électronique de l'éthylène . . . . .	79
2.2.1	Choix de la base d'OM de référence : système mono- ou multi-configurationnel . . . . .	80
2.2.1.1	Le système $\pi$ - $\pi^*$ de l'éthylène . . . . .	80
2.2.1.2	Étude multi-référence de l'espace actif $\pi$ - $\pi^*$ . . . . .	85
2.2.2	Choix de la méthode de calcul de la corrélation électronique . . . . .	88
2.3	Grille de points <i>ab initio</i> et ajustement à une représentation analytique . . . . .	89
2.3.1	Échantillonnage des points <i>ab initio</i> dans l'espace des configurations nucléaires . . . . .	90
2.3.2	Ajustement des paramètres du modèle analytique de la SEP . . . . .	92
2.4	Structure d'équilibre . . . . .	98
2.4.1	Géométrie d'équilibre <i>ab initio</i> . . . . .	98
2.4.2	Ajustement empirique de la structure d'équilibre . . . . .	100
2.5	Surface de moment dipolaire de l'éthylène . . . . .	104
2.5.1	Calcul des grilles de points <i>ab initio</i> des surfaces de moment dipolaire	105
2.5.2	Représentation analytique des surfaces de moment dipolaire . . . . .	106
2.6	Résumé du chapitre . . . . .	109



<b>A</b>	<b>Méthode de Roothaan pour le calcul de l'énergie HF</b>	<b>111</b>
A.1	Équations de Hartree-Fock . . . . .	111
A.2	Équations de Roothaan . . . . .	113
<b>II</b>	<b>... au calcul du spectre infrarouge de l'éthylène ...</b>	<b>115</b>
<b>3</b>	<b>Équation nucléaire dans le formalisme des modes normaux</b>	<b>117</b>
3.1	Équation de Schrödinger pour les noyaux : état de l'art . . . . .	118
3.1.1	Opérateurs d'énergie cinétique . . . . .	118
3.1.2	Méthodes pour la résolution de l'ENS . . . . .	121
3.2	Hamiltonien nucléaire . . . . .	123
3.2.1	Conditions d'Eckart . . . . .	123
3.2.2	Hamiltonien quantique de vibration-rotation . . . . .	124
3.2.2.1	Hamiltonien de Darling-Dennison . . . . .	124
3.2.2.2	Hamiltonien de Watson-Eckart . . . . .	125
3.2.3	Construction de l'Hamiltonien en modes normaux . . . . .	126
3.2.3.1	Définition des coordonnées normales . . . . .	126
3.2.3.2	Prise en compte de la symétrie . . . . .	129
3.2.3.3	Paramètres d'interaction de Coriolis . . . . .	130
3.2.3.4	Coordonnées internes curvilignes . . . . .	131
3.2.3.5	Tenseur inverse d'inertie . . . . .	133
3.2.4	Développement polynomial de l'Hamiltonien . . . . .	134
3.2.4.1	Ordres de développement de l'Hamiltonien de Watson-Eckart . . . . .	134
3.2.4.2	Passage en seconde quantification . . . . .	137
3.2.5	Troncation-réduction pour le développement de l'Hamiltonien WE .	138
3.3	Résolution de l'équation nucléaire par la méthode variationnelle . . . . .	143
3.3.1	Méthode de Ritz . . . . .	143
3.3.2	Fonctions primitives de modèles exactement solubles . . . . .	145
3.3.2.1	Fonctions vibrationnelles . . . . .	145
3.3.2.2	Fonctions rotationnelles . . . . .	148
3.3.3	Calcul des niveaux rovibrationnels avec NMVar . . . . .	151
3.4	Résumé du chapitre . . . . .	156
<b>4</b>	<b>Détermination des positions rovibrationnelles de l'éthylène</b>	<b>157</b>
4.1	Propriétés de convergence . . . . .	158
4.1.1	Étude de convergence de l'Hamiltonien . . . . .	158
4.1.2	Étude de convergence de la base vibrationnelle . . . . .	161
4.2	Niveaux vibrationnels . . . . .	164
4.2.1	Isotopologue principal $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ . . . . .	164

4.2.2	Isotopologues $D_{2h}$ $^{12}\text{C}_2\text{D}_4$ et $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$ . . . . .	167
4.2.3	Isotopologue $C_{2v}$ $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ . . . . .	170
4.3	Niveaux rovibrationnels $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ . . . . .	170
4.3.1	Niveaux de l'état de base . . . . .	172
4.3.2	La tétrade $\nu_{10}/\nu_7/\nu_4/\nu_{12}$ . . . . .	174
4.3.3	La "diade" $\nu_9/\nu_{11}$ . . . . .	176
4.4	Résumé du chapitre . . . . .	179
<b>5</b>	<b>Prédictions variationnelles des spectres infrarouges de l'éthylène</b>	<b>181</b>
5.1	Calculs des intensités de l'éthylène . . . . .	182
5.1.1	Absorption intégrée pour les transitions dipolaires électriques . . . . .	182
5.1.2	Règles de sélection des transitions dipolaires électriques . . . . .	183
5.1.3	Comparaison des nouvelles surfaces de moment dipolaire . . . . .	184
5.2	Prédictions des raies de l'éthylène $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ . . . . .	185
5.2.1	Comparaison avec les données de HITRAN . . . . .	186
5.2.2	Prédictions dans la région 1800-2300 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	191
5.2.3	Bande fondamentale $\nu_4$ . . . . .	193
5.2.4	Bande fondamentale $\nu_{10}$ . . . . .	197
5.3	Prédictions des raies de l'éthylène $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ . . . . .	197
5.4	Extension vers les hautes températures – Perspectives . . . . .	200
5.5	Résumé du chapitre . . . . .	203
<b>B</b>	<b>Hamiltonien moléculaire classique</b>	<b>205</b>
B.1	Énergie cinétique classique des noyaux : approche Lagrangienne . . . . .	205
B.2	Forme hamiltonienne de l'énergie cinétique . . . . .	208
<b>C</b>	<b>Hamiltonien pour <math>\text{C}_2\text{H}_4</math> : application numérique</b>	<b>211</b>
C.1	Transformation des coordonnées internes en coordonnées cartésiennes . . . . .	211
C.2	Matrices G, F et L . . . . .	213
C.3	Matrice $l_v$ et paramètres de Coriolis . . . . .	214
C.4	Surface de potentiel de $\text{C}_2\text{H}_4$ en coordonnées normales . . . . .	215
<b>III</b>	<b>... et des intensités dipolaires électriques du méthane.</b>	<b>219</b>
<b>6</b>	<b>Hamiltonien effectif par transformations de contact</b>	<b>221</b>
6.1	Approches perturbatives et modèles effectifs : état de l'art . . . . .	222
6.2	Transformations de contact : méthode de Van Vleck . . . . .	226
6.3	Classement des termes perturbés – schémas d'ordre . . . . .	229
6.3.1	Le schéma de Oka . . . . .	230
6.3.2	Le schéma de Amat-Nielsen . . . . .	230

6.3.3	Le schéma de Parker-Watson : TC séquentielles . . . . .	231
6.4	Méthode des transformations de contact appliquée à l'Hamiltonien . . . . .	232
6.4.1	Hamiltoniens effectifs . . . . .	233
6.4.2	Détermination des générateurs $S$ : technique des superopérateurs . . . . .	235
6.5	Algèbre rovibrationnelle de l'Hamiltonien . . . . .	237
6.5.1	Opérateurs élémentaires pour l'algèbre vibrationnelle . . . . .	237
6.5.2	Algèbre rotationnelle . . . . .	238
6.5.2.1	Opérateurs élémentaires pour l'algèbre rotationnelle . . . . .	238
6.5.2.2	Opérateurs de base $\mathcal{R}$ dans le groupe $D_2$ . . . . .	239
6.5.3	Opérateurs élémentaires pour l'algèbre rovibrationnelle . . . . .	240
6.6	Résumé du chapitre . . . . .	242
<b>7</b>	<b>Moment dipolaire effectif : application au méthane</b> . . . . .	<b>243</b>
7.1	Analyses des bandes du méthane : État de l'art . . . . .	244
7.2	Opérateur moment dipolaire effectif . . . . .	246
7.2.1	Dipôle initial issu de SMD . . . . .	246
7.2.2	Transformation du moment dipolaire . . . . .	247
7.3	Algèbre rovibrationnelle pour le moment dipolaire . . . . .	249
7.3.1	Opérateurs rotationnels élémentaires $\mathfrak{R}$ . . . . .	249
7.3.2	Calcul des commutateurs dans la représentation ${}^k\mathfrak{R}_{n,m,2l}^\epsilon$ . . . . .	252
7.3.2.1	Limitations des techniques de calcul antérieures . . . . .	252
7.3.2.2	Procédure générale pour le calcul des constantes de structure de l'algèbre . . . . .	253
7.4	Moment dipolaire effectif du méthane . . . . .	256
7.4.1	Changement d'axes $T_d \leftrightarrow C_{3v}$ pour $\text{CH}_4$ . . . . .	256
7.4.2	Formalisme tensoriel pour les modèles effectifs dans le groupe $T_d$ . . . . .	258
7.4.3	Opérateurs moments de transition transformés dans le formalisme ITO . . . . .	259
7.4.4	Comparaison des paramètres <i>ab initio</i> et empiriques . . . . .	259
7.4.5	Calcul des intensités par l'approche effective avec le code MIRS . . . . .	262
7.5	Prédictions non empiriques des intensités du méthane dans la région 0 - 3200 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	263
7.5.1	Spectre rotationnel de l'état de base . . . . .	263
7.5.2	Diade et Pentade . . . . .	266
7.5.3	Bandes chaudes : Diade - Diade . . . . .	273
7.6	Résumé du chapitre . . . . .	277
<b>D</b>	<b>Propriétés des représentations vibrationnelle <math>V</math> et rotationnelles <math>\mathcal{R}</math> et <math>\mathfrak{R}</math></b> . . . . .	<b>279</b>
D.1	Commutateurs et anti-commutateurs dans la représentation $V$ . . . . .	279
D.2	Commutateurs et anti-commutateurs dans la représentation $\mathcal{R}$ . . . . .	281

D.3	Exemples de commutateurs et anti-commutateurs dans la représentation $\mathfrak{R}$	283
<b>E</b>	<b>Relations entre les schémas d'ordre de Parker - Watson et d'Amat - Nielsen</b>	<b>285</b>
<b>F</b>	<b>Ordonnement des termes dans Mol_CT</b>	<b>287</b>
<b>G</b>	<b>Interface graphique à TENSOR</b>	<b>291</b>

# Table des figures

1	Approches “locales” et globales pour le calcul de spectres à partir de surfaces <i>ab initio</i> . . . . .	25
2	Description schématique des procédures et codes développés au sein de l’équipe PMT pour les prédictions théoriques de spectres rovibrationnels de l’éthylène et du méthane. . . . .	26
1.1	Représentation d’une orbitale de Slater ( $1s$ ) et son approximation par une combinaison linéaire d’une, deux ou trois fonctions gaussiennes. . . . .	43
1.2	Corrélation dynamique radiale dans l’atome d’Hélium. . . . .	50
1.3	Classification des orbitales dans un calcul CASSCF. . . . .	55
1.4	Définition du moment dipolaire . . . . .	61
2.1	Conventions pour les axes moléculaires des systèmes du type $X_2Y_4$ . . . . .	74
2.2	Opérateurs de symétrie du groupe $D_{2h}$ . . . . .	75
2.3	Modes normaux de vibration de la molécule d’éthylène. . . . .	78
2.4	Schématisme du déterminant séculaire 12D pour l’éthylène. . . . .	82
2.5	Orbitales $\pi$ et $\pi^*$ de l’éthylène à l’équilibre. . . . .	84
2.6	Orbitales $\pi$ et $\pi^*$ de l’éthylène pour un angle de torsion de $90^\circ$ . . . . .	85
2.7	Définition du CAS(2,2) pour la molécule d’éthylène. . . . .	86
2.8	Évolution du poids au carré des configurations principales lors de la rotation des deux groupes méthylène de la molécule d’éthylène. . . . .	87
2.9	Évolution de l’énergie électronique de l’état fondamental de la molécule d’éthylène lors de la rotation des deux groupes méthylène. . . . .	88
2.10	Courbes de potentiel unidimensionnelles pour les douze coordonnées symétrisées de l’éthylène. . . . .	91
2.11	Distribution de la densité de points <i>ab initio</i> calculés et erreurs entre la représentation analytique et les énergies électroniques <i>ab initio</i> . . . . .	93
2.12	Dispersion des valeurs des diagnostics $T_1$ et $D_1$ pour les différentes configurations nucléaires de la grille de points <i>ab initio</i> échantillonnant la SEP. . . . .	94
2.13	Représentation de la fonction de poids $w(E)$ . . . . .	96

2.14	Erreurs de l'ajustement de la composante $z$ de la SMD de l'éthylène pour les 82 542 valeurs <i>ab initio</i> calculées au niveau de théorie CCSD(T)/VQZ.	107
3.1	Coupe unidimensionnelle en coordonnées normales des potentiels $\mathcal{V}_{red}^{(6)}(q)$ , $\mathcal{V}^{(6)}(q)$ et $\mathcal{V}^{(10)}(q)$ de la molécule de méthane en fonction de la coordonnée d'élongation $q_{2a}$ .	139
3.2	Diagramme des procédures implémentées dans NMod pour le calcul de l'Hamiltonien de Watson-Eckart à partir de la fonction d'énergie potentielle.	142
3.3	Représentation graphique du potentiel de Morse ainsi qu'un potentiel harmonique pour comparaison.	149
4.1	Coupes unidimensionnelles des potentiels $\mathcal{V}_{red}^{(16-8)}(q)$ , $\mathcal{V}_{red}^{(10-6)}(q)$ , $\mathcal{V}^{(10)}(q)$ , $\mathcal{V}^{(6)}(q)$ et $\mathcal{V}_{ab\ initio}(q)$ pour les coordonnées $q_{10}$ et $q_8$ de l'éthylène.	160
4.2	Convergence des niveaux de vibration de la molécule d'éthylène en fonction de diverses bases vibrationnelles.	163
4.3	Écarts entre les niveaux rotationnels de l'état de base de $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ déduits de l'expérience et calculés, jusqu'à $J = 5$ , pour trois ensembles de paramètres d'équilibre.	174
4.4	Écarts entre les niveaux rovibrationnels de la diade $\nu_9/\nu_{11}$ de $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ déduits de l'expérience et calculés, jusqu'à $J = 5$ , pour deux ensembles de paramètres d'équilibre.	178
5.1	Spectre vibrationnel synthétique IR et Raman des modes fondamentaux de l'éthylène.	184
5.2	Écarts (%) entre les intensités calculées variationnellement à partir de deux SMD <i>ab initio</i> (VQZ et VTZ-F12) et les données HITRAN, pour les bandes $\nu_4, \nu_7, \nu_{12}, \nu_{11}, \nu_9$ .	185
5.3	Intensités en échelle logarithmique des transitions calculées variationnellement ( $J = 45$ ) et celles issues des données HITRAN pour l'éthylène entre 0 et $5000\text{ cm}^{-1}$ .	186
5.4	Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des calculs variationnels <i>ab initio</i> et les transitions présentes dans HITRAN 2012 pour l'éthylène entre 0 et $3200\text{ cm}^{-1}$ .	187
5.5	Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des calculs variationnels <i>ab initio</i> et les transitions présentes dans HITRAN 2012 dans la région $690\text{-}790\text{ cm}^{-1}$ de l'éthylène.	188
5.6	Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des calculs variationnels <i>ab initio</i> et les transitions présentes dans HITRAN 2012 dans la région $850\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ de l'éthylène.	189

5.7	Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des calculs variationnels <i>ab initio</i> et les transitions présentes dans HITRAN 2012 dans la région 1380-1500 $\text{cm}^{-1}$ de l'éthylène. . . . .	190
5.8	Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des calculs variationnels <i>ab initio</i> et les transitions présentes dans HITRAN 2012 dans la région 2900-3250 $\text{cm}^{-1}$ de l'éthylène. . . . .	190
5.9	Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des calculs variationnels <i>ab initio</i> , et les données expérimentales et les analyses, dans les régions 1800-2300 et 1820-1940 $\text{cm}^{-1}$ de l'éthylène. . . . .	192
5.10	Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des calculs variationnels <i>ab initio</i> , et les données expérimentales et les analyses de Flaud <i>et al.</i> , dans la région 1950-2300 $\text{cm}^{-1}$ de l'éthylène. . . . .	193
5.11	Comparaison entre les données HITRAN et les prédictions variationnelles <i>ab initio</i> pour la bande $\nu_4$ de l'éthylène. . . . .	194
5.12	Comparaison entre les données HITRAN et les nouvelles analyses par modèle effectif empirique pour la bande $\nu_4$ de l'éthylène. En pointillés noirs : anciens paramètres de $D_{2h}TDS$ pour lesquels nous avons mis en avant des irrégularités. En rose : résultats de l'analyse après réajustement (voir texte).195	195
5.13	Comparaisons entre les intensités présentes dans HITRAN, ajustées empiriquement et variationnelles pour la bande $\nu_{10}$ de l'éthylène. . . . .	196
5.14	Intensités en échelle logarithmique des transitions calculées variationnellement ( $J = 31$ ) et celles issues des données HITRAN pour l'isotopologue $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ entre 0 et 5000 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	198
5.15	Spectre variationnel de $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ entre 0 et 5000 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	198
5.16	Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des calculs variationnels <i>ab initio</i> , et les données expérimentales et analyses de Flaud <i>et al.</i> , dans la région 700-1190 $\text{cm}^{-1}$ de l'isotopologue $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ . . . . .	199
5.17	Intensités en échelle logarithmique des bandes froides et des bandes chaudes de l'éthylène, déterminée par calcul variationnel ( $J = 49$ ) pour trois températures : 296 K, 750 K et 1000 K. . . . .	201
6.1	Lien entre les approches des modèles effectifs et globales établi par les transformations de contact. . . . .	224
6.2	Schéma des transformations de contact successives pour l'Hamiltonien. . . . .	233
7.1	Conventions d'axes pour l'orientation dans $T_d$ et $C_{3v}/C_s$ , reliées ensemble par la rotation $\mathcal{R}_x$ . . . . .	256
7.2	Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact et les transitions présentes dans HITRAN 2008 pour l'état de base du méthane. . . . .	264

7.3	Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact et les transitions présentes dans HITRAN 2008 pour l'état de base du méthane. . . . .	265
7.4	Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact et les transitions présentes dans HITRAN 2008 pour diade du méthane. . . . .	266
7.5	Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact et les transitions présentes dans HITRAN 2008 pour la diade du méthane dans les régions 1220-1380 $\text{cm}^{-1}$ et 1530-1670 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	269
7.6	Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact et les transitions présentes dans HITRAN 2008 pour la pentade du méthane. . . . .	270
7.7	Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact et les transitions présentes dans HITRAN 2008 pour la bande fondamentale $\nu_3$ du méthane. . . . .	270
7.8	Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact et les transitions présentes dans HITRAN 2008 pour la bande fondamentale interdite $\nu_1$ du méthane. . . . .	271
7.9	Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact et les transitions présentes dans HITRAN 2008 pour la bande harmonique $2\nu_2$ du méthane. . . . .	271
7.10	Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact et les transitions présentes dans HITRAN 2008 pour la bande harmonique $2\nu_4$ du méthane. . . . .	272
7.11	Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact et les transitions présentes dans HITRAN 2008 pour la bande de combinaison $\nu_2 + \nu_4$ du méthane. . . . .	272
7.12	Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact et les transitions présentes dans HITRAN 2008 pour la bande de différence $\nu_4 - \nu_4$ du méthane. . . . .	273
7.13	Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact et les transitions présentes dans HITRAN 2008 pour la bande de différence $\nu_4 - \nu_2$ du méthane. . . . .	274
7.14	Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact et les transitions calculées avec les mêmes surfaces <i>ab initio</i> par NMVar pour la bande de différence $\nu_4 - \nu_2$ du méthane. . . . .	275
G.1	Onglet de contrôle de NMod (construction du modèle d'Hamiltonien). . . . .	292



G.2	Exemple de construction de l'Hamiltonien de Watson-Eckart avec NMMod.	293
G.3	Onglet de contrôle de NMVar (calcul des niveaux rovibrationnels et des intensités par méthode variationnelle).	293
G.4	Onglet de contrôle de NMPlot (représentation graphique des coupes de potentiel et des spectres moléculaires).	294
G.5	Exemple de représentation graphique de coupes de potentiel unidimensionnelles avec NMPlot.	295
G.6	Exemple de représentation graphique d'un spectre moléculaire avec NMPlot.	296



# Liste des tableaux

1.1	Size-properties des méthodes <i>ab initio</i> . . . . .	49
1.2	Scalabilité formelle de diverses méthodes de structure électronique comme fonction du nombre de fonctions de base $N$ . . . . .	59
1.3	Exemple de propriétés moléculaires pouvant être calculée comme dérivées de l'énergie. . . . .	65
2.1	Correspondance entre les axes $a, b, c$ et $x, y, z$ pour les différentes représentations . . . . .	74
2.2	Table de caractères du groupe de symétrie $D_{2h}$ . . . . .	76
2.3	Table de multiplication des représentations irréductibles de $D_{2h}$ . . . . .	76
2.4	Fréquences harmoniques de $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ en $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	79
2.5	Statistiques pour l'ajustement de la SEP aux énergies électroniques <i>ab initio</i> . . . . .	97
2.6	Comparaison des fréquences harmoniques calculées et empiriques de $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ en $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	97
2.7	Paramètres de la géométrie d'équilibre de la molécule d'éthylène optimisés au niveau CCSD(T) avec diverses bases et les niveaux rotationnels $J = 1$ correspondant. . . . .	99
2.8	Comparaison entre les géométries d'équilibre de la molécule d'éthylène obtenues empiriquement et de façon purement <i>ab initio</i> . . . . .	103
2.9	Statistiques pour l'ajustement des points <i>ab initio</i> des deux SMD CCSD(T)/cc-pVQZ et CCSD(T)/cc-pVTZ-F12 à une représentation analytique. Le nombre de paramètres intervenant dans le développement de la surface analytique est indiqué pour chaque composante. . . . .	108
3.1	Exemples d'éléments matriciels des opérateurs vibrationnels $\{q, \mathbf{p}\}$ dans la base de l'oscillateur harmonique linéaire. . . . .	147
3.2	Types de symétrie des états rotationnels en fonction de la parité des nombres quantiques $K_a, K_c$ (représentation $I^r$ ). . . . .	151

4.1	Propriétés de convergence et dimension du modèle de l'Hamiltonien de $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ , comparé au modèle de référence $H_{10}$ . . . . .	159
4.2	Nombres quantiques de vibration maximums et coefficients de poids pour les bases $F_{\kappa_1}(13)$ et $F_{\kappa_2}(13)$ . . . . .	161
4.3	Dimensions des blocs d'irreps et propriétés de convergence des bases $F(v_{max})$ par rapport à la base de référence $F_{\kappa_2}(13)$ , en considérant le modèle de l'Hamiltonien $H_{10\rightarrow 6}^a$ pour $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ . . . . .	162
4.4	Comparaison entre les calculs <i>ab initio</i> des niveaux vibrationnels de $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ avec notre base $F_{\kappa_2}(13)$ , les calculs effectués par Avila et Carrington et Carter et <i>al.</i> , et les données expérimentales disponibles, jusqu'à $7800\text{ cm}^{-1}$ . 165	
4.5	Comparaison entre les centres de bande et les "shifts" isotopiques de la molécule $^{12}\text{C}_2\text{D}_4$ calculés et observés. . . . .	168
4.6	Comparaison entre les centres de bande et les shifts isotopiques de la molécule $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$ calculés et observés. . . . .	169
4.7	Comparaison entre les centres de bande et les shifts isotopiques de la molécule $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ calculés et observés. . . . .	171
4.8	Niveaux d'énergie rotationnels de l'état de base de $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ , calculés à partir de notre SEP avec notre équilibre optimisé, et comparés aux valeurs déduites de l'expérience. . . . .	173
4.9	Dépendance rotationnelle des niveaux d'énergie de la tétrade $\nu_{10}/\nu_7/\nu_4/\nu_{12}$ de $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ comparée aux valeurs déduites des spectres expérimentaux. . . . .	175
4.10	Dépendance rotationnelle des niveaux d'énergie de la diade $\nu_9/\nu_{11}$ de $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ comparée aux valeurs déduites des spectres expérimentaux. . . . .	177
5.1	Écart (%) entre les intensités intégrées de raies obtenues par calcul variationnel <i>ab initio</i> et issues de HITRAN pour les bandes $\nu_4, \nu_{10}, \nu_7, \nu_{12}, \nu_{11}, \nu_9$ de l'éthylène (cutoff $10^{-26}\text{ cm.molecule}^{-1}$ ). . . . .	188
5.2	Comparaison entre les intensités intégrées calculées à partir des prédictions variationnelles <i>ab initio</i> et des données HITRAN pour les bandes $\nu_4, \nu_7, \nu_{10}, \nu_{12}, \nu_9, \nu_{11}$ de l'éthylène. . . . .	191
5.3	Intensité intégrée des bandes froides et des bandes chaudes à 296 K, 750 K et 1000 K de la molécule d'éthylène entre 0 et $4500\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	202
C.1	Paramètres de couplage de Coriolis de $\text{C}_2\text{H}_4$ . . . . .	215
C.2	Comparaison des constantes de force linéaires, quadratiques et cubiques du potentiel Taylor $V^{(6)}(q)$ et du potentiel réduit $V^{(10\rightarrow 6)}(q)$ de $\text{C}_2\text{H}_4$ en coordonnées normales. . . . .	216
6.1	Table des contributions intervenant lors du calcul de $O_{eff}$ . . . . .	228

7.1	Exemple de comparaison entre les paramètres effectifs du moment dipolaire du méthane à l'ordre quatre déterminés par la méthode des transformations de contact et ceux calculés à partir de l'ajustement des intensités <i>ab initio</i> obtenues par calcul variationnel. . . . .	260
7.2	Comparaison du paramètre $\mu_0$ de l'état de base déterminé par transformations de contact et ceux présents dans la littérature. . . . .	264
7.3	Intensités intégrées pour le spectre rotationnel de l'état de base calculées à partir des intensités <i>ab initio</i> TC et variationnelles, et les intensités HITRAN 2008 jusqu'à $J = 20$ (cutoff à $10^{-28}$ cm.molecule <sup>-1</sup> ). Toutes les intensités sont en cm.molecule <sup>-1</sup> . . . . .	265
7.4	Intensités intégrées $\sum S_{is}$ de la diade et de la pentade calculées à partir des intensités <i>ab initio</i> TC et variationnelles, et des intensités HITRAN 2008 jusqu'à $J = 20$ (cutoff à $10^{-28}$ cm.molecule <sup>-1</sup> ). Toutes les intensités sont en cm.molecule <sup>-1</sup> . . . . .	267
7.5	Exemple de comparaisons entre nos prédictions <i>ab initio</i> pour <sup>12</sup> CH <sub>4</sub> obtenues par calcul variationnel et par transformations de contact, et la base de donnée HITRAN 2008 pour quelques raies fortes de la diade et de la pentade. . . . .	268
7.6	Intensités intégrées pour la bande de différence diade-diade calculées à partir des intensités TC, variationnelles et HITRAN 2008 jusqu'à $J = 20$ (cutoff à $10^{-28}$ cm.molecule <sup>-1</sup> ). Toutes les intensités sont en cm.molecule <sup>-1</sup> . . . . .	274
D.1	Exemples de commutateurs et anti-commutateurs entre les représentations rotationnelles $\mathcal{R}$ et $\mathfrak{R}$ , calculés avec notre code (Maple). . . . .	283



# Introduction

Depuis plusieurs années, l'équipe Physique Moléculaire Théorique (PMT) du GMSA a su développer des méthodes et des outils théoriques originaux appliqués à la spectroscopie moléculaire. Historiquement, ses sujets d'étude privilégiés étaient les molécules triatomiques d'intérêt atmosphérique ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_3$ ), et ont été étendus par la suite aux toupies symétriques et sphériques d'intérêt astrophysique ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{PH}_3$ ). L'une des spécificités de notre équipe est qu'elle possède des compétences dans les trois domaines de la spectroscopie moléculaire, c'est-à-dire à la fois dans les calculs de structure électronique (chimie quantique), les prédictions *ab initio* de transitions par calcul variationnel et les analyses de spectres (en collaboration avec Tomsk) à l'aide de modèles effectifs<sup>a</sup>. Ainsi, l'objet de cette thèse est triple et portera également sur ces trois thématiques.

Concernant les calculs de chimie quantique, de récentes surfaces d'énergie potentielle (SEP) et de moment dipolaire (SMD) ont été construites au GSMA pour les molécules triatomiques ( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), ainsi qu'en collaboration avec A. Nikitin de Tomsk pour des toupies symétriques ( $\text{PH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_3\text{Li}$ ) et sphériques ( $\text{CH}_4$ ) tétra- et penta-atomiques. Toutes ces molécules présentent un intérêt majeur pour des applications atmosphériques, planétologiques et astrophysiques, et pour certaines, l'information manque cruellement dans plusieurs régions spectrales. Ces surfaces ont permis de prédire récemment les spectres rovibrationnels avec une grande précision, pour des calculs à basses et très hautes températures, notamment pour  $\text{CH}_4$  (jusqu'à 2000 K) et  $\text{PH}_3$ . À terme, ces calculs visent à fournir des bases de données théoriques très précises à la communauté spectroscopique, permettant de combler certaines lacunes dans les bases actuelles, généralement limitées à certaines régions spectrales et seulement adaptées aux basses températures ( $T \leq 296\text{K}$ ).

L'approche considérée pour l'ensemble de ces prédictions est l'approche globale de type variationnelle. À partir d'une SEP, d'une SMD et d'un opérateur d'énergie cinétique, il est alors possible d'obtenir les niveaux d'énergie, les fonctions d'ondes, les fréquences et intensités de transitions des systèmes considérés. Ainsi, cette méthode permet d'avoir une vue globale du spectre, tout en incluant simultanément l'ensemble de bandes froides et des bandes chaudes (pour un cutoff sur l'énergie de l'état inférieur (bandes chaudes)  $E_{inf}$

et en intensité  $I_{max}$  donné). De récentes améliorations et optimisations dans notre code variationnel pour la prédiction de spectres ont permis des avancées significatives dans la description de molécules tétra- et penta-atomiques. L'étape suivante a donc été d'étendre ces études aux molécules hexa-atomiques, et en particulier l'éthylène  $C_2H_4$  qui présente également un intérêt astrophysique.

Toutefois, lorsque le nombre d'atomes augmente, l'approche variationnelle montre ses propres limitations. En effet, il est nécessaire d'avoir accès à une grande puissance de calcul, une capacité de stockage sur le disque ( $> 1To$ ) et en mémoire importante, afin de pouvoir traiter et diagonaliser numériquement les matrices de très grande taille nécessaires au calcul des niveaux rovibrationnels. L'augmentation rapide des puissances de calcul actuelles permet cependant de considérer des systèmes de plus en plus gros, ou des états de plus en plus excités (par exemple l'application aux gaz chauds). Une approche complémentaire est développée depuis de nombreuses années<sup>a,b</sup> Tyuterev *et al.*, en collaboration avec S. Tashkun de l'IOA (Tomsk). Cette méthode vise en quelque sorte à effectuer une synthèse entre l'approche globale et l'approche locale effective, empirique et traditionnellement employée pour l'analyse de spectres expérimentaux à une précision métrologique. Elle permet de propager l'information entre ces deux approches. Cette démarche repose sur la méthode des Transformations de Contact (TC) à partir de surfaces *ab initio*. Même si les principes théoriques des TC sont bien établis, cette méthode a surtout été développée pour des applications qualitatives, soit pour comprendre l'apparition de certains termes dans les modèles effectifs, soit pour établir des relations approchées pour certaines constantes spectroscopiques. Le développement de cette méthode pour des calculs de spectres approchant la précision expérimentale constitue une démarche originale de notre équipe. Elle a été appliquée avec succès aux prédictions des positions et des intensités de raies de molécules triatomiques ( $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $O_3$ ), et étendue très récemment au calcul des niveaux rovibrationnels du méthane. Trois thèses soutenues au GSMA (H. Seghir, J. Lamouroux et R. Kochanov) ont contribué à ces travaux. Jusqu'à présent, le développement de la méthode des TC pour l'opérateur moment dipolaire (et donc le calcul des intensités) était limité dans notre équipe aux molécules triatomiques.

Le travail de thèse présenté ici s'inscrit dans les différentes thématiques de l'équipe. Il vise à étendre pour la première fois les prédictions théoriques pour les positions et les intensités de raies aux systèmes à six atomes, et en particulier à la molécule d'éthylène. Pour cela de nouvelles surfaces *ab initio* (en collaboration avec A. Niktin, Tomsk, et P. Szalay, Budapest) et l'extension de l'approche globale utilisée jusqu'ici pour les molécules tétra- et penta-atomiques (M. Rey) sont nécessaires. En parallèle, nous nous sommes également intéressés à l'extension des TC pour le moment dipolaire de molécules possédant plus de trois atomes, à partir de modèles effectifs non empiriques. Le propos de cette thèse est donc triple, puisqu'elle porte sur trois sujets différents, mais complémentaires,



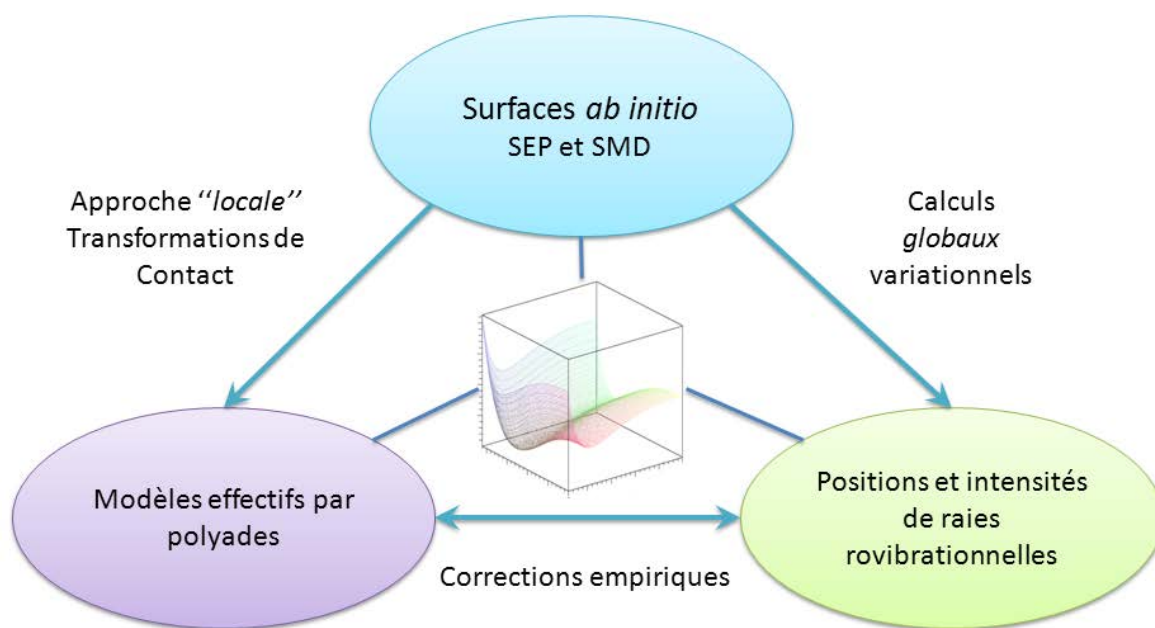


FIGURE 1 – Approches “locales” et globales pour le calcul de spectres à partir de surfaces *ab initio*.

représentés schématiquement par la Figure 1. Le développement de ce manuscrit et des travaux exposés se fera donc en trois parties distinctes.

Dans une première partie, nous rappellerons tout d’abord les principaux aspects et méthodes pour le calcul de structures électroniques en chimie quantique. Nous étendrons ces rappels aux calculs *ab initio* des propriétés moléculaires, telles que le moment dipolaire. Ce premier chapitre sera aussi l’occasion de définir les principales approximations avec lesquelles nous traiterons tout au long de ce manuscrit. Ensuite, nous présenterons brièvement la molécule d’éthylène et les principales étapes du calcul de nouvelles surfaces *ab initio* (surfaces d’énergie potentielle et de moment dipolaire) pour ce système. Nous serons ainsi amenés à discuter du choix de la méthode de chimie quantique considérée pour la détermination des points *ab initio*, mais aussi de la construction de la grille de points ainsi que de son ajustement par une représentation analytique, et les différents défis que cela représente. Une attention particulière sera portée sur l’optimisation de la géométrie d’équilibre de l’éthylène, où nous verrons que sa précision impacte fortement celle des niveaux rotationnels.

La deuxième partie de ce manuscrit sera dédiée à la résolution de l’équation de Schrödinger nucléaire (ESN) pour les prédictions des spectres rovibrationnels de l’éthylène, à partir de nos surfaces (première partie). Après un bref aperçu des divers modèles théoriques et méthodes pour la résolution de l’ESN, nous présenterons en détail le modèle d’Hamiltonien de Watson-Eckart que nous utiliserons dans l’ensemble de nos calculs. Nous évoquerons la construction des différents termes de cet Hamiltonien, ainsi que la

présentation de techniques originales (troncation, réduction...) développées au sein de l'équipe PMT, et implémentées dans notre code NMMod. Nous aborderons également les méthodes variationnelles globales pour le calcul des niveaux rovibrationnels et des intensités de raies, et discuterons des propres caractéristiques de notre code variationnel NMVar. L'ensemble des codes NMMod et NMVar constitue la suite TENSOR (Theoretical Expansion in Normal modes of Symmetry-adapted Operators and Ritz variational approach), dont le développement a permis ces dernières années de grands progrès dans la description des spectres de molécules à quatre ou cinq atomes ( $\text{PH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{D}$ ). L'extension de ces calculs à la molécule d'éthylène sera le sujet principal de cette partie. Nous présenterons tout d'abord les résultats des calculs variationnels pour la détermination des niveaux rovibrationnels de l'éthylène et ses isotopologues, à partir de notre nouvelle surface d'énergie potentielle. Le calcul des "shifts" isotopiques sera également abordé. Pour finir, nous étendrons cette étude aux calculs des positions et intensités de raies de l'éthylène  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  et de l'isotopologue  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ . Brièvement, nous discuterons des perspectives d'extension de cette étude vers des températures élevées.

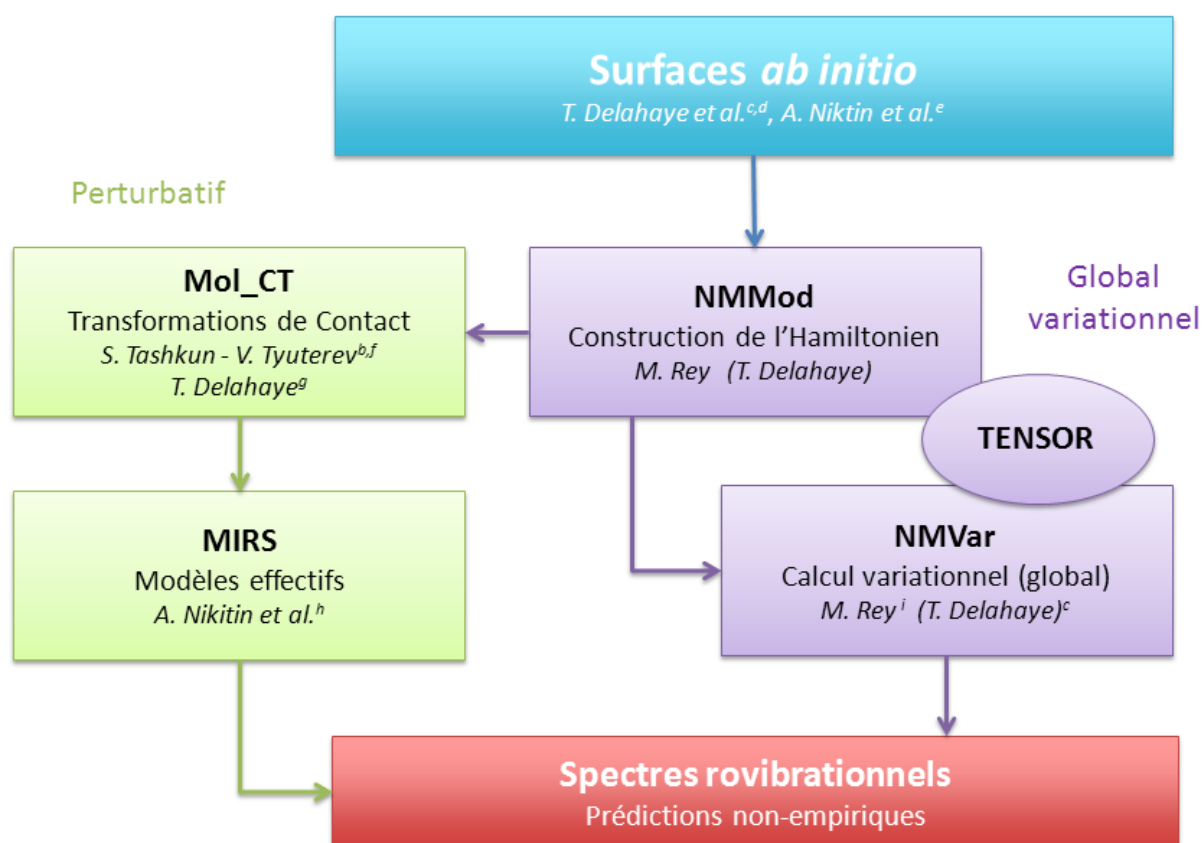


FIGURE 2 – Description schématique des procédures et codes développés au sein de l'équipe PMT, en collaboration avec Tomsk, pour les prédictions théoriques de spectres rovibrationnels de l'éthylène et du méthane. Le nom des personnes ayant contribué au développement des codes ou à leur utilisation pour ce sujet de travail est indiqué.

Enfin, au cours de la troisième partie, nous présenterons la méthode des Transformations de Contact (TC), et nous l'appliquerons au cas du méthane. Nous évoquerons ainsi le principe général des TC et la construction de l'Hamiltonien effectif. Les notions de schémas d'ordre ainsi que les représentations vibrationnelles et rotationnelles adaptées aux calculs des TC seront également introduits. Dans le chapitre suivant, nous étendrons ce principe à la construction de modèles effectifs pour le moment dipolaire. Pour cela une nouvelle représentation rotationnelle, adaptée au calcul des TC du moment dipolaire sera introduite. La fin de cette partie sera consacrée à la présentation des résultats des calculs d'intensité pour le méthane, à partir des paramètres effectifs du dipôle déterminés de façon non empirique par TC à partir de la surface de moment dipolaire récemment calculée dans notre équipe.

Afin de bien comprendre l'utilité et la fonction des codes développés dans notre équipe, ainsi que les liens possibles entre ceux-ci, nous présentons dans la Figure 2 un diagramme récapitulatif des différentes étapes pour les prédictions de spectres à haute résolution. Les études précédentes (PH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>D) et celle présentée dans ce travail n'ont été possibles que par une répartition efficace des tâches et la mise en commun des compétences de chacun. En ce qui nous concerne, nous travaillons en étroite collaboration avec une équipe de l'IOA de Tomsk (A. Nikitin et S. Tashkun). Nous indiquons donc dans la Figure 2 les étapes pendant lesquelles les différents collaborateurs interviennent (ou sont intervenus lors du développement des codes).

### Références

- [a]. Rapport et Projet d'activité de l'équipe "Physique moléculaire théorique et modélisation numérique" du Groupe de Spectroscopie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA) UMR CNRS 6889/7331, Université de Reims (2006, 2010).
- [b]. V. Tyuterev, S. Tashkun, M. Rey, R. Kochanov, A. Nikitin, and T. Delahaye, *Accurate Spectroscopic Models for Methane Polyads Derived from a Potential Energy Surface Using High-Order Contact Transformations*, J. Phys. Chem. A **117**, 13779 (2013).
- [c]. T. Delahaye, A. Nikitin, M. Rey, P. G. Szalay, and V. G. Tyuterev, *A new accurate ground-state potential energy surface of ethylene and predictions for rotational and vibrational energy levels*, J. Chem. Phys. **141**, 104301 (2014).
- [d]. T. Delahaye, A. Nikitin, M. Rey, and V. G. Tyuterev, *New dipole moment surface of ethylene*, en préparation...
- [e]. A. V. Nikitin, M. Rey, and V. G. Tyuterev, *New dipole moment surfaces of methane*, Chem. Phys. Lett. **565**, 5 (2013).
- [f]. V. G. Tyuterev, S. A. Tashkun, and H. Seghir, *High-Order Contact Transformations : General Algorithm, Computer Implementation and Triatomic Tests*, in Proc. SPIE - Int.

Soc. Opt. Eng., volume 5311, pages 164-175, 2004.

[g]. T. Delahaye, *Non-empirical construction of the effective dipole moment of methane by Contact Transformations*, Communication orale HRMS 2014 : Bologna (2014).

[h]. A. V. Nikitin, J.-P. Champion and V. G. Tyuterev, *The MIRS computer package for the modeling of vibration-rotation spectra of polyatomic molecules*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **82**, 230 (2003).

[i]. M. Rey, A. V. Nikitin, and V. G. Tyuterev, *First principles intensity calculations of the methane rovibrational spectra in the infrared up to  $9300\text{ cm}^{-1}$* , Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 10049 (2013).

Première partie

Des surfaces *ab initio*...



# Rappels sur les calculs *ab initio*

*Points essentiels :*

- Résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire électronique.
- Prise en compte de la corrélation électronique (méthodes MRCI et CC).
- Calcul du moment dipolaire *ab initio*.

## Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Équation de Schrödinger et approximations usuelles . . . . .</b>	<b>32</b>
1.1.1	Hamiltonien moléculaire . . . . .	32
1.1.2	Approximation adiabatique . . . . .	35
1.1.3	Approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	35
1.1.4	Corrections à l'approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	36
1.1.5	Calcul de structure électronique et limitations . . . . .	37
<b>1.2</b>	<b>Méthode de Hartree-Fock – Historique . . . . .</b>	<b>37</b>
1.2.1	Modèle des particules indépendantes de Hartree . . . . .	37
1.2.2	Principe d'exclusion de Pauli et déterminant de Slater . . . . .	38
1.2.3	Hamiltonien de Fock . . . . .	39
1.2.4	Méthode SCF-LCAO et choix de la base d'orbitales atomiques	40
<b>1.3</b>	<b>La corrélation électronique et son traitement . . . . .</b>	<b>45</b>
1.3.1	Le problème de la corrélation coulombienne . . . . .	45
1.3.2	L'interaction de configuration . . . . .	46
1.3.3	Corrélation dynamique et statique . . . . .	49
1.3.4	Les méthodes MCSCF/CASSCF . . . . .	51
1.3.5	L'approche « Coupled-Cluster » . . . . .	56
<b>1.4</b>	<b>Calcul des propriétés moléculaires : moment dipolaire <i>ab initio</i></b>	<b>60</b>
1.4.1	Propriétés moléculaires : discussion générale . . . . .	60
1.4.2	Le calcul du moment dipolaire . . . . .	61
<b>1.5</b>	<b>Résumé du chapitre . . . . .</b>	<b>68</b>

---

L'emploi de surfaces d'énergie potentielle et de moment dipolaire calculées par des méthodes de chimie quantique s'est généralisé depuis quelques années pour le calcul de spectres à haute résolution, sujet qui sera abordé au chapitre 2. Le calcul de telles surfaces nécessite l'emploi de techniques ab initio avancées et la considération d'un certain nombre d'approximations. Pour mieux appréhender la suite de ce travail, il nous a semblé utile de rappeler, dans ce présent chapitre, ces approximations ainsi que de décrire les principales méthodes de caractérisation de la structure électronique des molécules. Les techniques de calcul des propriétés moléculaires, telles que le moment dipolaire, seront évoquées en fin de chapitre.

## 1.1 Équation de Schrödinger et approximations usuelles

### 1.1.1 Hamiltonien moléculaire

Considérons un système moléculaire constitué de  $N$  noyaux de masse  $M_\alpha$  et  $n$  électrons de masse  $m$ . L'Hamiltonien total  $\mathcal{H}$  de ce système peut s'écrire sous la forme

$$\mathcal{H} = \mathcal{T}_n + \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{n-n} + \mathcal{V}_{n-e} + \mathcal{V}_{e-e} \quad (1.1)$$

où les termes cinétiques sont définis comme

$$\begin{aligned} \mathcal{T}_n &= - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha && \longrightarrow \text{énergie cinétique des noyaux} \\ \mathcal{T}_e &= - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i && \longrightarrow \text{énergie cinétique des électrons} \end{aligned}$$

et où les termes de potentiel coulombien sont exprimés par

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{n-n} &= \sum_{\alpha} \sum_{\alpha > \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}} && \longrightarrow \text{répulsion électrostatique noyaux - noyaux} \\ \mathcal{V}_{n-e} &= - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha e}{r_{i\alpha}} && \longrightarrow \text{attraction électrostatique électrons - noyaux} \\ \mathcal{V}_{e-e} &= \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} && \longrightarrow \text{répulsion électrostatique électrons - électrons} \end{aligned}$$

avec

---


$$\begin{aligned} r_{ij} &: \text{distance entre les électrons } i \text{ et } j && ; \quad e : \text{charge élémentaire de l'électron} \\ r_{i\alpha} &: \text{distance entre l'électron } i \text{ et le noyau } \alpha && ; \quad Z_\alpha : \text{numéro atomique du noyau } \alpha \\ R_{\alpha\beta} &: \text{distance entre les noyaux } \alpha \text{ et } \beta \end{aligned}$$


---



et où le laplacien s'exprime de manière traditionnelle comme  $\Delta_k = \vec{\nabla}_k^2$  avec

$$\vec{\nabla}_k = \left( \frac{\partial}{\partial Q_{k_1}}; \dots; \frac{\partial}{\partial Q_{k_N}} \right). \quad (1.2)$$

Ce système microscopique étant régi par les lois de la mécanique quantique, son état physique est décrit par une fonction d'onde  $\Psi$ , solution de l'équation de Schrödinger<sup>1</sup>

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i, t)}{\partial t} = \mathcal{H}(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i) \Psi(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i, t). \quad (1.3)$$

$\mathcal{H}$  ne dépendant pas explicitement du temps, l'équation dite stationnaire :

$$\mathcal{H}(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i) \Psi(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i) = \mathcal{E} \Psi(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i). \quad (1.4)$$

permet d'étudier les états liés du système, avec  $\mathcal{E}$  les énergies du système considéré. La résolution de cette équation est un problème à  $N$  corps impossible à résoudre exactement, hormis si le problème peut se ramener à  $N = 2$  corps comme pour l'atome d'Hydrogène et les atomes hydrogénoïdes. Même dans les cas simples de petites molécules, constituées de quelques protons et électrons, un certain nombre d'approximations est nécessaire, de manière à simplifier le problème. Les deux principales approximations rencontrées dans les problèmes de chimie quantique seront détaillées dans les prochaines sections.

Dans un premier temps, on cherche à écrire les fonctions propres de  $\mathcal{H}(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i)$  sous la forme appelée *développement Born-Oppenheimer* de la fonction d'onde<sup>2</sup>

$$\Psi(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i) = \sum_n \Psi_n(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i) \chi_n(\vec{R}_\alpha), \quad (1.5)$$

où  $\chi_n(\vec{R}_\alpha)$  est la fonction d'onde nucléaire et  $\Psi_n(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i)$  la fonction d'onde électronique de l'état électronique  $n$ . La question de la détermination de ces fonctions électroniques  $\Psi_n(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i)$  se pose alors. Pour un niveau électronique considéré, l'équation électronique peut s'écrire comme

$$\mathcal{H}^e(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i) \Psi_k(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i) = \mathcal{E}_k^e(\vec{R}_\alpha) \Psi_k(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i), \quad (1.6)$$

avec  $\mathcal{E}_k^e$  les énergies électroniques et

$$\mathcal{H}^e(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i) = \mathcal{T}_e(\vec{r}_i) + \mathcal{V}_{n-n}(\vec{R}_\alpha) + \mathcal{V}_{n-e}(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i) + \mathcal{V}_{e-e}(\vec{r}_i). \quad (1.7)$$

La base des états électroniques  $\{\Psi_k(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i)\}$ , appelée *base adiabatique*, est choisie telle qu'elle diagonalise la matrice de l'Hamiltonien électronique (1.7) pour chaque configuration des noyaux. De plus, elle dépend explicitement des coordonnées électroniques et paramétriquement des positions des noyaux. On considère donc, dans un premier temps,

que les  $\vec{r}_i$  sont les variables de l'équation électronique (1.6) tandis que les  $\vec{R}_\alpha$  sont des paramètres. D'autre part, cette base peut être choisie orthonormée

$$\langle \Psi_l | \Psi_k \rangle = \int \Psi_l^*(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \Psi_k(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) d\vec{r}_i = \delta_{lk}. \quad (1.8)$$

L'équation pour la fonction d'onde nucléaire  $\chi_k(\vec{R}_\alpha)$  est obtenue en reportant  $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$  dans l'équation de Schrödinger (1.4) et en multipliant à gauche par  $\Psi_l^*(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$ . Après intégration sur les coordonnées électroniques, il vient :

$$\begin{aligned} - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \sum_k \left[ \nabla_{\alpha}^2 \chi_k(\vec{R}_{\alpha}) \delta_{lk} + 2 \langle \Psi_l | \vec{\nabla}_{\alpha} | \Psi_k \rangle \cdot \vec{\nabla}_{\alpha} \chi_k + \langle \Psi_l | \nabla_{\alpha}^2 | \Psi_k \rangle \chi_k(\vec{R}_{\alpha}) \right] \\ + \sum_k \langle \Psi_l | \mathcal{H}^e(\vec{R}_{\alpha}, \vec{r}_i) | \Psi_k \rangle \chi_k(\vec{R}_{\alpha}) = \mathcal{E} \chi_l(\vec{R}_{\alpha}), \end{aligned} \quad (1.9)$$

soit

$$- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \sum_k \left[ 2 \vec{\mathcal{F}}_{lk} \cdot \vec{\nabla}_{\alpha} \chi_k(\vec{R}_{\alpha}) + \mathcal{G}_{lk} \chi_k(\vec{R}_{\alpha}) \right] + \mathcal{T}_n \chi_l(\vec{R}_{\alpha}) + \sum_k \mathcal{H}_{lk}^e \chi_k(\vec{R}_{\alpha}) = \mathcal{E} \chi_l(\vec{R}_{\alpha}),$$

où l'on pose par commodité

$$\mathcal{H}_{lk}^e(\vec{r}_i, \vec{R}_{\alpha}) = \langle \Psi_l | \mathcal{H}^e | \Psi_k \rangle \quad \text{matrice de l'Hamiltonien électronique} \quad (1.10)$$

$$\vec{\mathcal{F}}_{lk}(\vec{R}_{\alpha}) = \langle \Psi_l | \vec{\nabla}_{\alpha} | \Psi_k \rangle \quad \text{matrice des dérivées premières du couplage cinétique} \quad (1.11)$$

$$\mathcal{G}_{lk}(\vec{R}_{\alpha}) = \langle \Psi_l | \nabla_{\alpha}^2 | \Psi_k \rangle \quad \text{matrice des dérivées secondes du couplage cinétique.} \quad (1.12)$$

D'après (1.6) la matrice de l'Hamiltonien électronique, exprimée dans la base adiabatique, est diagonale pour une position donnée des noyaux

$$\mathcal{H}_{lk}^e(\vec{r}_i, \vec{R}_{\alpha}) = \langle \Psi_l | \mathcal{H}^e | \Psi_k \rangle = \mathcal{E}_k^e(\vec{R}_{\alpha}) \delta_{lk}, \quad (1.13)$$

soit finalement

$$- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \sum_k \left[ 2 \vec{\mathcal{F}}_{lk} \cdot \vec{\nabla}_{\alpha} + \mathcal{G}_{lk} \right] \chi_k(\vec{R}_{\alpha}) + (\mathcal{T}_n + \mathcal{E}_k^e - \mathcal{E}) \chi_l(\vec{R}_{\alpha}) = 0. \quad (1.14)$$

Les termes  $\vec{\mathcal{F}}_{lk}(\vec{R}_{\alpha})$  et  $\mathcal{G}_{lk}(\vec{R}_{\alpha})$  sont les *éléments de couplages non-adiabatiques* du premier et du second ordre, respectivement, responsables des interactions dites *non-adiabatiques* qui décrivent les couplages entre les états électroniques  $k$  et  $l$ . On montre que dans le cas d'états électroniques non dégénérés (cas qui nous concerne dans l'ensemble de ce travail) les éléments purement diagonaux de  $\vec{\mathcal{F}}_{lk}(\vec{R}_{\alpha})$  sont nuls ( $l \neq k$ ).

Les couplages dynamiques  $\vec{\mathcal{F}}_{lk}(\vec{R}_{\alpha})$  et  $\mathcal{G}_{lk}(\vec{R}_{\alpha})$  résultent de la non-séparabilité de l'Hamiltonien par rapport aux noyaux et aux électrons. On peut montrer que ces termes constituent de petites corrections lorsque les états électroniques sont bien séparés en

énergie. Les approximations dites de *Born-Oppenheimer* et *adiabatique* ne par contre plus justifiées dans le cas de *croisements évités* ou d'*intersections coniques* de deux surfaces d'énergie potentielle (SEP). Ainsi, les systèmes de type *Renner-Teller* et *Jahn-Teller* nécessitent d'aller au-delà de ces approximations et de prendre en compte l'interaction des mouvements des électrons avec ceux des noyaux. Hormis ces cas extrêmes, ces deux approximations permettent de grandement simplifier la résolution de l'équation (1.14).

### 1.1.2 Approximation adiabatique

Dans l'approximation adiabatique, la forme de la fonction d'onde totale est restreinte à une seule surface électronique, c'est-à-dire que tous les éléments de couplage  $\vec{\mathcal{F}}_{lk}(\vec{R}_\alpha)$  et  $\mathcal{G}_{lk}(\vec{R}_\alpha)$  sont négligés, mis à part les termes diagonaux avec  $k = l$ . On néglige donc les interactions entre différents états électroniques. Dans ce cas particulier, les éléments diagonaux de la matrice de couplage cinétique  $\vec{\mathcal{F}}_{lk}(\vec{R}_\alpha)$  sont nuls et l'équation nucléaire (1.14) devient<sup>3,4</sup>

$$\left[ -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \mathcal{G}_{kk}(\vec{R}_{\alpha}) + \mathcal{T}_n(\vec{R}_{\alpha}) + \mathcal{E}_k^e(\vec{R}_{\alpha}) \right] \chi_k(\vec{R}_{\alpha}) = \mathcal{E} \chi_k(\vec{R}_{\alpha}). \quad (1.15)$$

Les fonctions électroniques sont prises comme les fonctions propres de l'Hamiltonien électronique d'énergie  $\mathcal{E}_k^e(\vec{R}_{\alpha})$ . La *base adiabatique*, utilisée dans la section précédente, est alors telle que pour chaque position instantanée des noyaux, la distribution électronique soit stationnaire. Cette distribution est décrite par  $\Psi_k(\vec{r}_i, \vec{R}_{\alpha})$  qui dépend à présent paramétriquement des coordonnées nucléaires.

Cette approximation atteint cependant ses limites lorsque l'on considère le croisement d'états électroniques pour lesquels les termes de couplages non-adiabatiques ne peuvent être éliminés.

### 1.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Du fait du rapport de masse élevé entre le proton et l'électron ( $\simeq 1836$ ), les vitesses des noyaux sont en général très inférieures aux vitesses des électrons. Du point de vue classique, cela signifie que, pendant un temps caractéristique des mouvements de vibration et de rotation des noyaux, les électrons accomplissent un grand nombre de révolutions autour de ces derniers. Les électrons s'adaptent *adiabatiquement* aux mouvements des noyaux en régissant instantanément à toute modification des distances internucléaires. Réciproquement, pendant le temps très court mis par l'électron pour décrire son orbite, les noyaux plus lents n'ont pas eu le temps de bouger, et la configuration nucléaire n'a pas varié. On peut donc traiter la molécule en séparant les mouvements des électrons et des noyaux. Cette idée a d'abord été émise par Born et Oppenheimer<sup>2</sup> dans le cas d'une molécule diatomique. Un traitement plus général, proposé par Born, est dénommé « approximation

de Born-Oppenheimer » par abus de langage. La fonction d'onde électronique  $\Psi_k(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$  devient alors  $\Psi_k(\vec{r}_i, \vec{R}_{\alpha_0})$ , et de ce fait les éléments de couplage non-adiabatique sont nuls

$$\vec{\mathcal{F}}_{lk}(\vec{R}_{\alpha_0}) = \vec{0} \text{ et } \mathcal{G}_{lk}(\vec{R}_{\alpha_0}) = 0.$$

Chaque état électronique est dès lors défini pour une position fixe  $\vec{R}_{\alpha_0}$  des noyaux. L'équation nucléaire (1.14) s'écrit alors

$$\left[ \mathcal{T}_n + \mathcal{E}_k^e(\vec{R}_{\alpha_0}) \right] \chi_k(\vec{R}_{\alpha_0}) = \mathcal{E} \chi_k(\vec{R}_{\alpha_0}). \quad (1.16)$$

Parce que les distances internucléaires  $R_{\alpha_0}$  sont considérées comme des paramètres et non plus des variables du système, le terme de répulsion nucléaire  $\mathcal{V}_{n-n}$  de (1.7) devient une constante aisément calculable que l'on ajoute à la fin des calculs pour obtenir l'énergie totale  $\mathcal{E}$  de la molécule. Au voisinage de  $R_{\alpha_0}$ , l'énergie électronique varie peu, de sorte que  $\mathcal{E}_k^e$  joue le rôle d'énergie potentielle pour le mouvement des noyaux. Enfin, puisque cette approximation permet de supprimer tous les termes de couplages inversement proportionnels aux masses nucléaires, l'énergie d'un état électronique donné sera la même pour tous les isotopomères d'une molécule donnée, et donc indépendante des masses. Comme on le verra dans le chapitre suivant, l'ensemble des surfaces *ab initio* considérées dans ce manuscrit ont été calculées dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

### 1.1.4 Corrections à l'approximation de Born-Oppenheimer

Comme on vient de le voir, l'approximation de Born-Oppenheimer ne permet pas de rendre compte de l'effet des masses des isotopes sur la surface d'énergie potentielle. Afin d'en tenir compte, il est nécessaire d'appliquer des corrections à l'énergie Born-Oppenheimer. Ces corrections peuvent être facilement exprimées en utilisant la théorie des perturbations. On montre ainsi que la correction du premier ordre prend la forme<sup>5,6</sup>

$$\mathcal{E}^{(1)} = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \langle \Psi_k | \nabla_{\alpha}^2 | \Psi_k \rangle = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2 \mathcal{G}_{kk}(\vec{R}_{\alpha})}{2M_{\alpha}}. \quad (1.17)$$

Cette correction est appelée « *Diagonal Born-Oppenheimer Correction* » (*DBOC*) et son inclusion conduit à ce que l'on nomme l'approximation adiabatique avec potentiels dépendants de la masse, chaque espèce isotopique d'une même molécule possède alors son propre potentiel. Dans certains cas, et en particulier pour les molécules très légères, la prise en compte de cette correction est indispensable pour décrire correctement la structure électronique du système<sup>7,8</sup>. Cette correction est purement adiabatique dans le sens où aucune transition d'un état électronique  $k$  vers un autre état  $l$  avec  $l \neq k$  ne peut se produire (pas de couplage entre états électroniques). Les corrections non-adiabatiques qui couplent différents états électroniques sont considérées comme des corrections au second

ordre en cas d'absence de croisement (évité ou non) de surfaces d'énergie potentielle.

### 1.1.5 Calcul de structure électronique et limitations

Une des tâches fondamentales d'un chimiste théoricien consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique (1.6) pour une configuration des noyaux fixe, afin de déterminer les couples  $\{\Psi_k^e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha), \mathcal{E}_k^e(\vec{R}_\alpha)\}$ , correspondant aux états électroniques du système et associés à des distributions électroniques distinctes. En répétant cette démarche pour différentes valeurs des coordonnées  $\vec{R}_\alpha$ , l'ensemble des énergies  $\mathcal{E}_k^e(\vec{R}_\alpha)$  obtenues donne ainsi naissance à la surface d'énergie potentielle, fonction de toutes les coordonnées nucléaires (appelée simplement *Surface d'Énergie Potentielle* ou *SEP*). Cette surface, exprimée sur une grille de points, est alors reportée dans l'équation de Schrödinger nucléaire, avec (1.14) ou sans couplage non-adiabatiques (1.16). On peut ainsi déterminer les fonctions propres de vibration et de rotation de la molécule.

Malgré cela, l'équation (1.6) ne peut être résolue exactement (sauf pour des systèmes mono-électroniques du type  $H_2^+$ ). Pour des systèmes poly-électroniques, toute la difficulté provient du terme de répulsion inter-électronique en  $1/r_{ij}$ , qui empêche de trouver une solution analytique. Une manière possible de contourner cette difficulté consiste à rechercher un Hamiltonien approximatif de telle sorte qu'on aboutisse à une équation de Schrödinger que l'on sait résoudre. C'est cette idée qui a permis d'établir le modèle de Hartree-Fock.

## 1.2 Méthode de Hartree-Fock – Historique

L'approximation de Hartree-Fock est une méthode couramment utilisée dans les méthodes de chimie quantique, et constitue souvent la première étape de tout calcul *ab initio*. Elle sert, la plupart du temps, de point de départ aux méthodes plus avancées qui ont été développées par la suite, souvent nommées méthodes *post-Hartree-Fock*. L'idée principale de cette méthode est de remplacer le problème poly-électronique par un problème à un électron, celui-ci étant alors soumis au champ moyen créé par les noyaux et autres électrons.

### 1.2.1 Modèle des particules indépendantes de Hartree

En 1928, Hartree<sup>9,10</sup> proposa de construire une solution approchée de l'équation de Schrödinger électronique (1.6), en utilisant les solutions exactes d'un problème mono-électronique. Pour cela, il suggéra d'écrire l'Hamiltonien comme une somme d'Hamiltoniens mono-électroniques :

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^n h_i = \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{\alpha=1}^N \frac{eZ_\alpha}{r_{i\alpha}} + V_c(r_i) \right\}. \quad (1.18)$$

À chaque électron  $i$  est associé une fonction d'onde  $\phi_i$ , solution de l'équation de Hartree mono-électronique correspondante :

$$h_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (1.19)$$

où  $\phi_i$  est une fonction appelée spin-orbitale, constituée du produit d'une partie spatiale  $\psi_i$  par une fonction de spin (séparation justifiée par le fait que l'Hamiltonien ne dépend pas explicitement du spin) :

$$\phi_i(\vec{r}_i, \omega_i) = \psi_i(\vec{r}_i) \sigma(\omega_i) = \begin{cases} \psi(\vec{r}_i) \alpha(\omega_i) \text{ souvent noté } \psi_i \text{ (« spin haut »)} \\ \psi(\vec{r}_i) \beta(\omega_i) \text{ souvent noté } \bar{\psi}_i \text{ (« spin bas »)} \end{cases} \quad (1.20)$$

L'énergie totale est alors la somme des énergies mono-électroniques  $\varepsilon_i$  :

$$\mathcal{E}_0 = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i. \quad (1.21)$$

Dans le but de tenir compte de l'influence des autres électrons, l'Hamiltonien  $h_i$  contient un terme de potentiel  $V_c$  représentant le champ électrostatique moyen créé par les électrons  $j \neq i$  :

$$V_c(r_i) = \sum_{j \neq i}^n e^2 \int \frac{|\phi_j(\vec{r}_j)|^2}{r_{ij}} d\vec{r}_j. \quad (1.22)$$

Enfin, la fonction d'onde totale  $\Phi_0$  peut se mettre sous la forme simple d'un produit de spin-orbitale, appelé *produit de Hartree* :

$$\Phi_0 = \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_i(i) \dots \phi_n(n). \quad (1.23)$$

## 1.2.2 Principe d'exclusion de Pauli et déterminant de Slater

Le modèle initial proposé par Hartree présente cependant un inconvénient majeur : le produit de Hartree ne satisfait pas le *principe d'exclusion de Pauli*<sup>11</sup> qui impose que des fermions (particules de spin demi-entier obéissant à la statistique de Fermi-Dirac) indiscernables ne puissent avoir les mêmes fonctions d'espace et de spin (ou avoir tous leurs nombres quantiques identiques). En conséquence, chaque orbitale ne peut être occupée au maximum que par deux électrons, et la fonction d'onde totale est alors antisymétrique par permutation de deux d'entre eux. Formellement, la fonction d'onde s'écrit alors :

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{n!}} \mathcal{A} \prod_i \phi_i = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\sigma_{\mathcal{P}}} \mathcal{P} \prod_i \phi_i \quad (1.24)$$

où  $\mathcal{A}$  est un antisymétriseur construit à partir de toutes les permutations possibles  $\mathcal{P}$ . La fonction d'onde antisymétrique la plus simple décrivant l'état électronique d'un système

à  $n$  électrons s'écrit sous la forme d'un *déterminant de Slater*<sup>12</sup> :

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \dots & \phi_n(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad \text{que l'on note par sa diagonale } \Phi_0 = |\phi_1\phi_2\dots\phi_n|. \quad (1.25)$$

En l'absence de couplage spin-orbite, l'Hamiltonien commute avec le spin total  $\vec{S}$  et on peut caractériser chaque état électronique par un nombre quantique  $S$ , associé à  $\vec{S}^2$ . Puisqu'une configuration électronique peut correspondre à plusieurs déterminants de Slater (état fondamental de la molécule de dioxygène  $O_2$  par exemple), ceux-ci se distinguent par leur valeur de  $M_S$ , valeur propre de la projection du spin sur l'axe  $z$  (choisi arbitrairement),  $S_z$ . Dans ce cas, tout déterminant de Slater bâti sur des spin-orbitales moléculaires, est fonction propre de  $S_z$ , avec pour valeur propre  $\frac{n_\alpha - n_\beta}{2}$  où  $n_\alpha$  et  $n_\beta$  sont les nombres d'électrons de spin  $\alpha$  et  $\beta$ .

De nombreuses molécules constituent des systèmes à couches fermées dans leur état électronique fondamental, et possèdent donc un nombre égal d'électrons  $\alpha$  et  $\beta$ , de sorte que cet état est un singulet de spin  $M_S = 0$ .

### 1.2.3 Hamiltonien de Fock

Le premier à parvenir à inclure le principe de Pauli dans le modèle de Hartree fut Fock, aboutissant alors à ce que l'on appelle à présent l'*approximation de Hartree-Fock*<sup>13,14</sup>. L'idée de base consiste à écrire un Hamiltonien mono-électronique du type Hartree (1.18) sous la forme d'un opérateur de Fock pour l'électron  $j$  :

$$\mathcal{F}(j) = h^c(j) + V^{HF}(j) = h^c(j) + e^2 \sum_{i=1}^n (\mathcal{J}_i(j) - \mathcal{K}_i(j)) \quad (1.26)$$

où le terme  $h^c$ , appelé Hamiltonien de cœur, est défini par

$$h^c(j) = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_j - \sum_{\alpha=1}^N \frac{eZ_\alpha}{r_{j\alpha}}. \quad (1.27)$$

Ce dernier correspond ainsi à la somme de l'énergie cinétique de l'électron  $j$  et de l'attraction électrostatique électron-noyau. Le potentiel de Hartree-Fock  $V^{HF}$  correspond à l'interaction d'un électron avec le champ moyen créé par l'ensemble des autres électrons, où le terme  $\mathcal{J}_i(1)$  est appelé opérateur coulombien, et  $\mathcal{K}_i(1)$  est l'opérateur d'échange. On montre<sup>a</sup> que les équations de Hartree-Fock

$$\mathcal{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i, \quad (1.28)$$

---

a. Se reporter à l'annexe A pour un développement détaillé des équations de Hartree-Fock.

permettent d'écrire l'énergie Hartree-Fock sous la forme

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^n h_{ii}^c + \sum_{i<j}^n (\mathbb{J}_{ij} - \mathbb{K}_{ij}), \quad (1.29)$$

où  $h_{ii}^c$ ,  $\mathbb{J}_{ij}$  et  $\mathbb{K}_{ij}$  sont les éléments matriciels de l'Hamiltonien de cœur et des intégrales de Coulomb et d'échange, respectivement.

## 1.2.4 Méthode SCF-LCAO et choix de la base d'orbitales atomiques

### 1.2.4.1 Le champ auto-cohérent

La résolution des équations de Hartree-Fock ne correspond pas à la résolution d'un problème aux valeurs propres et fonctions propres usuel, puisque les opérateurs  $\mathcal{J}$  et  $\mathcal{K}$  dépendent des fonctions  $\phi_i$  cherchées. Pour déterminer ces fonctions  $\phi_i$  il est donc nécessaire de calculer les intégrales de Coulomb  $\mathbb{J}_{ij}$  et d'échange  $\mathbb{K}_{ij}$  qui elles-mêmes dépendent des  $\phi_i$ . La façon traditionnelle pour résoudre les équations de Hartree-Fock en pratique est d'utiliser une méthode itérative. Pour cette raison elle est nommée méthode du champ auto-cohérent ou méthode SCF pour « *Self-Consistent Field* ».

### 1.2.4.2 Méthode LCAO

L'étape suivante naturelle est de déterminer la forme des spin-orbitales  $|\phi_i\rangle$  en résolvant les équations de Hartree-Fock (1.26). Ces fonctions, appelées par Mulliken<sup>15</sup> Orbitales Moléculaires (OM), doivent répondre à des critères précis dans le cas de molécules isolées. Elles doivent ainsi être localisées aux alentours des noyaux et s'annuler à l'infini. De plus, une molécule est un assemblage d'atomes qui gardent une certaine identité. En particulier, les OM les plus basses en énergie sont très proches des orbitales atomiques (OA). Elles constituent alors une base, et les OM peuvent donc se développer sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO)  $|\varphi_m\rangle$  supposées connues :

$$\phi_i = \sum_{m=1}^M c_{im} |\varphi_m\rangle \text{ avec } i = 1, 2, \dots, n. \quad (1.30)$$

$M$  représente le nombre – plus ou moins élevé – d'OA utilisées pour décrire les OM. On dit que  $M$  est la taille de la base d'OA. Cette approche réduit considérablement la difficulté de la résolution des équations (1.28) qui consiste uniquement à la détermination des coefficients  $c_{im}$ . Les OA  $|\varphi_m\rangle$  sont en général normées mais non-orthogonales. L'application du principe variationnel (voir chapitre 3) conduit à exprimer les équations de Hartree-Fock sous la forme dite de Roothaan<sup>16</sup>. Ce dernier a montré en 1951 qu'un tel développement permet de convertir les équations (1.28) en un jeu d'équations linéaires



couplées qui peuvent être résolues par les techniques matricielles standard<sup>b</sup>.

À la sortie d'un calcul LCAO-SCF, on obtient  $M$  OM. Le déterminant de Slater formé à partir des  $n/2$  OM d'énergie les plus basses (si  $n$  pair), appelées *orbitales canoniques*, constitue la meilleure approximation variationnelle de l'état fondamental de la molécule, lorsque celui-ci est décrit par un seul déterminant de Slater, et que le système est à couches fermées. Il faut noter que l'opérateur de Fock n'a de dépendance fonctionnelle que sur ces  $n/2$  OM doublement occupées dans le déterminant. Une fois celles-ci connues, l'opérateur de Fock devient un opérateur hermitique bien défini dont les solutions correspondent au mouvement d'un électron dans le champ des noyaux et des  $n - 1$  autres électrons. Les  $M - \frac{n}{2}$  OM restantes, qui sont appelées *orbitales moléculaires virtuelles*, n'ont pas de réel sens physique. Du fait qu'elles sont orthogonalisées aux OM occupées, elles présentent des nœuds qui leur donnent qualitativement l'allure d'orbitales antiliantes de la molécule. Elles sont donc utiles, comme nous le verrons plus loin, pour obtenir une meilleure description – tenant compte de la corrélation électronique – de l'état fondamental ou d'un quelconque état excité.

La fonction d'onde spatiale  $\phi_{HF}$  exacte serait dans l'idéal obtenue dans une base infinie  $M \rightarrow \infty$  : c'est la *limite Hartree-Fock*. Pour cette raison, la taille  $M$  de la base d'OA utilisée est toujours un critère de qualité d'un calcul de chimie quantique. Nous verrons par la suite qu'il en est de même lors de la résolution de l'équation nucléaire.

### 1.2.4.3 Bases d'orbitales atomiques

Pour les systèmes les plus petits, en particulier atomiques, les équations de Hartree-Fock peuvent être résolues numériquement sur des grilles de points. Cependant, en général, l'utilisation de fonctions analytiques est préférée. Le choix d'une base d'orbitales atomiques est guidé par des considérations physiques : une molécule isolée étant constituée d'atomes, il semble logique d'utiliser des fonctions d'onde proches de celles obtenues pour des atomes. De même dans le cas d'un solide cristallin, on pourra tirer parti de la périodicité du système lors de la résolution des équations de Hartree-Fock en considérant des ondes planes.

**Orbitales de Slater** À l'origine, les fonctions atomiques de base utilisées pour les calculs étaient les orbitales de Slater<sup>17</sup> (*Slater Type Orbital* ou STO) :

$$S(n, l, m, \zeta) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (1.31)$$

où  $n, l, m$  sont les nombres quantiques habituels et les  $Y_l^m$  sont les harmoniques sphériques. Ces fonctions présentent l'avantage d'être proches des fonctions hydrogénoïdes

b. Une présentation des équations de Roothaan est donnée dans l'annexe A

( $\zeta = 1$  correspond d'ailleurs à la solution exacte de l'atome d'hydrogène). L'exposant  $\zeta$  peut d'ailleurs être vu comme une charge effective  $\zeta = \frac{Z^*}{n}$ . Cependant, au contraire des fonctions hydrogénoïdes, les STO ne sont pas mutuellement orthogonales, car leur partie radiale ne présente pas de nœuds.

Malheureusement, il est extrêmement compliqué de calculer les intégrales bi-électroniques apparaissant dans la résolution des équations de Hartree-Fock lorsque les STO sont centrées sur des noyaux différents. C'est pourquoi, historiquement, ces fonctions sont restées longtemps très peu utilisées sauf pour les atomes ou les molécules linéaires, pour lesquelles l'évaluation des intégrales est simplifiée. Avec le progrès des moyens de calcul actuels, ce problème ne se pose plus. Néanmoins, la grande majorité des codes de calcul de chimie quantique utilisent des fonctions gaussiennes.

**Fonctions gaussiennes** En 1950, Boys<sup>18</sup> proposa d'utiliser des fonctions gaussiennes (*Gaussian Type Orbital* ou GTO) pour décrire la partie radiale des fonctions d'onde à la place des orbitales de Slater :

$$S(n, l, m, \alpha) = \frac{2^{l+2} (2\pi)^{-\frac{1}{4}} \alpha^{\frac{2l+3}{4}}}{\sqrt{(2l+1)!}} r^l e^{-\alpha r^2} Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (1.32)$$

On montre aisément que le produit de deux gaussiennes centrées sur deux noyaux différents est également une gaussienne centrée entre ces deux noyaux. Cette propriété permet d'accélérer considérablement le calcul des intégrales multicentriques. Mais le problème principal vient du fait qu'une seule gaussienne ne peut pas reproduire correctement le comportement de la fonction d'onde au voisinage du noyau (point de rebroussement), ni à l'infini (en toute rigueur même une supersosition de gaussiennes ne peut pas converger en ces points).

Pour ces raisons, on utilise comme orbitales atomiques des combinaisons linéaires de gaussiennes, appelées « contractions » et dont le développement reste figé lors du calcul SCF (figure 1.1) :

$$\mathcal{S} = \sum_{\gamma=1}^{n_c} d_\gamma G_\gamma, \quad (1.33)$$

où  $G_\gamma$  est une gaussienne appelée *primitive*. Les coefficients  $d_\gamma$  sont appelés *coefficients de contraction*.

La qualité d'une base d'orbitales atomiques dépend donc des trois paramètres suivants : le nombre de primitives, la valeur et la manière d'optimiser les paramètres  $d_\gamma$  et  $\alpha$ , et le nombre de contractions. Les bases standards de la chimie quantique se différencient par les choix adoptés pour ces paramètres. La principale contrainte est due au nombre d'intégrales bi-électroniques à calculer qui croît comme la puissance 4 de la dimension de la base. Le choix de la base résulte donc d'un compromis entre le temps de calcul et les possibilités de traitement dont on dispose, et la précision que l'on recherche sur les propriétés étudiées.

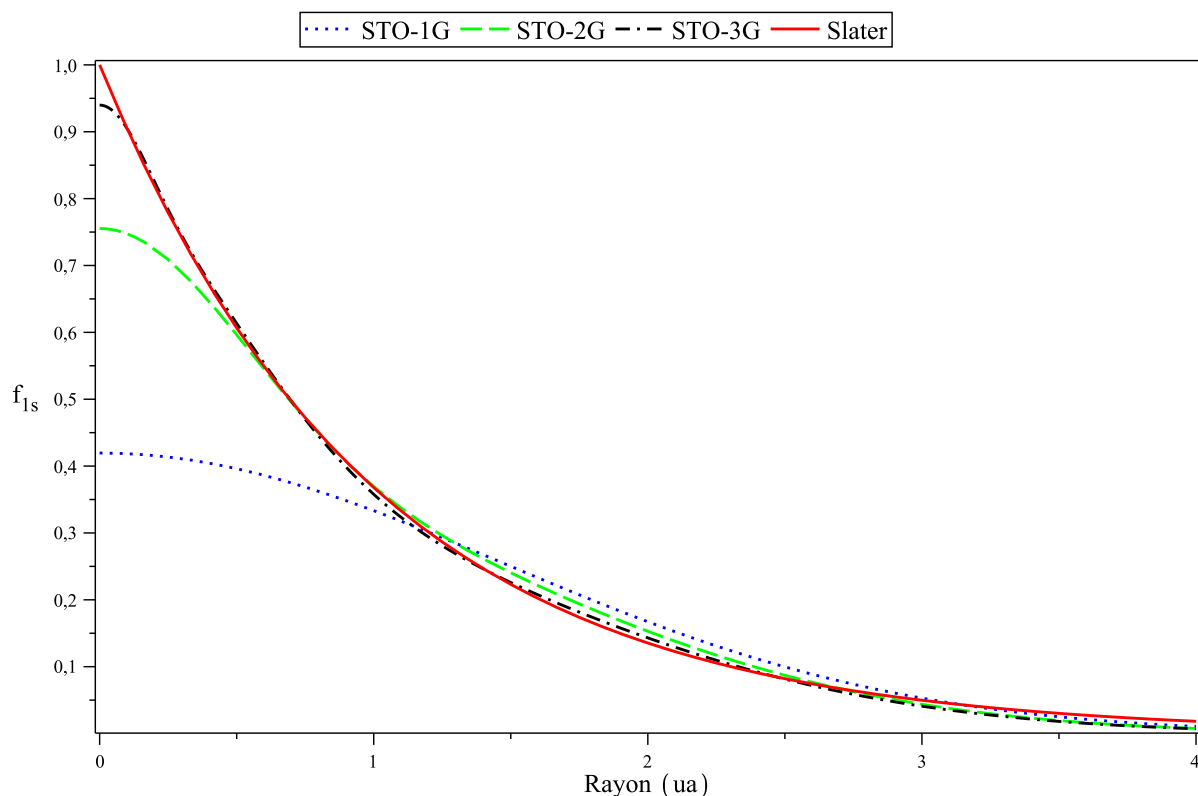


FIGURE 1.1 – Représentation d’une orbitale de Slater ( $1s$ ) et son approximation par une combinaison linéaire d’une, deux ou trois fonctions gaussiennes, dont les paramètres sont optimisés par recouvrement maximal avec l’orbitale de Slater.

**Base minimale (STO-LG)** Chaque STO est représentée par une somme de  $L$  gaussiennes ( $1 \leq L \leq 6$ ). La valeur des exposants et des coefficients est déterminée par recouvrement maximal avec une STO dont le  $Z$  est optimisé par un calcul de l’énergie des atomes. Ce type de base, très utilisé au début des années 1960, est pratiquement abandonné sauf pour de très grosses molécules.

**Bases multiples zétas** Chaque orbitale atomique est représentée par deux orbitales de Slater ou plus, elles-mêmes développées en somme de gaussiennes. Ceci permet de donner plus de flexibilité à la base lors du calcul SCF en augmentant le nombre de paramètres variationnels. Une classe particulière de ce type sont les bases split-valence de Pople<sup>19</sup>, où seules les orbitales de valence sont double-zéta  $\zeta$ , les orbitales de cœur étant simple-zéta. Un exemple très utilisé est la base 6-31G, ce qui signifie que les orbitales de cœur sont décrites par une somme de 6 gaussiennes (pour approcher au mieux l’orbitale de Slater) et les orbitales de valence par 3 gaussiennes pour la partie interne et une gaussienne isolée pour la partie externe (autres exemples : 3-21G, 4-31G). Il existe également des bases triple-zéta (6-311G).

Une autre classe de bases multiples zéta, devenues largement employées dans le cadre de calculs corrélés (voir section suivante), sont les bases « *correlation-consistent* (*pola-*

rized) » de Dunning<sup>20</sup>, notées cc-pVXZ avec  $X = D, T, Q, 5, 6$ , allant de bases double à sextuple zéta pour les orbitales de valence uniquement (d'où V pour Valence). Une version multiple-zéta pour les orbitales de cœur et de valence existe également, ces bases sont nommées *core correlation-consistent* et notées cc-pCVXZ.

En raison de leur dépendance monotone de l'énergie selon  $X$ , les bases *correlation-consistent* peuvent permettre l'extrapolation de l'énergie électronique vers la limite de base complète (*Complete Basis Set (CBS) extrapolation*), à partir d'un minimum de deux énergies calculées avec deux bases consécutives ( $X$  et  $X-1$ ) en utilisant, par exemple, le schéma d'extrapolation<sup>c</sup>

$$E(X) = E(\infty) + AX^{-3} \quad \Leftrightarrow \quad E(\infty) = E(X-1) + \frac{E(X) - E(X-1)}{1 - (1 - \frac{1}{X})^3}. \quad (1.34)$$

Quand  $X \geq 4$ , une telle extrapolation à deux points donne généralement de très bons résultats. Une procédure d'extrapolation exponentielle à trois points, réputée meilleure pour les calculs SCF, est également souvent utilisée :

$$E(X) = E(\infty) + A e^{-\alpha X}.$$

**Les orbitales de polarisation** Dans le cas d'une base double-zéta, l'atome d'hydrogène est décrit uniquement par des gaussiennes de symétrie  $s$  et la première ligne de la table périodique (Li-F) par des fonctions  $s$  et  $p$ . En se contentant de ces orbitales, on trouve par exemple que la géométrie d'équilibre de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  est plane<sup>23</sup>. On peut corriger ce défaut en ajoutant à la base des orbitales dites *orbitales de polarisation* dont le moment angulaire est supérieur d'une unité à celui de la couche de valence (orbitales  $p$  pour H, orbitales  $d$  pour Li-F), ajoutant ainsi une flexibilité supplémentaire à la base. Physiquement, on peut dire que les orbitales de polarisation permettent de rendre compte des déformations du nuage électronique dues à la présence des électrons et des noyaux voisins. Les bases de Dunning incluent un grand nombre de fonctions de polarisation. Hormis ces bases, les orbitales de polarisation sont notées, selon la nomenclature de Polple, par un astérisque \* – deux astérisques \*\* indiquant que des fonctions de polarisation sont aussi ajoutées aux atomes légers H et  $\text{H}_e$ .

**Les orbitales diffuses** Pour la description des anions, par exemple, il faut ajouter à la base de valence des orbitales plus diffuses capables de décrire un électron externe. Dans le cas des bases de Dunning, ces bases sont notées aug-cc-pVXZ (ou parfois AVXZ). Elles sont indiquées par un signe + (deux signes ++ indiquant que des fonctions de diffusion sont aussi ajoutées aux atomes légers H et  $\text{H}_e$ ).

---

c. D'autres schémas d'extrapolation existent et sont plus ou moins adaptés au problème considéré<sup>21,22</sup>.

## 1.3 La corrélation électronique et son traitement

L'approximation de Hartree-Fock décrite précédemment, utilisée en pratique sous la forme de la méthode SCF-LCAO-MO à partir du début des années 50, a obtenu d'importants succès dans la description théorique des molécules de petite taille (diatomiques et triatomiques). Elle permet en particulier de prédire de manière quantitative les configurations d'équilibre des molécules, la plupart du temps en bon accord avec l'expérience. Elle possède toutefois un certain nombre de limitations, en particulier l'impossibilité de décrire des états électroniques excités ou des processus chimiques mettant en œuvre des réarrangements électroniques (dissociation, isomérisation). Pire, elle aboutit parfois à des résultats qualitativement et quantitativement incorrects, même si la base employée est suffisamment étendue.

Ces effets sont inhérents à la nature même de l'approximation HF : comme on le verra, on peut montrer que, dans ce modèle, la probabilité de trouver deux électrons de spins opposés au même endroit n'est pas nulle (on parle de *défaut de corrélation*). Pour améliorer la description des molécules, il est donc nécessaire de corriger ce défaut. L'approche la plus courante, et la plus simple conceptuellement, s'appelle l'interaction de configuration. Brièvement, on peut dire qu'il s'agit maintenant de décrire la fonction d'onde électronique par une combinaison linéaire de déterminants de Slater. Une autre technique, dérivée de travaux en physique nucléaire, est la méthode de l'agrégat couplé ou *Coupled-Cluster* qui sera évoquée à la fin de cette section.

### 1.3.1 Le problème de la corrélation coulombienne

Considérons un système constitué de deux électrons occupant deux spin-orbitales différentes  $\phi_1$  et  $\phi_2$ , et décrit par le déterminant de Slater  $|\phi_1\phi_2\rangle$ . La probabilité de trouver l'électron 1 en  $\vec{r}_1$  et l'électron 2 en  $\vec{r}_2$  s'écrit

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = |\Phi_{1,2}|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{avec } \Phi_{1,2} = |\phi_1\phi_2|. \quad (1.35)$$

Deux cas peuvent alors se présenter :

— les électrons 1 et 2 ont le même spin  $\alpha$ , soit  $\phi_i(1) = \psi_i(\vec{r}_1)$  et  $\phi_i(2) = \psi_i(\vec{r}_2)$ .

La probabilité  $P(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  peut alors s'écrire, après intégration sur le spin

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2} \left[ \psi_1^2(\vec{r}_1)\psi_2^2(\vec{r}_2) + \psi_1^2(\vec{r}_2)\psi_2^2(\vec{r}_1) - 2\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1) \right]. \quad (1.36)$$

Si  $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$  alors  $P(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  s'annule. Ainsi, la probabilité de trouver deux électrons de même spin au même endroit est nulle – on parle de *trou de Fermi*. Ce résultat est bien évidemment attendu puisque par construction un déterminant de Slater res-

pecte le principe de Pauli. La méthode Hartree-Fock prends donc bien en compte de cette corrélation de spin.

- les électrons 1 et 2 sont de spin opposé  $\alpha$  et  $\beta$ , soit  $\phi_i(1) = \psi_i(\vec{r}_1)$  et  $\phi_i(2) = \bar{\psi}_i(\vec{r}_2)$ . La probabilité  $P(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  s'écrit cette fois, après intégration sur le spin

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2} \left[ \psi_1^2(\vec{r}_1)\psi_2^2(\vec{r}_2) + \psi_1^2(\vec{r}_2)\psi_2^2(\vec{r}_1) \right] = P(\vec{r}_1)P(\vec{r}_2), \quad (1.37)$$

car les électrons sont indiscernables. Si  $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$  alors  $P(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  ne s'annule pas, ce qui est physiquement aberrant.

Une fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater ne tient donc pas complètement compte du *trou de Coulomb* qui existe autour de chaque électron à cause de la répulsion électrostatique. On dit que le modèle crée un défaut de corrélation, car les mouvements des électrons ne sont pas corrélés entre eux par la répulsion électrostatique. On définit l'énergie de corrélation  $E_c$ <sup>d</sup> comme la différence entre l'énergie exacte non relativiste  $E$  et l'énergie Hartree-Fock  $E_{HF}$  :

$$E_c = E - E_{HF}. \quad (1.38)$$

Puisque l'énergie HF est une borne supérieure de l'énergie exacte, l'énergie de corrélation est toujours négative.

### 1.3.2 L'interaction de configuration

La première méthode utilisée pour calculer  $E_c$  est appelée interaction de configuration<sup>24</sup> (IC ou CI). Il s'agit en fait de représenter la fonction d'onde totale par une combinaison linéaire de déterminants de Slater au lieu d'un seul, comme c'est le cas dans l'approximation HF.

#### 1.3.2.1 Fonction d'IC totale (« Full-CI »)

Prenons comme fonction de départ le déterminant de Slater  $|\Phi_0\rangle$  issu d'un calcul HF dans une base d'OA de dimension  $M$  avec  $k$  OM doublement occupées et  $M - k$  orbitales virtuelles inoccupées :

$$|\Phi_0\rangle = |\phi_1\bar{\phi}_1\dots\phi_a\bar{\phi}_a\dots\phi_k\bar{\phi}_k\rangle. \quad (1.39)$$

Dans cette base, il est possible de construire  $C_n^{2M} = \frac{n!}{2M!(n-2M)!}$  déterminants de Slater en distribuant les  $n = 2k$  électrons de toutes les manières possibles parmi les  $2M$  spin-orbitales. Il est commode de représenter ces déterminants en tenant compte du nombre

d. Aussi appelée *potentiel de fluctuation*

de spin-orbitales par lesquelles ils diffèrent de  $\Phi_0$  :

$$\begin{aligned} |\Phi_a^r\rangle &= |\phi_1\bar{\phi}_1\dots\phi_r\bar{\phi}_a\dots\phi_k\bar{\phi}_k\rangle = |\Phi_M\rangle && \text{(mono-excitation)} \\ |\Phi_{ab}^{rs}\rangle &= |\phi_1\bar{\phi}_1\dots\phi_r\bar{\phi}_a\dots\phi_s\bar{\phi}_b\dots\phi_k\bar{\phi}_k\rangle = |\Phi_D\rangle && \text{(di-excitation)} \\ |\Phi_{abc}^{rst}\rangle &= |\phi_1\bar{\phi}_1\dots\phi_r\bar{\phi}_a\dots\phi_s\bar{\phi}_b\dots\phi_t\bar{\phi}_c\dots\phi_k\bar{\phi}_k\rangle = |\Phi_T\rangle && \text{(tri-excitation),} \end{aligned}$$

où  $a, b, c, \dots$  sont les orbitales occupées et  $r, s, t, \dots$  les orbitales virtuelles. La fonction d'onde d'IC totale (notée FCI pour « Full Configuration Interaction ») est écrite sous la forme d'un développement sur tous ces déterminants :

$$\begin{aligned} |\Phi_{FCI}\rangle &= c_0|\Phi_0\rangle + \sum_{a,r} c_a^r|\Phi_a^r\rangle + \sum_{a,b,r,s} c_{a,b}^{r,s}|\Phi_{a,b}^{r,s}\rangle + \sum_{a,b,c,r,s,t} c_{a,b,c}^{r,s,t}|\Phi_{a,b,c}^{r,s,t}\rangle + \dots && (1.40) \\ |\Phi_{FCI}\rangle &= c_0|\Phi_0\rangle + \sum_M c_M|\Phi_M\rangle + \sum_D c_D|\Phi_D\rangle + \sum_T c_T|\Phi_T\rangle + \dots = \sum_K c_K|\Phi_K\rangle. \end{aligned}$$

L'équation de Schrödinger prend alors la forme

$$\mathcal{H}|\Phi_{FCI}\rangle = E^{FCI}|\Phi_{FCI}\rangle \quad (1.41)$$

En appliquant la méthode variationnelle, on obtient :

$$\sum_K (\mathbb{H}_{IK} - E^{FCI}\delta_{IK})c_K = 0 \quad \text{avec } \mathbb{H}_{IK} = \langle\Phi_I|\mathcal{H}|\Phi_K\rangle. \quad (1.42)$$

Remarquons que les déterminants  $\Phi_K$  peuvent être remplacés par des combinaisons linéaires de déterminants satisfaisant les contraintes de symétrie et de spin de la fonction d'onde étudiée. On parle alors de « CSF » pour *Configuration State Function*.

La résolution de l'équation matricielle séculaire (1.42) donnerait en principe non seulement l'énergie exacte (dans la base d'OA tronquée donnée) de l'état fondamental, mais aussi celle de tous les états excités. Malheureusement, même pour de petites molécules contenant un faible nombre d'électrons, la taille de la matrice d'IC est gigantesque (même si un grand nombre d'éléments de matrice de  $\mathbb{H}_{IK}$  sont nuls du fait de certaines propriétés<sup>25</sup>. De ce fait, le coût en temps de calcul est absolument prohibitif.

### 1.3.2.2 L'approximation « Frozen-Core »

Une manière de réduire la taille du problème est d'exclure de la procédure variationnelle (« geler ») les orbitales les plus internes (orbitales de cœur) qui ne participent pas aux « liaisons chimiques » dans une molécule, par opposition aux électrons de valence (dans une vue inspirée du modèle de Lewis). En général, ces calculs dits « *frozen-core* » doivent être effectués avec des bases de valence, alors que des calculs « tous électrons » nécessitent l'utilisation de bases cœur-polarisées. Dans le cas des bases *correlation-consistent* de Dunning, les ensembles cc-pVXZ sont bien adaptés aux calculs *frozen-core*, tandis que

les ensembles cc-pCVXZ sont appropriés pour les calculs « tous électrons ».

### 1.3.2.3 Les IC tronquées et le problème de « size extensivity »

Puisque l'IC totale est une technique impossible à mettre en œuvre en pratique – sauf pour des molécules à un ou deux électrons –, les calculs courants ne traitent qu'une partie de la matrice d'IC. Historiquement, la première idée qui fut proposée consistait à n'inclure dans la fonction d'onde que les déterminants dont le degré d'excitation est inférieur à un seuil fixé. C'est le principe des IC tronquées. Les premiers calculs s'arrêtaient aux di-excitations (méthode SDCI ou *Single-Double Configuration Interaction* ou CISD), ce qui se justifie par le fait que lorsque le degré d'excitation augmente, l'effet sur l'état fondamental diminue. De plus, les états excités sont souvent bien décrits par des mono- et di-excitations.

La méthode CISD est bien adaptée au calcul de molécules contenant peu d'électrons puisqu'elle fournit dans ce cas une grande partie de l'énergie de corrélation. Elle possède toutefois un défaut majeur, caractéristique de toutes les méthodes d'IC tronquées : elle ne vérifie par la propriété appelée *size-extensivity*<sup>26</sup>. Cette propriété est à rapprocher de la *size-consistency*, les deux termes étant parfois interchangeables, bien qu'une distinction entre les deux est importante.

Une méthode est dite *size-consistent* si, pour deux systèmes  $A$  et  $B$  sans interactions, l'énergie du supersystème constitué de  $A + B$  est égale à la somme des énergies de  $A$  et  $B$ , placés à une distance infinie l'un de l'autre :  $E(A + B) = E(A) + E(B)$ . Le concept original de la *size-consistency* repose sur cette limite de non-interaction. Une définition plus récente requiert que la méthode considérée ne décrive pas uniquement la limite de fragmentation, mais la courbe de potentiel entière. Cette propriété est fondamentale pour obtenir un comportement des courbes de dissociation correct.

La *size-extensivity* quant à elle est une propriété plus formelle mathématiquement. Elle rend compte de l'accroissement linéaire de l'énergie de corrélation avec le nombre d'électrons d'un système (limite à  $N \rightarrow \infty$ ). Elle est particulièrement importante lors de l'étude de systèmes similaires, mais possédant un nombre d'électrons différent (ex : méthanol, éthanol, etc.). Dans tous les cas, l'énergie de corrélation croît (linéairement) avec le nombre d'électrons. Un manque de *size-extensivity* implique donc que l'erreur par rapport à l'énergie exacte augmente avec le nombre d'électrons considéré.

Ces deux propriétés ne sont pas mutuellement exclusives : à la limite de non-interaction, la *size-extensivity* d'une méthode est une condition suffisante pour assurer sa *size-consistency*. En revanche, la *size-extensivity* n'assure pas une bonne description de la fragmentation : la *size-consistency* requière la condition additionnelle d'une fragmentation correctement décrite.

Il est cependant possible de rendre une méthode approximativement *size-extensive* en ajoutant une correction à l'énergie finale. Ce type de correction a surtout été utilisé pour



TABLE 1.1 – Size-properties des méthodes *ab initio*.

Méthode	Size-consistent	Size-extensive
Hartree-Fock	O*	O
Full CI	O	O
CI tronquée	N	N
CISDTQ	A	A
Coupled-Cluster	O*	O
MRCI + Davidson	A*	A

O = Oui.

N = Non.

A = Approximativement.

\* = Uniquement si la fonction de référence se dissocie (fragmente) correctement.

les méthodes CISD, la plus largement utilisée est la correction de Davidson<sup>27</sup>, qui permet de tenir compte de manière approximative de l'effet des quadri-excitations<sup>e</sup> :

$$\Delta E_{DC} = (1 - c_0^2)(E_{CISD} - E_{HF}) \simeq \Delta E_Q \quad (1.43)$$

où  $c_0$  est le poids de la fonction HF dans la fonction d'onde d'IC normalisée.

La size-extensivity et la size-consistency de diverses méthodes sont résumées dans la Table 1.1.

### 1.3.3 Corrélation dynamique et statique

Telle que décrite par l'équation (1.38), l'énergie de corrélation apparaît comme une simple différence numérique. Elle peut cependant être interprétée physiquement, en termes de corrélation non-dynamique et de corrélation dynamique, qui ont des significations physiques distinctes<sup>32</sup> : la corrélation dynamique (radiale et angulaire) est d'origine essentiellement atomique tandis que la corrélation non-dynamique (statique) est un effet proprement moléculaire.

#### 1.3.3.1 La corrélation dynamique

Le sens physique de la corrélation dynamique est simple à appréhender : on peut voir la corrélation dynamique comme la corrélation du mouvement des électrons et se réfère au caractère dynamique des interactions électron-électron. Une image simple pour se représenter son sens est de considérer le cas de l'atome d'Hélium dans son état fondamental

<sup>e</sup>. Il existe plusieurs formes de corrections de type Davidson<sup>28-30</sup>, en particulier la version proposée par Pople<sup>31</sup> et réputée plus précise.

$1s^2$  (singulet  $^1S$ ). Le déterminant HF s'écrit alors :

$$\Phi_{HF} = |1s\overline{1s}|. \quad (1.44)$$

Supposons à présent que l'on effectue une IC en excitant les électrons vers une orbitale  $1s'$ , orthogonale à  $1s$ , occupant la même zone d'espace que l'orbitale de valence  $1s$ . La fonction d'onde devient alors :

$$\Phi_{IC} = |1s\overline{1s}| + \nu|1s'\overline{1s'}|. \quad (1.45)$$

La valeur exacte de  $\nu$  s'obtient en diagonalisant la matrice d'IC. L'expression (1.45) peut se réécrire sous la forme :

$$\Phi_{IC} = |1s + \lambda 1s', \overline{1s - \lambda 1s'}|. \quad (1.46)$$

Il est alors évident que le résultat de l'IC est de placer les deux électrons dans deux orbitales spatialement différentes : l'une plus diffuse ( $1s + \lambda 1s'$ ) et l'autre plus contractée ( $1s - \lambda 1s'$ ). Physiquement, cela signifie que les deux électrons s'écartent l'un de l'autre, ce qui permet de corriger le défaut de corrélation. L'orbitale supplémentaire étant de même moment angulaire que l'orbitale de départ ( $\Delta l = 0$ ), on parle de corrélation radiale.

D'une manière similaire, la corrélation angulaire correspond à une excitation vers une orbitale de moment angulaire  $l$  différent. Ainsi, si l'on corréle l'orbitale  $1s$  de  $\text{He}$  avec une orbitale  $p$ , on obtient :

$$\Phi_{IC} = |1s + \lambda p, \overline{1s - \lambda p}|. \quad (1.47)$$

Ce résultat correspond en fait à une hybridation de l'orbitale  $s$  par l'orbitale  $p$ , en sens contraire pour chacun des deux électrons, d'où le nom de corrélation angulaire. Les structures nodales différentes des orbitales  $s$  et  $p$  séparent la paire d'électrons de sorte que

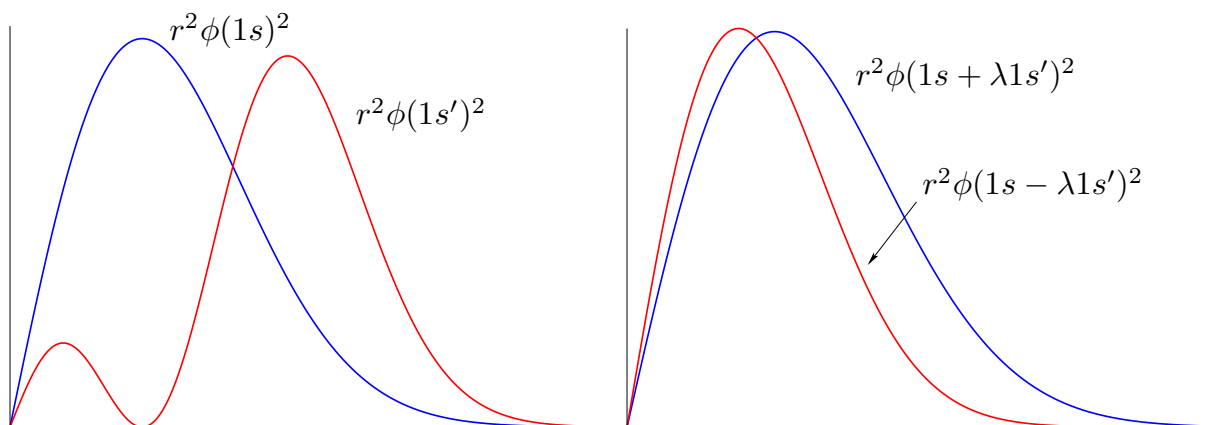


FIGURE 1.2 – Corrélation dynamique radiale dans l'atome d'Hélium.

le second aura une probabilité accrue de se trouver de l'autre côté de l'atome par rapport au premier.

Formellement, la prise en compte de la corrélation dynamique correspond à l'introduction des termes  $|\Phi_M\rangle$ ,  $|\Phi_D\rangle$ ,  $|\Phi_T\rangle$ ... du développement CI (1.41).

### 1.3.3.2 La corrélation non-dynamique

Comme évoqué plus tôt, la corrélation non-dynamique ou statique est un problème purement moléculaire, dont la contribution sera importante pour les molécules dont l'état fondamental ne peut être bien décrit que par plus d'un déterminant (quasi)-dégénéré. La fonction d'onde Hartree-Fock, *mono-configurationnelle* (car formée d'un seul déterminant), est alors intrinsèquement mauvaise pour décrire le système. Le traitement rigoureux de la corrélation statique est donc une condition nécessaire si l'on veut décrire correctement les ruptures de liaison ou d'autres phénomènes chimiques, ce qui explique pourquoi les calculs SCF ne permettent pas de déterminer correctement les énergies de dissociation.

Pour remédier à ce défaut de corrélation non-dynamique, on effectue une IC dans l'espace de valence qui comprend l'ensemble des orbitales liantes et antiliantes de la molécule étudiée. En particulier, il est possible de tenir compte de la totalité de cette corrélation statique grâce à la méthode CASSCF qui est donc la technique idéale pour ce type de problème. Il s'agit en fait d'une variante d'une méthode plus générale appelée MCSCF, que l'on va présenter dans la section suivante. À l'inverse, le calcul de la corrélation dynamique est toujours approché pour ces méthodes, car il nécessite l'inclusion d'orbitales de base de moment angulaire de plus en plus élevé.

## 1.3.4 Les méthodes MCSCF/CASSCF

### 1.3.4.1 Principe du calcul MCSCF

Jusqu'ici, un calcul de chimie quantique « classique » se déroulait en deux étapes distinctes :

- Un calcul Hartree-Fock où la fonction d'onde est représentée par un seul déterminant de Slater HF  $\Phi_0$ , construit à l'aide de la méthode variationnelle sur un ensemble d'OM formées par LCAO.
- Un calcul d'IC où la fonction d'onde s'écrit comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater dont les coefficients sont déterminés variationnellement.

Ces déterminants sont obtenus en excitant les électrons des OM HF occupées vers les OM HF virtuelles, la forme des OM étant figée une fois pour toutes au cours du calcul. Cependant, les OM HF ne sont pas les mieux adaptées à la fonction d'IC. Pour bien comprendre pourquoi, prenons un exemple simple : disons que l'on a effectué un calcul HF dans lequel la dernière orbitale occupée serait l'orbitale  $\pi_2$ . Le déterminant obtenu

après optimisation serait

$$\Phi_{HF} = |\sigma_1^2 \dots \pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3^0|, \quad (1.48)$$

et l'orbitale  $\pi_3$  serait la première orbitale vacante (virtuelle), incluse à titre purement indicatif dans le déterminant avec une occupation nulle. On pourrait générer un déterminant excité en gardant les mêmes OM et en modifiant uniquement les nombres d'occupation, par exemple :

$$\Phi_{\pi_2 \rightarrow \pi_3} = |\sigma_1^2 \dots \pi_1^2 \pi_2^0 \pi_3^2|. \quad (1.49)$$

Une alternative aurait été d'effectuer un calcul HF avec pour conjecture initiale de peupler l'orbitale  $\pi_3$ , auquel cas on déterminerait alors la fonction

$$\Phi'_{HF} = |\sigma_1'^2 \dots \pi_1'^2 \pi_2'^0 \pi_3'^2|, \quad (1.50)$$

où le signe prime sur la fonction d'onde et les orbitales souligne que, puisque des orbitales différentes ont été occupées durant le calcul SCF, la forme de toutes les orbitales sera différente de celle du premier calcul HF. Or, par nature, seules les orbitales occupées contribuent à l'énergie électronique d'un calcul HF – les orbitales virtuelles HF n'étant qu'un « artefact » mathématique, sans interprétation physique, dont la forme n'est pas optimisée et dont la seule contrainte est d'être orthogonales aux OM occupées. Si l'on comparait les énergies des trois fonctions d'onde précédentes, on trouverait ainsi que les énergies de la première et de la troisième seraient considérablement plus basses que celle de la seconde.

L'idéal consisterait donc à optimiser en même temps, c'est-à-dire dans un calcul commun, les OM (en pratique les coefficients  $c_{im}$  dans la LCAO) et les coefficients  $c_{a_i}^r$  de la fonction d'IC. C'est sur ce principe qu'est basée la méthode MCSCF<sup>33</sup> (*Multi-Configurational Self-Consistent Field*), qui est assez ancienne puisque les premiers calculs (atomiques) furent effectués par Hartree dès la fin des années 30<sup>34</sup>. Les calculs de type MCSCF constituent la meilleure méthode pour traiter les systèmes non mono-configurationnels. Pour reprendre l'exemple précédent, cela reviendrait, en considérant les orbitales  $\pi_2$  et  $\pi_3$  de façon équivalente durant le processus d'optimisation, à trouver la meilleure forme d'orbitale pour ces OM afin de minimiser l'énergie de la fonction d'onde bi-configurationnelle

$$\Phi_{MCSCF} = a_1 |\sigma_1^2 \dots \pi_1^2 \pi_2^2| + a_2 |\sigma_1^2 \dots \pi_1^2 \pi_3^2|, \quad (1.51)$$

où  $a_1$  et  $a_2$  tiennent compte de la normalisation et du poids relatif de chaque configuration.

D'un point de vue pratique, un calcul MCSCF s'effectue comme suit. Considérons donc une fonction multi-configurationnelle initiale quelconque notée  $|0\rangle$  :

$$|0\rangle = \sum_k c_k |k\rangle. \quad (1.52)$$

Supposons pour simplifier que les orbitales et les coefficients  $c_k$  sont réels et qu'on travaille dans une base d'OM orthogonales. Remarquons au passage que lorsque la somme (1.52) ne contient qu'une seule configuration, on retrouve la méthode SCF habituelle. La fonction d'onde MCSCF optimisée  $|0'\rangle$  est obtenue en appliquant à la fonction  $|0\rangle$  une transformation orthogonale que l'on représente sous la forme :

$$|0'\rangle = e^\kappa e^S |0\rangle, \quad (1.53)$$

où les matrices  $\kappa$  et  $S$  représentent, respectivement, les rotations dans l'espace des orbitales et dans l'espace des coefficients  $c_k$ <sup>25</sup> :

$$e^\kappa = \exp \left[ \sum_{r>s} \kappa_{rs} (a_r^\dagger a_s - a_s^\dagger a_r) \right] = \exp \left[ \sum_{r,s} \kappa_{rs} a_r^\dagger a_s \right] \quad (1.54)$$

$$e^S = \exp \left[ \sum_{j \neq 0} S_j (|j\rangle \langle 0| - |0\rangle \langle j|) \right]. \quad (1.55)$$

Les opérateurs  $a_r^\dagger$  et  $a_r$  sont, respectivement, dans le formalisme de la seconde quantification, les opérateurs création et annihilation d'un électron dans la spin-orbitale  $r$  (les indices  $r$  et  $s$  sont limités par le nombre total d'OM). L'ensemble  $\{|j\rangle, j \neq 0\}$  est le complément orthogonal à  $|0\rangle$ . L'énergie MCSCF s'écrit alors :

$$E^{MCSCF}(\kappa, S) = \langle 0 | e^{-S} e^{-\kappa} \mathcal{H} e^\kappa e^S | 0 \rangle. \quad (1.56)$$

La difficulté posée par la minimisation de cette énergie provient de l'existence d'un couplage explicite entre les matrices  $\kappa$  et  $S$ , c'est-à-dire entre les coefficients  $c_k$  et les orbitales. Une approche possible est de négliger ce couplage pour pouvoir tenir compte d'un nombre important de configurations (typiquement environ  $10^6$ ). Le principal inconvénient réside dans le fait que le calcul peut converger difficilement lorsque le couplage est important.

En pratique, un calcul MCSCF nécessite une expertise technique beaucoup plus importante que son analogue mono-configurationnel HF. Ainsi, une attention particulière doit être portée sur la sélection des orbitales qui doivent être autorisées à être partiellement occupées.

### 1.3.4.2 La méthode CASSCF

La sélection des orbitales à inclure dans un calcul MCSCF requière d'abord et avant tout d'examiner attentivement la chimie du système considéré. Le problème du choix de la fonction d'onde MCSCF se pose ainsi avec une acuité particulière lorsque, au lieu de se limiter à l'état fondamental d'une molécule stable au voisinage de sa géométrie d'équilibre, on s'intéresse à des réactions chimiques (dissociation, isomérisation, grande

déformation géométrique...). Dans cette optique, une approche MCSCF particulièrement importante est la méthode de l'espace actif complet SCF<sup>35</sup> (*Complete Active Space SCF* ou CASSCF). Elle est basée sur le constat de prédominance des bases minimales dans les fonctions d'onde les plus précises, même si, bien entendu, le calcul pratique requiert des bases étendues pour obtenir des résultats quantitatifs. Le concept d'espace actif repose alors sur la conjecture fondamentale suivante : dans la molécule, le nombre d'orbitales moléculaires génératrices des configurations dominantes est au plus égal au nombre d'orbitales atomiques en base minimale. Les choix d'espace actif MCSCF sont souvent abrégés  $(m, n)$  où  $m$  est le nombre d'électrons et  $n$  le nombre d'orbitales. Par exemple, on peut définir un CAS(4,4) pour lequel les 4 électrons de valence sont distribués entre toutes les configurations qui peuvent être construites à partir de 4 OM.

Le type d'espace actif le plus général est l'espace de valence, où les orbitales décrivant les couches internes des atomes restent doublement occupées dans toutes les configurations. On dit alors qu'elles sont inactives. Les orbitales actives sont constituées par l'ensemble des OM liantes (typiquement  $\sigma$  et  $\pi$ ) et des OM antiliantes correspondantes ( $\sigma^*$  et  $\pi^*$ ) nécessaires à la description des liaisons de la molécule étudiée – auxquelles on ajoute éventuellement les paires libres (orbitales non liantes). L'espace actif est alors constitué par toutes les configurations possibles obtenues en répartissant les électrons de valence dans les orbitales restantes, en tenant compte des symétries spatiales et de spin. La fonction d'onde d'IC ainsi construite correspond donc à une IC totale dans l'espace des orbitales actives et est isomorphe à l'IC totale dans la base d'OM complète, comme présenté sur la Figure 1.3. On peut aussi remarquer que, par construction, l'espace actif permet de tenir compte de manière complète et rigoureuse de l'énergie de corrélation non-dynamique.

La fonction d'onde CASSCF possède en plus plusieurs propriétés avantageuses, car du fait de sa nature d'IC totale, elle est size-consistent et elle est invariante sous l'effet d'une transformation unitaire dans l'espace actif. Le principal inconvénient, comme dans toute FCI, réside dans l'explosion du calcul quand le nombre d'orbitales actives augmente.

L'utilisation la plus courante de la notion d'espace actif consiste à l'utiliser comme fonction d'IC d'un calcul MCSCF. Les OM obtenues sont optimisées de manière à tenir compte de l'énergie de corrélation non-dynamique et servent de point de départ à un nouveau calcul d'IC pour traiter la corrélation dynamique.

#### 1.3.4.3 Au-delà de CASSCF : corrélation dynamique

Si l'on est capable de calculer la fonction d'onde CASSCF d'un système donné, il ne reste plus qu'à évaluer la corrélation dynamique pour aboutir à la valeur « exacte » de l'énergie (dans la limite de la base d'OA utilisée). En pratique, cela n'est pas possible et on doit se contenter d'une valeur approchée. Deux types d'approches sont possibles : l'ap-

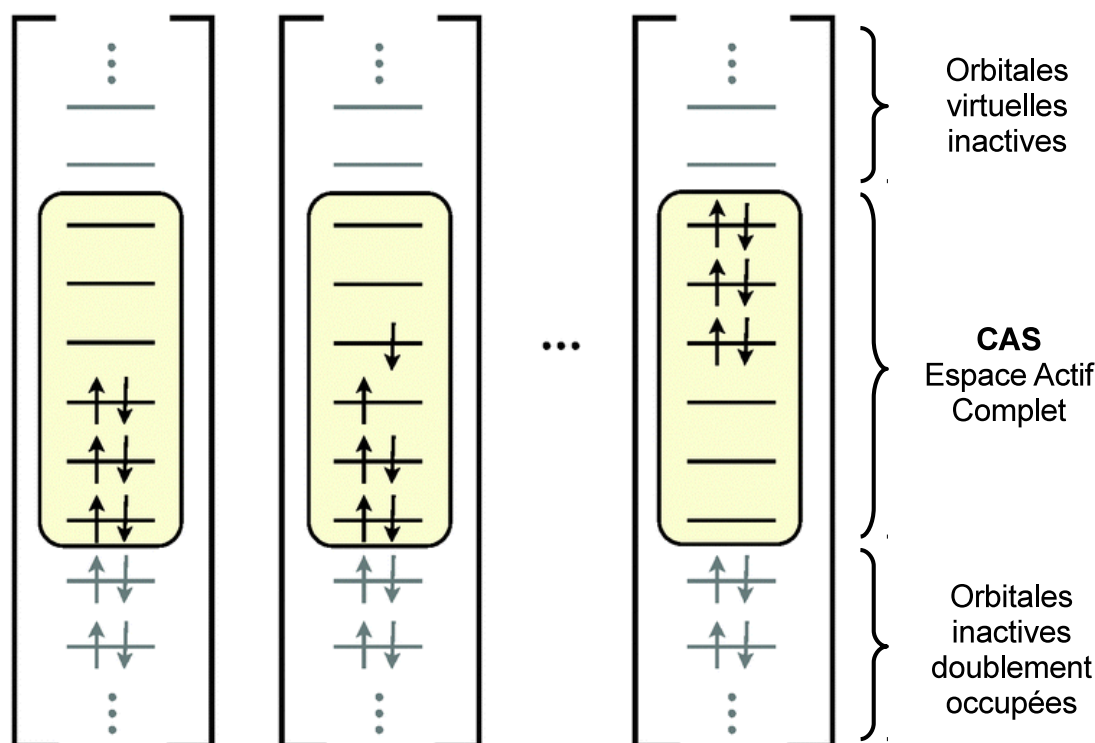


FIGURE 1.3 – Classification des orbitales dans un calcul CASSCF : les orbitales actives forment l'espace dit actif.

proche perturbative (type Møller-Plesset MP : ex. CASPT2) ou l'approche par MRCI<sup>36</sup> (*Multi-Reference Configuration Interaction*). Cette dernière est quasi similaire à l'interaction de configuration mono-référence, excepté qu'à la place de la fonction d'onde HF servant de référence, une fonction d'onde MCSCF est utilisée. Alors qu'il est considérablement plus difficile de construire une fonction d'onde initiale MCSCF qu'une fonction d'onde HF, l'amélioration significative des orbitales virtuelles dans le premier cas peut permettre de faire converger l'IC plus rapidement. Néanmoins, le nombre d'éléments matriciels à évaluer dans un calcul MRCI est énorme, et ce type de calcul est plutôt réservé aux petits systèmes. Typiquement, la méthode MRCI est utile pour l'étude d'une large section d'une surface d'énergie potentielle, pour laquelle des changements significatifs des liaisons (et donc de l'énergie de corrélation) ont lieu, et donc qu'une méthode sophistiquée est requise pour l'évaluation précise des énergies de corrélation dynamique et statique.

Comme pour l'IC mono-configurationnelle, un certain nombre d'approximations sont requises en pratique pour limiter la taille du calcul, et la plupart des calculs MRCI tronquent le développement de l'IC aux doubles excitations (MRCISD). On génère alors toutes les mono- et di-excitations par rapport à tous les déterminants appartenant à la

fonction d'onde MCSCF (généralement CASSCF) :

$$|\Phi_{MRCI}\rangle = \sum_{I \in CAS} c_I |\Phi_I\rangle + \sum_{I \in CAS} \sum_r c_I^r |\Phi_I^r\rangle + \sum_{I \in CAS} \sum_{r,s} c_I^{rs} |\Phi_I^{rs}\rangle. \quad (1.57)$$

Cependant, le nombre de déterminants ainsi généré reste très élevé. On a alors recours à une IC « internally contracted<sup>37</sup> » : de même que les bases de gaussiennes utilisent des contractions figées, on fixe les coefficients de sommes de configurations et seules ces sommes génèrent le développement IC.

Dans la mesure où il s'agit d'une forme particulière d'IC tronquée, il est nécessaire d'appliquer une correction de type Davidson multi-configurationnelle :

$$\Delta E_Q = E_{MRCI} \left( 1 - \sum_I c_I^2 \right) \quad (1.58)$$

### 1.3.5 L'approche « Coupled-Cluster »

L'interaction de configuration dans sa version FCI est la seule technique connue satisfaisant aux critères que Pople<sup>38</sup> a défini comme nécessaires à l'obtention d'une « chimie quantique théorique », critères au nombre de trois :

- size-consistency,
- propriété variationnelle,
- invariance sous l'effet d'une transformation des OM.

Malheureusement, comme on a pu le voir précédemment, l'IC totale n'est pas envisageable en pratique, et les méthodes d'IC tronquées perdent la propriété de size-extensivity/size-consistency. La size-consistency étant une propriété essentielle pour rendre compte correctement des réactions chimiques, de nouvelles approches satisfaisant aux critères de size-consistency et d'invariance sous l'effet d'une transformation des OM au détriment du principe variationnel ont été développées. L'énergie calculée par le biais de ces méthodes ne représente donc plus une borne supérieure de l'énergie exacte. Parmi ces méthodes, celle qui nous intéresse plus particulièrement ici est l'approche « Coupled-Cluster » ou *CC*<sup>39,40</sup>, inspirée de travaux initiaux en physique nucléaire<sup>41</sup>. Bien que cette technique est l'une des plus élégantes d'un point de vue mathématique, nous éviterons ici la plupart des détails formels pour nous concentrer sur la description intuitive de cette méthode.

L'idée de départ de la méthode CC est basée sur une constatation simple : dans les systèmes majoritairement mono-configurationnels (poids du déterminant HF prépondérant dans un calcul d'IC, > 90%), les di-excitations représentent les contributions mineures de plus haut poids, suivies des quadri-excitations – le poids des triples excitations étant négligeable. De plus, les coefficients  $c_{abcd}^{rstu}$  peuvent souvent être approximés par un produit de di-excitations  $c_{ab}^{rs} c_{cd}^{tu}$  avec une bonne précision. La fonction d'onde FCI sous la forme



« Coupled-Cluster » peut alors être décrite par

$$|\Phi_{FCI}\rangle = e^T |\Phi_{HF}\rangle = e^T |\Phi_0\rangle = |\Phi_{CC}\rangle. \quad (1.59)$$

L'opérateur cluster  $T$  est défini comme une somme d'opérateurs :

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_n, \quad (1.60)$$

où  $n$  est le nombre total d'électrons et les différents opérateurs  $T_i$  génèrent tous les déterminants possibles présentant  $i$  excitations par rapport à la référence. Par exemple, l'action de l'opérateur  $T_2$  créant des di-excitations par rapport à  $|\Phi_0\rangle$ , peut s'exprimer comme

$$T_2 |\Phi_0\rangle = \frac{1}{4} \sum_{a,b,r,s} t_{ab}^{rs} a_r^\dagger a_s^\dagger a_a a_b |\Phi_0\rangle = \frac{1}{4} \sum_{a<b} \sum_{r<s}^{occ. \text{ vir.}} t_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle, \quad (1.61)$$

où les termes  $t_{ab}^{rs}$  sont appelés amplitudes, et  $a_i^\dagger$  et  $a_i$  les opérateurs création et annihilation d'un électron dans l'orbitale  $\phi_i$ . D'une manière générale, un opérateur  $T_n$  est défini comme

$$T_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{a,b,c,\dots} \sum_{r,s,t,\dots} t_{abc\dots}^{rst\dots} a_r^\dagger a_a a_s^\dagger a_b a_t^\dagger a_c \dots \quad (1.62)$$

Bien entendu, considérer l'action de  $T$  complet sur la fonction d'onde HF est, par définition, strictement identique à un calcul FCI (ou plus précisément l'action de  $1+T$ ). En pratique cependant, la somme des opérateurs doit être tronquée comme pour tout calcul d'IC. Pour l'exemple limitons le développement de  $T$  aux doubles excitations (CCD), soit l'approximation  $T \cong T_2$ . Alors, le développement de Taylor de l'opérateur exponentiel  $e^{T_2}$  donne

$$|\Phi_{CCD}\rangle = \left[ 1 + T_2 + \frac{T_2^2}{2!} + \frac{T_2^3}{3!} + \dots \right] |\Phi_0\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{T_2^i}{i!} |\Phi_0\rangle. \quad (1.63)$$

Il est alors évident que les deux premiers termes de ce développement ( $1 + T_2$ ) correspondent à un calcul CID classique dans une IC tronquée. En revanche, les termes restants impliquent des produits d'opérateurs d'excitation. Chaque application de  $T_2$  génère une double excitation, de sorte que le produit de deux applications ( $T_2^2$ ) génère des quadri-excitations comme produit de di-excitations. De la même manière,  $T_2^3$  génère des hexa-excitations, etc. C'est précisément l'absence de ce type de termes qui fait des méthodes d'IC tronquées des techniques non size-consistent. L'utilisation de la forme exponentielle de  $T$  dans (1.59) assure cette size-consistency. Notons également que les termes  $T_2^i, i > 1$  appartiennent à une classe particulière de multi-excitations comme produit de di-excitations. On dit que ces termes sont *déconnectés* car ils peuvent se décomposer en produit d'excitations doubles, d'amplitude  $t_{ab}^{rs}$ . Les termes *connectés* ou *linked* correspondraient à des termes  $T_4, T_6, \dots$  d'amplitudes  $t_{abcd}^{rstu}, \dots$  qui ne peuvent pas être décomposés en produit d'excitations.

Le calcul de l'énergie CC revient donc à déterminer les amplitudes cluster  $t$  pour tous les opérateurs considérés dans l'approximation choisie. L'équation stationnaire de Schrödinger peut s'écrire, en utilisant la fonction d'onde CC, comme

$$\mathcal{H}|\Phi_{CC}\rangle = \mathcal{H}e^T|\Phi_0\rangle = E_{CC}|\Phi_{CC}\rangle, \quad (1.64)$$

pour laquelle  $q$  amplitudes  $t$  sont à résoudre. Dans l'implémentation standard, les  $q$  équations sont obtenues en multipliant à gauche par  $e^{-T}$  et en projetant ensuite sur l'ensemble des déterminants excités  $m$  fois, où  $m$  est le plus haut degré d'excitation inclus dans  $T$ . Cet ensemble, la plupart du temps construit à partir de la fonction de référence HF  $|\Phi_0\rangle$ , sera noté  $|\Phi^*\rangle$ . De cette manière, on génère un set de  $q$  équations couplées et non linéaires pour les amplitudes  $t$  qui doivent être résolues, la plupart du temps par des techniques itératives :

$$\langle\Phi_0|e^{-T}\mathcal{H}e^T|\Phi_0\rangle = E_{CC}\langle\Phi_0|\Phi_0\rangle = E_{CC}, \quad (1.65)$$

$$\langle\Phi^*|e^{-T}\mathcal{H}e^T|\Phi_0\rangle = E_{CC}\langle\Phi^*|\Phi_0\rangle = 0, \quad (1.66)$$

où l'on suppose que les fonctions d'onde sont définies à partir d'OM orthogonales. Les équations (1.66) sont celles à résoudre pour déterminer les amplitudes  $t$ , incorporées ensuite dans l'équation (1.65) pour déterminer l'énergie CC. Dans le cas d'une troncation aux mono- et di-excitations (CCSD) les équations à résoudre deviennent :

$$\langle\Phi_0|e^{-(T_1+T_2)}\mathcal{H}e^{(T_1+T_2)}|\Phi_0\rangle = E_{CC}, \quad (1.67)$$

$$\langle\Phi_a^r|e^{-(T_1+T_2)}\mathcal{H}e^{(T_1+T_2)}|\Phi_0\rangle = 0, \quad (1.68)$$

$$\langle\Phi_{ab}^{rs}|e^{-(T_1+T_2)}\mathcal{H}e^{(T_1+T_2)}|\Phi_0\rangle = 0. \quad (1.69)$$

Il est possible d'exprimer l'Hamiltonien transformé semblable  $\tilde{\mathcal{H}}$ , en utilisant la formule de Baker–Campbell–Hausdorff dans l'algèbre de Lie, comme

$$\tilde{\mathcal{H}} = e^{-T}\mathcal{H}e^T = \mathcal{H} + [\mathcal{H}, T] + \frac{1}{2}[[\mathcal{H}, T], T] + \dots, \quad (1.70)$$

où  $[\mathcal{H}, T] = \mathcal{H}T - T\mathcal{H}$  est le commutateur entre les opérateurs  $\mathcal{H}$  et  $T$ .

La résolution pratique de ces équations est très complexe, le coût étant proportionnel à la puissance 6 de la taille de la base ( $N^6$ ) pour un calcul CCSD (voir Table 1.2). De plus, l'énergie, bien qu'évaluée itérativement, n'est pas obtenue par le principe variationnel (puisque les intégrales (1.66) ne sont pas symétriques), ce qui implique qu'un calcul CC avec une plus grande base ne donne par forcément une valeur plus basse de l'énergie. L'inclusion des triples excitations connectées (c'est-à-dire celles découlant des amplitudes propres à  $T_3$ ), définie comme la méthode CCSDT, est particulièrement coûteuse ( $N^8$ ), la

TABLE 1.2 – Scalabilité formelle de diverses méthodes de structure électronique comme fonction du nombre de fonctions de base  $N$ .

Scalabilité	Méthode(s)
$N^4$	HF
$N^6$	CISD, CCSD
$N^7$	CCSD(T)
$N^8$	CISDT, CCSDT
$N^{10}$	CISDTQ, CCSDTQ

rendant impossible à considérer pour des systèmes de taille moyenne. Diverses approches pour estimer l'effet des triples excitations connectées par la théorie des perturbations ont vu le jour dans les années 80-90. Parmi ces méthodes, la plus robuste et la plus utilisée actuellement est la méthode CCSD(T)<sup>42</sup>, qui inclut également un terme de couplage simples/triples excitations. Ainsi, l'approche CCSD(T) est devenue l'une des plus précises, voire même la méthode de référence, pour les calculs mono-référence.

*Remarque : Comme on l'a vu au cours de ce chapitre, bien que la théorie CC mono-référence soit très précise pour décrire la structure et les propriétés moléculaires autour de l'équilibre, une description multi-référence est nécessaire dans les cas où la fonction d'onde HF ne constitue pas un point de départ qualitativement correct. Pour ces situations, la méthode MR-CI fournit une description simple conceptuellement. Cependant, les fonctions d'onde CI tronquées ne sont pas size-consistent, c'est à dire que l'énergie CI ne s'adapte pas correctement avec la taille du système. Cette erreur peut être importante, et beaucoup d'efforts ont été consacrés à trouver des méthodes multi-référence qui soient size-consistent. Il existe plusieurs versions de la théorie CC multi-référence<sup>43-45</sup>, mais aucune d'entre elles n'est devenue un outil standard, soit en raison de certains goulots d'étranglement théoriques, soit en raison de la complexité de la théorie sous-jacente. Par conséquent, les méthodes MR-CI approximativement size-consistent sont encore souvent choisies en pratique. À cet égard, nous avons déjà mentionné les corrections de type Davidson<sup>27-30</sup>, qui sont des corrections postérieures à l'énergie MR-CI. Il existe également les méthodes de type CEPA<sup>46,47</sup> (Coupled Electron Pair Approximation), pour lesquelles les corrections sont directement intégrées dans l'équation. Parmi l'ensemble des méthodes CEPA multi-référence citons les deux plus utilisées : la méthode MR-ACPF (Averaged Coupled Pair Fonctionnel de Gdanitz et Ahlrichs<sup>48,49</sup>, et la méthode MR-AQCC (Averaged Quadratic Coupled-Cluster) de Szalay et Bartlett<sup>50,51</sup>, étroitement liées.*

## 1.4 Calcul des propriétés moléculaires : moment dipolaire *ab initio*

### 1.4.1 Propriétés moléculaires : discussion générale

L'objectif avéré de tout calcul de chimie quantique est d'établir un lien avec l'expérience, et, dans cette optique, il est essentiel de pouvoir calculer des quantités directement accessibles à la mesure. La simple résolution de l'équation (électronique) de Schrödinger pour obtenir les énergies et les fonctions d'onde n'est ainsi clairement pas suffisante pour caractériser les systèmes atomiques ou moléculaires qui nous intéressent, d'autres propriétés étant nécessaires. En particulier, la prédiction théorique des structures moléculaires ou de grandeurs spectroscopiques telles que le moment dipolaire, la polarisabilité, l'magnétisabilité, etc. est d'une importance capitale pour établir le lien avec les mesures expérimentales. En considérant une molécule dans un état électronique donné, ces quantités peuvent généralement être divisées en trois types :

- i. les propriétés basées sur une *différence d'énergie* comme les énergies de réaction, d'atomisation ou de dissociation, les déplacements isotopiques (électroniques), etc.
- ii. les propriétés *spécifiques à un état électronique* telles que la structure d'équilibre, le moment dipolaire, la polarisabilité, les fréquences de vibration, l'magnétisabilité, etc.
- iii. les propriétés caractérisant les *transitions entre états électroniques* parmi lesquelles le potentiel d'ionisation, l'affinité électronique, le temps de vie radiatif, les forces de transition à un ou deux photons, les énergies d'excitation électronique, etc.

La classification en catégories des propriétés considérées devient pertinente lorsque l'on se penche sur le type de calcul (et donc sa complexité et son coût) à effectuer : ainsi une propriété du type (i) ne nécessite que le calcul de l'énergie en *différents points* de la surface de potentiel Born-Oppenheimer (la détermination de l'énergie de dissociation par exemple demande de connaître l'énergie de la molécule et celle de ses fragments), et en ce sens est plutôt « simple » à déterminer. Les propriétés des catégories (ii) et (iii) sont, en revanche, plus complexes à calculer et requièrent l'utilisation de techniques telles que les dérivées analytiques et/ou la « théorie de la réponse » : une propriété de type (ii) est déterminée à partir de l'information, pour un état électronique, en *un seul point* (on parle de *single-point properties*), tandis que celles du type (iii) impliquent l'information pour *différents états électroniques*. D'une manière générale, nous nous restreindrons ici à l'étude des propriétés de type (ii) et plus particulièrement à deux d'entre elles : l'optimisation de la géométrie d'équilibre ou structure moléculaire (que nous évoquerons dans le chapitre suivant) et la détermination du moment dipolaire pour le calcul de *surfaces de moment dipolaire*.

## 1.4.2 Le calcul du moment dipolaire

### 1.4.2.1 Définition du moment dipolaire

Avant de s'intéresser aux méthodes permettant de calculer le moment dipolaire d'une molécule pour une géométrie et un état électronique donnés, rappelons en quelques lignes sa définition et sa signification. Un système caractérisé par une répartition hétéroclite de charges électriques telle que les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas, est par définition un dipôle électrostatique. Le moment dipolaire, grandeur qui définit ce dipôle, est un vecteur polaire représenté, par convention, orienté du barycentre des charges négatives au barycentre des charges positives comme présenté sur la figure 1.4.

Généralement noté  $\vec{\mu}$ , son expression pour une distribution de charges continue  $\rho(r)$  confinée dans un volume  $V$  est donnée par :

$$\vec{\mu}(r) = \int_V \rho(r')(\vec{r}' - \vec{r})d^3r' \quad (1.71)$$

où  $r$  localise le point d'observation. Dans le cas où cette distribution  $\rho$  est constituée de  $N$  charges  $q_j$  considérées ponctuelles, cette expression devient une somme

$$\vec{\mu} = \sum_{j=1}^N q_j \vec{r}_j. \quad (1.72)$$

En particulier en se limitant à deux charges opposées  $q$  et  $-q$ , séparées d'une distance  $r_i$

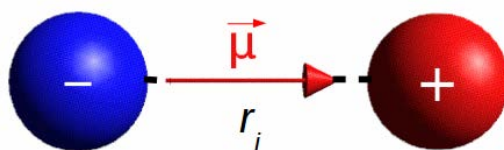


FIGURE 1.4 – Définition du moment dipolaire

$$\vec{\mu} = q \vec{r}_i = q (r_i^x \vec{i} + r_i^y \vec{j} + r_i^z \vec{k}) = x_\mu \vec{i} + y_\mu \vec{j} + z_\mu \vec{k}, \quad (1.73)$$

$\vec{r}_i$  étant orienté des charges négatives aux charges positives.

Pour un système moléculaire, chaque composante  $\alpha_\mu$  ( $\alpha = x, y, z$ ) de l'équation (1.73) s'écrit comme la somme d'un terme relatif aux charges négatives (électrons)

$$\alpha_\mu^{el} = -e \sum_i r_i^{\alpha,el}, \quad (1.74)$$

et d'un terme relatif aux charges positives (noyaux)

$$\alpha\mu^{nuc} = e \sum_A Z_A R_A^{\alpha,nuc}, \quad (1.75)$$

où  $-e$  et  $eZ_A$  représentent, respectivement, la charge de l'électron et celle du noyau  $A$  de numéro atomique  $Z_A$ , et  $r_i^{\alpha,el}$  et  $R_A^{\alpha,nuc}$  les coordonnées internes électroniques et nucléaires (simplifiées en  $r_i^\alpha$  et  $R_A^\alpha$  par la suite). Chaque composante du moment dipolaire s'exprime ainsi comme

$$\alpha\mu = e \left( \sum_A Z_A R_A^\alpha - \sum_i r_i^\alpha \right). \quad (1.76)$$

D'une manière générale en chimie quantique, une propriété mono-électronique  $M$ , telle que le moment dipolaire, peut être calculée selon deux approches : la valeur moyenne (« *expectation value* »)

$$\langle M_\lambda \rangle = \frac{\langle \Phi | M_\lambda | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}, \quad (1.77)$$

où  $\Phi$  est l'état (électronique, vibrationnel, etc.) dans lequel la propriété est évaluée, ou comme dérivée de l'énergie

$$M_\lambda = \frac{\partial E}{\partial \lambda}, \quad (1.78)$$

où  $\lambda$  représente une perturbation comme le champ électrique ou le champ magnétique par exemple. Les deux définitions sont équivalentes dans le cas de fonctions d'onde exactes (dans le cadre des approximations BO, adiabatique, etc. considérées), mais différent pour des fonctions d'onde approchées (comme dans le cas d'un calcul CISD par exemple). Cette différence a été abordée en détail dans la littérature<sup>52</sup> et ne sera pas discutée ici. On se contentera dans les prochaines sections de présenter brièvement chacune d'elles et leur pertinence suivant la méthode de chimie quantique choisie.

#### 1.4.2.2 Valeur moyenne du moment dipolaire

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer il est possible de définir aisément un moment dipolaire  $\langle \alpha\mu \rangle$  dans un état électronique donné  $|\Psi_e\rangle$  en calculant sa valeur moyenne sur les variables électroniques comme

$$\langle \alpha\mu \rangle = \frac{\langle \Psi_e | \alpha\mu | \Psi_e \rangle}{\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle}. \quad (1.79)$$

Le terme  $\alpha\mu^{nuc}$  ne dépendant pas explicitement des coordonnées électroniques dans cette approximation, l'expression du moment dipolaire moyen  $\langle \alpha\mu \rangle$  se réduit dans ce cas, en considérant les fonctions d'onde électronique  $|\Psi_e\rangle$  normalisées, à

$$\langle \alpha\mu \rangle = e \left( \sum_A Z_A R_A^\alpha - \langle \Psi_e | \sum_i r_i^\alpha | \Psi_e \rangle \right). \quad (1.80)$$

Le moment dipolaire  $\langle \alpha \mu \rangle$  est alors une fonction des coordonnées nucléaires (le plus souvent, le choix se porte sur les coordonnées internes nucléaires). Le calcul de la valeur moyenne d'un opérateur de propriété est une tâche relativement aisée pour les méthodes CI, restreintes aux simple et double excitations, grâce au nombre fini de termes dans le développement de la fonction d'onde et la nécessité de ne traiter que les coefficients de simple et double excitation. Contrairement à la fonction d'onde variationnelle CI, la fonction CC est un développement infini dans lequel les puissances d'ordre élevé de coefficients non variationnellement déterminés prennent également part. Il est dès lors évident que le calcul de valeurs moyennes à partir de fonction d'onde CC n'est pas aussi simple que dans le cas de fonctions CI<sup>52</sup> (en particulier à cause l'asymétrie des intégrales CC). Pour cette raison, alors que la plupart des codes de chimie quantique proposent le calcul de propriétés moléculaires par valeur moyenne de façon naturelle pour les méthodes MCSCF/CI, et pour un coût relativement faible comparé au calcul de l'énergie, cette méthode est peu voire pas implémentée pour les fonctions CC (le code Molpro<sup>53</sup> par exemple permet le calcul de valeurs moyennes uniquement au niveau CCSD).

### 1.4.2.3 Gradient d'énergie analytique

Les propriétés du type (ii) décrivent la « réponse » du système moléculaire à une perturbation externe  $\lambda$ . Considérant cette perturbation comme faible, un développement de Taylor autour de la valeur « sans perturbation » donne une bonne description de l'énergie sous la forme

$$E(\lambda) = E(\lambda = 0) + \left. \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} \lambda + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} \right|_{\lambda=0} \lambda^2 + \dots \quad (1.81)$$

Les termes de premier ordre dans l'équation (1.81), linéaires en  $\lambda$ , impliquent la première dérivée (gradient) de l'énergie par rapport à  $\lambda$ , les termes quadratiques les dérivées secondes, etc. Prenons comme cas particulier une molécule plongée dans un champ électrique externe  $\vec{\varepsilon}$ , connu comme *effet Stark* (pendant électrique de l'effet Zeeman par un champ magnétique). Dans ces conditions, l'Hamiltonien Stark, au second ordre, s'écrit

$$H(\vec{\varepsilon}) = H(0) + {}^{\mu}H_S(\vec{\varepsilon}) + {}^{\alpha}H_S(\vec{\varepsilon}) \quad (1.82)$$

où

$$\begin{aligned} {}^{\mu}H_S(\vec{\varepsilon}) &= -\vec{\mu} \cdot \vec{\varepsilon}, \text{ terme d'interaction du champ avec le moment dipolaire électrique.} \\ {}^{\alpha}H_S(\vec{\varepsilon}) &= -\frac{1}{2} \alpha \varepsilon^2, \text{ terme lié à la polarisabilité } \alpha \text{ de la molécule.} \end{aligned} \quad (1.83)$$

Au-delà du second ordre apparaissent notamment des termes d'hyperpolarisabilité ( $\beta$ ). L'ensemble de ces termes perturbatifs a une incidence sur les niveaux d'énergie rovibra-

tionnels via un déplacement et/ou une levée de dégénérescence partielle en fonction du nombre quantique  $M$  associé à la projection du moment cinétique sur l'axe  $z$ . À partir de l'équation (1.83) il devient évident que l'interaction du premier ordre avec un champ électrique externe implique le moment dipolaire  $\mu$ , l'interaction de second ordre la polarisabilité moléculaire, etc. On peut dès lors établir les identifications suivantes

$$\begin{aligned}
 \text{moment dipolaire } \mu &\equiv - \left. \frac{\partial E}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=0} \quad (\text{première dérivée}) \\
 \text{polarisabilité } \alpha &\equiv - \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon^2} \right|_{\varepsilon=0} \quad (\text{deuxième dérivée}) \\
 \text{première hyperpolarisabilité } \beta &\equiv - \left. \frac{\partial^3 E}{\partial \varepsilon^3} \right|_{\varepsilon=0} \quad (\text{troisième dérivée}) \\
 &\dots
 \end{aligned} \tag{1.84}$$

et ainsi obtenir directement les expressions pour le calcul de ces propriétés moléculaires particulières : elles peuvent être déterminées comme les dérivées correspondantes de l'énergie par rapport aux composantes du champ externe.

Comme on l'a évoqué plus tôt, les deux définitions du moment dipolaire (valeur moyenne et gradient d'énergie) sont équivalentes dans le cas de fonctions d'onde exactes. Cette équivalence est explicitement décrite par le théorème d'Hellmann-Feynman, qui établit l'identité de la dérivée et de l'expression de la valeur moyenne pour les propriétés du premier ordre :

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \Psi \rangle \quad (\text{Théorème d'Hellmann-Feynman}). \tag{1.85}$$

Dans le cas particulier où la perturbation  $\lambda$  est un champ électrique  $\vec{\varepsilon}$ , le théorème d'Hellmann-Feynman donne, pour une fonction d'onde  $\Psi$

$$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon} = \langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial \varepsilon} | \Psi \rangle = -\langle \mu \rangle. \tag{1.86}$$

Cependant il doit être noté que le théorème d'Hellmann-Feynman n'est pas nécessairement valide pour des fonctions approchées avec lesquelles nous avons généralement affaire en chimie quantique<sup>54</sup>. Ainsi ce théorème n'est applicable tel quel que pour des fonctions d'onde exactes ou des fonctions d'onde avec variation complète dans un espace fonctionnel complet défini par la méthode considérée (par exemple SCF, MCSCF, full CI, full CC). Dans le cas contraire, on considère généralement que les expressions utilisant la dérivée sont un meilleur choix (bien que l'extension du théorème d'Hellmann-Feynman généralisé ait été appliquée aux méthodes CC tronquées<sup>29</sup> à la fin des années 80 par exemple).

L'approche par dérivées peut être généralisée à d'autres propriétés que le moment dipolaire ou la polarisabilité, et permet ainsi le calcul d'une grande variété de propriétés



TABLE 1.3 – Exemple de propriétés moléculaires pouvant être calculée comme dérivées de l'énergie.

Dérivée	Observable
$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_i}$	moment dipolaire ; d'une manière similaire également les moments multipolaires, gradients de champ électrique, etc.
$\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta}$	polarisabilité
$\frac{\partial^3 E}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta \partial \varepsilon_\gamma}$	(première) hyperpolarisabilité
$\frac{\partial E}{\partial x_i}$	forces nucléaires ; points stationnaires de la surface de potentiel, structure d'équilibre, etc.
$\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j}$	constantes de forces harmoniques ; fréquences harmoniques de vibration
$\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial \varepsilon_\alpha}$	dérivées du dipôle ; intensités IR dans l'approximation harmonique
$\frac{\partial^3 E}{\partial x_i \partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta}$	dérivées de la polarisabilité ; intensités Raman
$\frac{\partial^2 E}{\partial B_\alpha \partial B_\beta}$	magnétisabilité (en anglais <i>magnetizability</i> )

atomiques et moléculaires. Outre les propriétés électriques, on peut ainsi citer les propriétés reliées aux dérivées spatiales (géométrie), probablement les plus importantes pour des applications chimiques – les premières dérivées par rapport aux déplacements nucléaires définissant les forces sur les noyaux, les dérivées secondes les constantes harmoniques (fréquences harmoniques de vibration) et la nature des points stationnaires, etc. – ou celles reliées au champ magnétique (shifts RMN par exemple). Une brève liste de ces propriétés<sup>f</sup>, définies comme dérivées de l'énergie électronique par rapport à une perturbation est présentée dans la Table 1.3.

L'utilisation de la technique des dérivées analytiques est clairement le choix préféré pour le calcul des propriétés moléculaires<sup>55</sup>. Néanmoins, il faut préciser que leur calcul n'est pas simple et requiert une implémentation informatique complexe, une expression analytique pour la dérivée correspondante devant tout d'abord être trouvée. De ce fait, bien que pour la plupart des approches standards de la chimie quantique l'expression des dérivées analytiques est connue et implémentée, la tâche pour programmer ces dérivées pour les techniques les plus avancées de la chimie quantique peut devenir tellement fastidieuse que son implémentation manque encore aujourd'hui (par exemple pour les méthodes CCSDT et CCSDTQ). D'une façon similaire, le manque de schémas analytiques pour le calcul des dérivées d'ordre élevé impose souvent que ces dernières soient calculées par le biais d'un mélange entre schémas analytiques et numériques pour lesquels les dérivées de plus haut degré sont dérivées numériquement. Un exemple probant est le calcul

f. Toute observable peut être calculée comme dérivée de l'énergie par une perturbation. Les propriétés les plus fréquemment rencontrées en chimie quantique sont listées dans la Table 1.3.

des constantes de force cubiques et quartiques, qui sont souvent obtenues par dérivation numérique des constantes de force quadratiques analytiques.

#### 1.4.2.4 Gradient d'énergie numérique

En principe, les dérivées de l'énergie peuvent être calculées de manière simple par des techniques de dérivation numérique (ou dérivation finie). Le gradient peut ainsi être obtenu par une dérivée numérique à trois points<sup>g</sup> via

$$\left. \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} \approx \frac{E(\delta_\lambda) - E(-\delta_\lambda)}{2\delta_\lambda} \quad (1.87)$$

avec  $\delta_\lambda$  une taille de pas appropriée. Cette dérivée a une précision du second ordre en  $\lambda$ . Plus rarement, la dérivée numérique à quatre points (précision du troisième ordre) peut être utilisée

$$\frac{\partial E(\lambda_0)}{\partial \lambda} \approx \frac{2E(\lambda_3) - 9E(\lambda_2) + 18E(\lambda_1) - 11E(\lambda_0)}{6\delta_\lambda}, \quad \delta_\lambda = \lambda_{i+1} - \lambda_i \quad (1.88)$$

L'avantage évident de la dérivation numérique est son apparente simplicité : elle ne nécessite que le calcul des énergies en présence de la perturbation considérée. En conséquence, cette approche a été, et est toujours, très utilisée pour le calcul de propriétés électriques (aussi appelés calcul en « champ fini » ou « champ externe »). Elle présente également l'avantage d'être toujours applicable, quelle que soit la méthode de chimie quantique considérée. Elle n'est cependant pas exempte d'inconvénients, et est souvent choisie par défaut quand aucune autre approche n'est possible et/ou trop coûteuse pour le système considéré :

- a. une précision limitée (problématique surtout pour les dérivées d'ordre élevé),
- b. un coût de calcul relativement élevé puisque la dérivation numérique requiert pour chaque dérivée un minimum de deux calculs d'énergie supplémentaire (les énergies en champ nul étant de toute façon souvent calculées pour la détermination des surfaces d'énergie potentielle en complément du calcul du moment dipolaire). Ainsi, le calcul du moment dipolaire, pour une géométrie et un état électronique donnés, nécessite au minimum six calculs d'énergie distincts<sup>h</sup> (deux par composante), soit un coût moyen six fois supérieur à celui du calcul des points d'une surface d'énergie potentielle. Pour une dérivée à quatre points le coût d'une SMD sera dix fois supérieur à celui d'une SEP (raison pour laquelle cette méthode est peu utilisée sauf besoin d'une précision importante dans le calcul des dérivées de l'énergie).

---

g. appelée ainsi car elle est calculée en  $\lambda = 0$  à partir des points à  $\pm\delta_\lambda$ .

h. sauf dans le cas de molécules diatomiques ou triatomiques.

La détermination du moment dipolaire moyen  $\langle \mu \rangle$  par gradient numérique reste cependant une méthode fiable, et parfois même l'unique technique disponible pour certaines méthodes de chimie quantique. Par exemple, comme mentionné dans la section précédente, le logiciel Molpro<sup>53</sup> ne contient aucune implémentation du calcul des gradients analytiques pour les méthodes Coupled-Cluster, et le calcul par valeur moyenne (*expectation value*) n'est implémenté que pour la méthode CCSD. Pour des méthodes de niveau plus élevé (CCSD(T) ou CCSDT par exemple), le calcul en champ fini reste la seule alternative. Il en est de même pour les corrections DBOC avec le logiciel CFOUR<sup>56</sup> (voir chapitre 2).

En pratique, la composante du moment dipolaire moyen  $\langle {}^\alpha \mu \rangle$  sur un des axes  $\alpha$  du repère moléculaire considéré est déterminée comme suit : un champ faible  $\vec{\varepsilon}$  selon la direction de l'axe  $\alpha$  (composante  $\varepsilon_\alpha = \varepsilon_\alpha^+$ ) est appliqué au système, puis l'énergie *ab initio*  $E^+$  est déterminée selon la méthode de chimie quantique choisie, en présence de ce champ. Un second calcul est effectué de la même manière avec le champ inverse (composante  $\varepsilon_\alpha^- = -\varepsilon_\alpha^+ = -\varepsilon_\alpha$ ) pour déterminer l'énergie  $E^-$ . La composante  $\langle {}^\alpha \mu \rangle$  sur l'axe  $\alpha$  est alors donnée par :

$$\langle {}^\alpha \mu \rangle = \frac{1}{2} \left( \frac{E^+}{\varepsilon_\alpha^+} + \frac{E^-}{\varepsilon_\alpha^-} \right) = \frac{(E^+ - E^-)}{2\varepsilon_\alpha} \quad (1.89)$$

Procédant ainsi pour les deux autres composantes  $\beta$  et  $\gamma$  du repère moléculaire, et pour une même norme du champ  $\vec{\varepsilon}$  ( $\varepsilon_\beta = \varepsilon_\gamma = \varepsilon_\alpha$ ) on obtient finalement toutes les composantes du moment dipolaire  $\mu$ . La répétition de cette procédure sur une grille de géométries nucléaires, puis son ajustement à une forme analytique judicieusement choisie permet d'obtenir une surface de moment dipolaire, analogue dipolaire de la surface d'énergie potentielle. Comme pour la SEP, les énergies sont calculées dans l'état électronique choisi (dans notre cas l'état fondamental), il en est donc de même pour le moment dipolaire. Par la suite, et pour un souci d'allègement des écritures on désignera par  $\mu_\alpha$  la valeur moyenne des composantes du moment dipolaire  $\mu_\alpha = \langle \Psi_e | {}^\alpha \mu | \Psi_e \rangle$  dans l'état électronique ayant pour fonction d'onde  $|\Psi_e\rangle$ .

## 1.5 Résumé du chapitre

### Les notions à retenir...

Dans le présent chapitre, nous avons rappelé les principales approximations rencontrées dans les modèles de structure électronique. Nous avons également abordé succinctement les propriétés de plusieurs méthodes de chimie quantique parmi les plus populaires et les plus utilisées pour le calcul de surfaces *ab initio*.

- L’approximation de Born-Oppenheimer, la plupart du temps justifiée en l’absence de couplages cinétiques importants, aboutit à la détermination de surfaces de potentiel indépendantes des masses (identiques pour l’ensemble des isotopologues).
- Les méthodes MRCI et CCSD(T) sont les deux techniques privilégiées pour le calcul de surfaces de potentiel et de moment dipolaire.
- La détermination de la méthode de calcul de la corrélation électronique est indexée par le caractère mono- (CC) ou multi-référence (MRCI) du système.
- Le calcul du moment dipolaire comme gradient (analytique ou numérique) de l’énergie électronique est à privilégier pour des fonctions d’onde approchées (CI ou CC tronqués).

### Les références en lien avec ce chapitre...

Voici une liste non exhaustive des principaux articles ou ouvrages auxquels ce chapitre fait référence.

C.J. CRAMER. *Essentials of Computational Chemistry : Theories and Models*, Wiley-Blackwell (2004).

A. SZABO ET N.S. OSTLUND. *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications Inc. (1996).

M. ERNZERHOF, C.M. MARIAN ET S.D. PEYERIMHOFF. *On the calculation of first-order properties : expectation value versus energy derivative approach*, Int. J. Quant. Chem., **43**, 659 (1992).

J. LIPÍŃSKI. *On the consequences of the violation of the Hellmann–Feynman theorem in calculations of electric properties of molecules*, Chem. Phys. Let., **363**, 313 (2002).

# Surfaces *ab initio* de l'éthylène

*Points essentiels :*

- Surface d'énergie potentielle de l'éthylène
- Surface de moment dipolaire de l'éthylène
- Ajustement empirique de la structure d'équilibre

## Sommaire

---

<b>2.1 La molécule d'éthylène</b> . . . . .	<b>70</b>
2.1.1 État de l'art . . . . .	70
2.1.2 Symétries et modes de vibration des molécules X <sub>2</sub> Y <sub>4</sub> . . . . .	73
<b>2.2 Méthode <i>ab initio</i> appropriée au calcul de la structure électronique de l'éthylène</b> . . . . .	<b>79</b>
2.2.1 Choix de la base d'OM de référence : système mono- ou multi-configurationnel . . . . .	80
2.2.2 Choix de la méthode de calcul de la corrélation électronique . . . . .	88
<b>2.3 Grille de points <i>ab initio</i> et ajustement à une représentation analytique</b> . . . . .	<b>89</b>
2.3.1 Échantillonnage des points <i>ab initio</i> dans l'espace des configurations nucléaires . . . . .	90
2.3.2 Ajustement des paramètres du modèle analytique de la SEP . . . . .	92
<b>2.4 Structure d'équilibre</b> . . . . .	<b>98</b>
2.4.1 Géométrie d'équilibre <i>ab initio</i> . . . . .	98
2.4.2 Ajustement empirique de la structure d'équilibre . . . . .	100
<b>2.5 Surface de moment dipolaire de l'éthylène</b> . . . . .	<b>104</b>
2.5.1 Calcul des grilles de points <i>ab initio</i> des surfaces de moment dipolaire . . . . .	105
2.5.2 Représentation analytique des surfaces de moment dipolaire . . . . .	106
<b>2.6 Résumé du chapitre</b> . . . . .	<b>109</b>

---

Historiquement, et encore aujourd'hui, la modélisation et l'analyse des spectres moléculaires à haute résolution étaient majoritairement basées sur des approches empiriques et la construction de modèles dits effectifs, pour lesquels un jeu de paramètres est ajusté aux données expérimentales dans un groupe d'états vibrationnels donné. Ces modèles – s'appuyant sur l'extension d'approches basées sur le rotateur rigide – incluant des corrections de distorsion centrifuge, des termes de couplage de Coriolis, anharmoniques, etc. –, les oscillateurs en modes normaux, etc. – ont permis des avancées considérables dans l'attribution des raies de spectres expérimentaux et leur modélisation. Ils ont rendu possible la construction de nombreuses bases de données (HITRAN<sup>57</sup>, GEISA<sup>58</sup>, S&MPO<sup>59</sup>, TDS<sup>60</sup>...) pour une quantité importante de molécules. Ce n'est que récemment que des progrès conjoints des codes résolvant l'équation de Schrödinger rovibrationnelle et des surfaces de potentiel et de moment dipolaire *ab initio* ont permis des prédictions théoriques de haute précision<sup>61–68</sup>. Les avantages et inconvénients des deux types d'approches seront discutés dans la deuxième partie de ce manuscrit.

Le point de départ commun à l'ensemble de ces méthodes non empiriques est donc la construction et l'utilisation de surfaces *ab initio* de haute qualité<sup>69</sup>. Dans ce domaine, de nombreuses surfaces d'énergie potentielle (SEP) et surfaces de moment dipolaire (SMD) ont fleuri ces dernières années, atteignant des précisions inespérées jusque-là. Il est à présent commun de voir publier des surfaces pour des systèmes à quatre ou cinq atomes<sup>70–72</sup> « légers » – contenant un nombre d'électrons relativement faible. Les candidats évidents pour la prochaine étape sont donc les systèmes hexa-atomiques, ce qui représente néanmoins un pas énorme, compte tenu du nombre de degrés de liberté de ce type de molécules. Parmi celles-ci, la molécule d'éthylène  $C_2H_4$  – l'une des plus légères – intéresse à la fois fortement les communautés atmosphériques et astrophysiques. Il n'y a cependant pas eu d'avancées majeures dans la description de la structure électronique de l'éthylène depuis plus de vingt ans. En particulier, la nécessité du calcul d'une nouvelle SEP a été exprimée plusieurs fois ces dernières années par les équipes théoriques<sup>73,74</sup>.

Le présent chapitre présente les travaux que nous avons effectués en collaboration avec des équipes hongroise (Péter Szalay, Eötvös Loránd University, Budapest) et russe (A. V. Nikitin, Russian Academy of Sciences, Tomsk) sur la construction de nouvelles surfaces de potentiel et de moment dipolaire *ab initio* de l'éthylène pour des calculs de spectres à haute résolution.

## 2.1 La molécule d'éthylène

### 2.1.1 État de l'art

La famille des alcènes est un groupe d'hydrocarbures insaturés dont la chaîne carbonée présente une double liaison covalente. Les formes non cycliques ont pour formule brute la forme  $C_nH_{2n}$ ,  $n \geq 2$ , la plus simple étant la molécule d'éthylène  $C_2H_4$  – éthène selon la

nomenclature IUPAC. À température ambiante, l'éthylène est un gaz inflammable (température d'auto-inflammation : 490°C), incolore et volatil, et surtout très réactif, raison pour laquelle on le retrouve en quantités dans l'industrie chimique. Il est ainsi le réactif précurseur de molécules telles que le chlorure de vinyle ( $C_2H_3Cl$ ), de l'oxyde d'éthène ( $C_2H_4O$ ) ou l'éthanol ( $C_2H_6O$ ), mais également la source de nombreux polymères et matières plastiques (polyéthylène (PET) ( $C_2H_4$ )<sub>n</sub>, polychlorure de vinyle (PVC) ( $C_2H_3Cl$ )<sub>n</sub>, ...). Il sert également d'hormone végétale pour la croissance et la maturation des fruits.

C'est surtout un composant naturel de l'air atmosphérique, engagé dans de nombreux procédés chimiques, et considéré comme un polluant atmosphérique. Du fait de sa réactivité importante avec le radical hydroxyle (OH), et en présence d'ultraviolets solaires, l'éthylène est un précurseur de l'ozone dont il affecte la concentration troposphérique. Pour cette raison, le contrôle de sa concentration dans l'atmosphère est d'une grande importance.

D'un point de vue astrophysique et planétologique, l'éthylène, comme d'autres hydrocarbures ( $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ), est d'un intérêt considérable pour la modélisation des atmosphères planétaires<sup>75</sup> (Jupiter, Saturne et son satellite Titan, Neptune), et des exoplanètes en particulier. Elles ont en effet pour particularité de présenter une forte absorption dans la gamme des harmoniques (*overtones*), correspondant à l'excitation des liaisons CH, de sorte que ces petits hydrocarbures dominent l'opacité de plusieurs naines brunes, exoplanètes, étoiles de la branche asymptotique des géantes (*AGB*), et jouent un rôle de première importance dans la physico-chimie de leurs atmosphères<sup>76</sup>. Ainsi, l'émission des étoiles AGB est en partie affectée par l'éthylène qui a été détecté dans l'enveloppe extérieure de IRC+1021641 et IRL61842, où il a été proposé que l'oxydation du méthane pourrait générer de l'éthylène et du cyanure d'hydrogène (HCN). La connaissance des transitions rovibrationnelles de ces hydrocarbures est donc d'une importance primordiale dans de nombreux domaines et champs de recherche, mais constitue un défi redoutable pour la modélisation théorique et les analyses de spectres<sup>77</sup>.

Plusieurs bases de données visent à collecter les informations correspondantes<sup>57,58,78</sup>, mais les données sur les spectres de l'éthylène présentes dans ces bases restent très limitées, seules quelques gammes spectrales autour de 1000 et 3000  $cm^{-1}$  sont ainsi disponibles (environ une demi-douzaine de bandes). De nombreuses études récentes sur l'analyse de bandes fondamentales<sup>79-83</sup> et quelques bandes de combinaisons<sup>80,84,85</sup> tendent à étendre ces données jusqu'à 6000  $cm^{-1}$ . Quant aux bandes chaudes et aux isotopologues, leur étude demeure très restreinte<sup>86-92</sup>. Il y a donc un réel besoin de prédictions théoriques quantitatives de bonne qualité pour  $C_2H_4$ .

Du point de vue de la chimie quantique et des surfaces *ab initio*, les travaux sur l'éthylène sont beaucoup moins nombreux et développés que pour les autres hydrocarbures  $CH_4$

et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Quelques études ont ainsi porté sur le calcul de constantes de force harmoniques (TCSCF/CISD<sup>93</sup>, MP2 et DFT/BLYP<sup>94</sup>) et anharmoniques (GHFF<sup>95</sup>) dans les années 70 - 80. La dernière amélioration majeure dans ce domaine fut le calcul du champ de force quartique par Martin *et al.*<sup>96</sup> en 1995. Leur grille de 838 points *ab initio*, calculée au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ et ajustée à une représentation analytique d'ordre quatre (polynôme en coordonnées internes symétrisées),

$$V(S_1, \dots, S_{12}) = \sum_i^{12} \sum_{j \leq i}^{12} F_{i,j} S_i S_j + \sum_i^{12} \sum_{j \leq i}^{12} \sum_{k \leq j}^{12} F_{i,j,k} S_i S_j S_k + \sum_i^{12} \sum_{j \leq i}^{12} \sum_{k \leq j}^{12} \sum_{l \leq k}^{12} F_{i,j,k,l} S_i S_j S_k S_l,$$

permet de calculer les niveaux vibrationnels fondamentaux de divers isotopomères <sup>12</sup>C de l'éthylène (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>D<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>D<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>D, C<sub>2</sub>HD<sub>3</sub>) avec une précision inférieure à 10 cm<sup>-1</sup>. En une vingtaine d'années, il n'y eut pas d'autres améliorations notables quant à cette surface de potentiel, mis à part la transformation en une version « morsifiée » de la surface de Martin *et al.* par Avila et Carrington<sup>73</sup> en 2011, afin d'exprimer les quatre modes faisant intervenir les élongations CH en coordonnées de Morse :

$$\begin{aligned} V^{Mor}(S_1^{Mor}, \dots, S_{12}^{Mor}) &= \sum_i^{12} \sum_{j \leq i}^{12} F_{i,j}^{Mor} S_i^{Mor} S_j^{Mor} + \sum_i^{12} \sum_{j \leq i}^{12} \sum_{k \leq j}^{12} F_{i,j,k}^{Mor} S_i^{Mor} S_j^{Mor} S_k^{Mor} \\ &+ \sum_i^{12} \sum_{j \leq i}^{12} \sum_{k \leq j}^{12} \sum_{l \leq k}^{12} F_{i,j,k,l}^{Mor} S_i^{Mor} S_j^{Mor} S_k^{Mor} S_l^{Mor} \end{aligned}$$

où

$$\begin{aligned} i = 1 \dots 4 &\quad \longrightarrow \quad S_i^{Mor} = 1 - e^{-\beta r_i}, \text{ avec } r_i = r_{i_{CH}} \text{ et } \beta \simeq 1.92225 \\ i = 5 \dots 12 &\quad \longrightarrow \quad S_i^{Mor} = S_i. \end{aligned}$$

Pour les surfaces de moment dipolaire, l'information est encore plus limitée, car actuellement aucune surface suffisamment précise n'a été publiée (bien que des calculs récents aient donné de bons résultats<sup>74</sup>, la SMD utilisée n'a pas été publiée).

Récemment, deux études ont démontré le regain d'intérêt pour le calcul du spectre théorique de l'éthylène. Comme précisé ci-dessus, Avila et Carrington<sup>73</sup> ont ainsi utilisé la surface « morsifiée » de Martin<sup>96</sup> *et al.* pour calculer 130 niveaux vibrationnels ( $J = 0$ ) de <sup>12</sup>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Peu après, Carter *et al.*<sup>74</sup> utilisèrent cette même surface de potentiel pour effectuer des calculs variationnels du spectre rovibrationnel de <sup>12</sup>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> avec MULTIMODE. Deux tailles de base furent utilisées : une base pour laquelle la taille d'un bloc VCI de symétrie  $A_g$  avoisinait 24 000 pour un calcul précis des niveaux rovibrationnels pour  $J = 0, 1, 2$ , et une base de taille réduite (taille de bloc  $A_g$  de 2654) pour des prédictions qualitatives allant jusqu'à  $J_{mx} = 40$  ainsi que le calcul de la fonction de partition. Pour le calcul des intensités, les auteurs ont calculé eux-mêmes une surface de moment dipolaire,



au niveau MP2/cc-pVTZ, sur une grille de 22 219 configurations nucléaires. Cette surface n'a malheureusement pas été publiée ou distribuée.

Ces deux dernières études ont montré une assez bonne description des bandes fondamentales (précision d'environ  $5 \text{ cm}^{-1}$ ), et, dans une moindre mesure, des premières bandes harmoniques et de combinaison (précision d'environ  $13 \text{ cm}^{-1}$ ). Leurs auteurs ont cependant conclu que la qualité de leurs calculs était avant tout limitée par la précision de la surface de potentiel employée, et ont souligné le besoin important d'une nouvelle surface de potentiel, calculée à un plus haut niveau de la théorie *ab initio*, avec une plus grande base et ajustée à une représentation analytique de plus haut degré.

Sur ce point, il est important de préciser que les surfaces originale et "morsifiée" de Martin sont construites à partir d'un nombre réduit de points. Elles ne peuvent donc pas être considérées comme de "vraies" surfaces, calculées sur une large grille de configuration nucléaires. Le défi pour déterminer une SEP sur une plus large grille pour une molécule hexa-atomique est donc considérable.

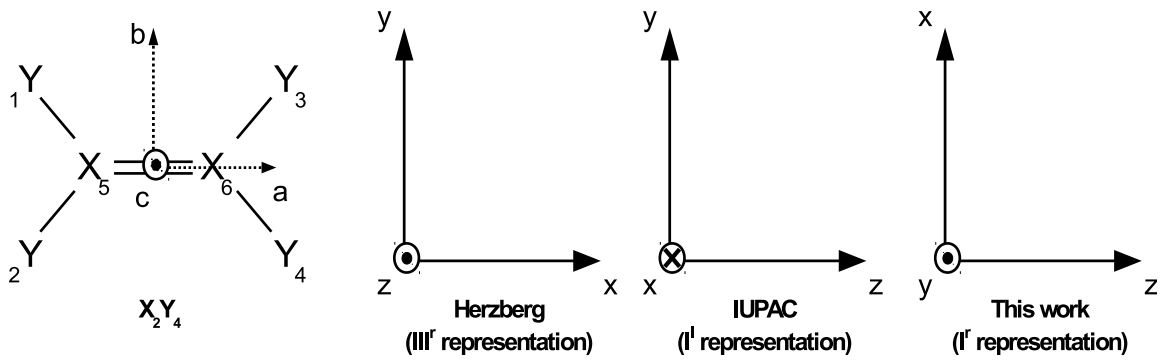
## 2.1.2 Symétries et modes de vibration des molécules $X_2Y_4$

### 2.1.2.1 Conventions usuelles

La molécule d'éthylène appartient au groupe des molécules du type  $X_2Y_4$ . Ces molécules ont pour groupe de symétrie le groupe ponctuel  $D_{2h}$ . De fait, tous les isotopologues de l'éthylène qui appartiennent à ce groupe ( $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$  et  $^{12}\text{C}_2\text{D}_4/^{13}\text{C}_2\text{D}_4$ ) sont également concernés par les conventions présentées ici. Ces molécules possèdent douze modes de vibration non dégénérés. Bien que relativement simples à déterminer, une certaine confusion persiste dans la littérature quant à l'étiquetage des symétries de ces modes. En effet, en tant que toupies asymétriques, il existe six possibilités pour attacher les axes  $x, y, z$  aux molécules du type  $X_2Y_4$ , et donc six relations distinctes entre ces axes et les axes principaux d'inertie  $a, b, c$  (voir Table 2.1). Par convention en spectroscopie, la notation des axes d'inertie  $a, b, c$  est choisie de telle sorte que les moments d'inertie associés,  $I_A, I_B, I_C$ , respectivement, satisfont à la relation :

$$I_A < I_B < I_C. \quad (2.1)$$

De nombreux travaux sur l'éthylène considèrent différentes conventions pour le système d'axes, voire même des conventions différentes pour la vibration et la rotation, aboutissant à cette confusion. Il existe deux conventions utilisées communément pour la vibration, à savoir la convention d'axes IUPAC et la convention d'Herzberg (voir Figure 2.1). Cette dernière est la plus représentée dans la littérature<sup>97</sup>. Cependant, d'une façon générale, la représentation  $I^r$  est utilisée la plupart du temps lorsque l'on considère les niveaux rotationnels. Et bien entendu, elle ne correspond à aucune des deux autres conventions pour la vibration. Afin d'homogénéiser les écritures, et éviter toute confusion, nous avons


 FIGURE 2.1 – Conventions pour les axes moléculaires des systèmes du type  $X_2Y_4$ .

choisi de traiter l'ensemble des molécules du type  $X_2Y_4$  en considérant le système d'axes de la représentation  $I^r$  (qui est aussi la convention adoptée dans HITRAN<sup>57</sup>).

### 2.1.2.2 Le groupe de symétrie $D_{2h}$

Comme nous l'avons évoqué auparavant, les molécules du type  $X_2Y_4$  ont pour groupe de symétrie le groupe ponctuel  $D_{2h}$ . Ces molécules sont donc planes à l'équilibre et sont inscrites dans le plan  $ab$  selon les axes principaux d'inertie (voir Figure 2.1). D'une manière générale, les groupes du type  $D_{nh}$  sont les groupes de symétrie des prismes à base  $n$ -gonale et contiennent les sous-groupes  $D_n$  et  $C_i$ , de sorte que le groupe  $D_{2h}$  peut être obtenu par produit direct des deux sous-groupes  $D_2$  et  $C_i$  :

$$D_{2h} = D_2 \otimes C_i.$$

Le groupe  $D_{2h}$  possède donc huit éléments, produits des quatre éléments du sous-groupe diédral  $D_2$

$$E, C_2(x), C_2(y), C_2(z),$$

où  $E$  est l'identité et  $C_2(i)$ ,  $i = x, y, z$  les axes de symétrie du deuxième ordre (une rotation de  $\pi$  autour de l'axe  $i$  ramène le système à la situation initiale), et des deux éléments du

 TABLE 2.1 – Correspondance entre les axes  $a, b, c$  et  $x, y, z$  pour les trois représentations dextrogynes (indice  $r$ ) et les trois représentations lévogyres (indice  $l$ ).

	$I^r$	$II^r$	$III^r$	$I^l$	$II^l$	$III^l$
$x$	b	c	a	c	a	b
$y$	c	a	b	b	c	a
$z$	a	b	c	a	b	c

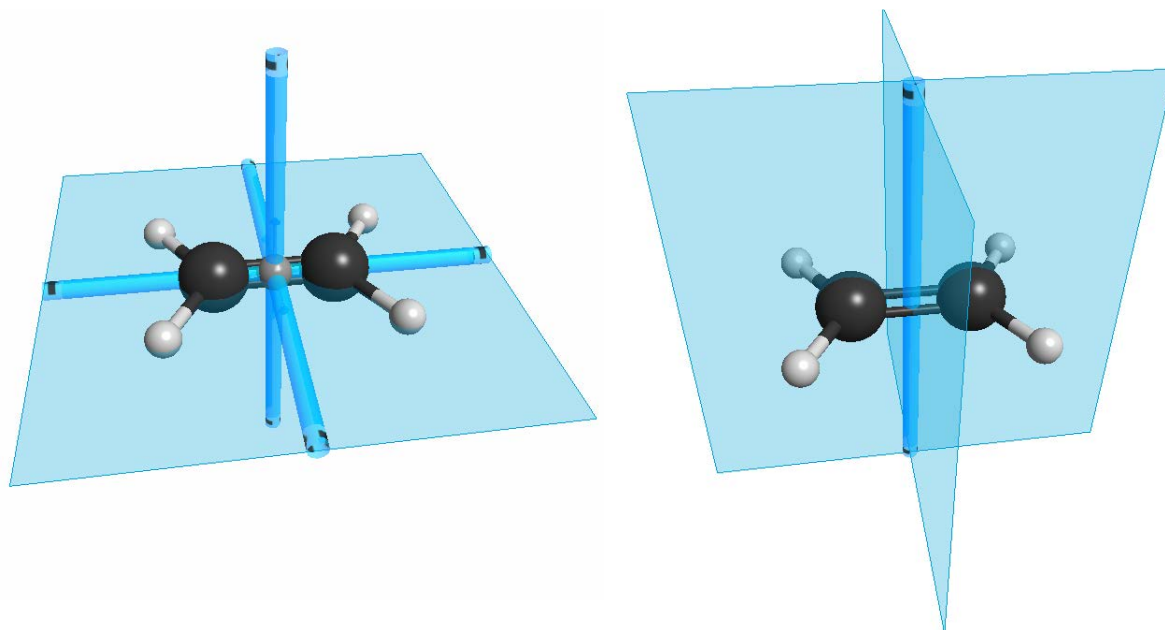


FIGURE 2.2 – Opérations de symétrie du groupe  $D_{2h}$ . À gauche : axes  $C_2$ , centre d'inversion et plan  $\sigma_{xz}$ . À droite : axe  $C_2(y)$  et plans  $\sigma_{xy}$  et  $\sigma_{yz}$ .

sous-groupe d'inversion  $C_i$

$$E, I, \quad (2.2)$$

où  $I$  est l'inversion. Le groupe  $D_{2h}$  est donc défini par

$$\{E, C_2(x), C_2(y), C_2(z), I, \sigma_{xy}, \sigma_{yz}, \sigma_{xz}\},$$

où  $\sigma_{jk}$  est un plan de symétrie orthogonal à l'axe  $C_2(i)$ . Une représentation de ces éléments est présentée sur la Figure 2.2.

Les représentations irréductibles (RI) du groupe  $D_2$  sont définies comme

$$A, B_1, B_2, B_3.$$

Le produit direct par le groupe d'inversion  $C_i$  introduit les indices de parité  $g$  et  $u$  satisfaisant aux règles de parité

$$g \times g = u \times u = g \quad (2.3)$$

$$g \times u = u \times g = u. \quad (2.4)$$

De cette façon, les représentations irréductibles du groupe  $D_{2h}$  sont étiquetées par

$$A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}, A_u, B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}. \quad (2.5)$$

Nous rappelons dans la Table 2.2 la table de caractères du groupe  $D_{2h}$ . Il est à noter

qu'un nombre important d'incohérences apparaissent régulièrement entre articles au sujet de cette table. En effet, il existe deux présentations de cette table<sup>98,99</sup>, pour lesquelles les représentations  $B_2$  et  $B_3$  sont permutées.

TABLE 2.2 – Table de caractères du groupe de symétrie  $D_{2h}$ .

$D_{2h}$	$E$	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$	$I$	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$		
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$R_z$	$\alpha_{xy}, \varphi_{Zz}$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$R_y$	$\alpha_{xz}, \varphi_{Zy}$
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$R_x$	$\alpha_{yz}, \varphi_{Zx}$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	$T_z$	$\mu_z$
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$T_y$	$\mu_y$
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	$T_x$	$\mu_x$

Nous choisissons d'utiliser pour l'ensemble du travail présenté ici, la table de caractère utilisée dans la référence<sup>98</sup> et présentée dans la Table 2.2. Apparaissent également les types de symétrie des opérateurs suivants : translation( $T$ ), rotation( $R$ ), moment dipolaire ( $\mu$ ), polarisabilité ( $\alpha$ ) et cosinus directeurs ( $\varphi$ ).

Nous rappelons également la table de multiplication des représentations irréductibles de  $D_{2h}$ , déduites de  $D_2$  et des relations (2.3)-(2.4), dans la Table 2.3

TABLE 2.3 – Table de multiplication des représentations irréductibles de  $D_{2h}$ .

$D_{2h}$	$A_g$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$B_{3g}$	$A_u$	$B_{1u}$	$B_{2u}$	$B_{3u}$
$A_g$	$A_g$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$B_{3g}$	$A_u$	$B_{1u}$	$B_{2u}$	$B_{3u}$
$B_{1g}$	$B_{1g}$	$A_g$	$B_{3g}$	$B_{2g}$	$B_{1u}$	$A_u$	$B_{3u}$	$B_{2u}$
$B_{2g}$	$B_{2g}$	$B_{3g}$	$A_g$	$B_{1g}$	$B_{2u}$	$B_{3u}$	$A_u$	$B_{1u}$
$B_{3g}$	$B_{3g}$	$B_{2g}$	$B_{1g}$	$A_g$	$B_{3u}$	$B_{2u}$	$B_{1u}$	$A_u$
$A_u$	$A_u$	$B_{1u}$	$B_{2u}$	$B_{3u}$	$A_g$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$B_{3g}$
$B_{1u}$	$B_{1u}$	$A_u$	$B_{3u}$	$B_{2u}$	$B_{1g}$	$A_g$	$B_{3g}$	$B_{2g}$
$B_{2u}$	$B_{2u}$	$B_{3u}$	$A_u$	$B_{1u}$	$B_{2g}$	$B_{3g}$	$A_g$	$B_{1g}$
$B_{3u}$	$B_{3u}$	$B_{2u}$	$B_{1u}$	$A_u$	$B_{3g}$	$B_{2g}$	$B_{1g}$	$A_g$

### 2.1.2.3 Modes normaux de vibrations des systèmes $X_2Y_4$ .

Les systèmes non linéaires du type  $X_2Y_4$  possèdent  $N = 6$  atomes, soit un total de  $3N = 18$  degrés de liberté, parmi lesquels trois degrés de translation totale de la molécule et trois degrés de rotation. Les  $3N - 6 = 12$  degrés de liberté restants correspondent donc aux vibrations moléculaires, ou *modes normaux* de vibration. Le caractère  $\chi(\Gamma_{3N})$  de la représentation réductible  $\Gamma_{3N}$ , construite dans une base de coordonnées décrivant la molécule (typiquement les coordonnées cartésiennes), est déterminé par le nombre d'atomes inchangés par chaque opération de symétrie. Pour une molécule libre, il est donné de façon générale, pour une opération de symétrie donnée, par

$$\chi(\Gamma_{3N}) = N_{in}(2\cos\alpha \pm 1), \quad (2.6)$$

où

$N_{in}$  : le nombre d'atomes inchangés,

$\alpha = \frac{2\pi}{n}$  : angle de rotation dans l'opération de symétrie,

+ : opérations propres ( $E$ , rotations propres  $C_n$ ),

- : opérations impropres (inversion  $I$ , rotation impropre  $S_n$ , plan  $\sigma$ ).

La réduction de cette représentation réductible en somme directe de représentations irréductibles du groupe  $D_{2h}$  est donnée par la relation :

$$n(\Gamma_i) = \frac{1}{g} \sum_i g_i \chi_i(R) \chi_v(R), \quad (2.7)$$

où  $n(\Gamma_i)$  représente le nombre de fois où la représentation irréductible apparaît dans la représentation réductible,  $g$  est l'ordre du groupe (nombre d'opérateurs de symétrie, ici 8),  $g_i$  le nombre d'éléments dans chaque classe d'opération  $i^a$ ,  $\chi_i(R)$  le caractère de la représentation irréductible pour l'opération  $R$  et  $\chi_v(R)$  le caractère de la représentation réductible pour l'opération  $R$ . La sommation s'effectue sur l'ensemble des classes d'opérations  $i$ .

Dans le cas des systèmes  $X_2Y_4$  on trouve alors

$$\Gamma_{3N} = 3A_g \oplus B_{1g} \oplus 3B_{2g} \oplus 2B_{3g} \oplus A_u \oplus 3B_{1u} \oplus 2B_{2u} \oplus 3B_{3u}. \quad (2.8)$$

La détermination de la symétrie des modes normaux de vibration se résume à déterminer les caractères de la représentation réductible  $\Gamma_{vib}$  définie comme

$$\Gamma_{vib} = \Gamma_{3N} - \Gamma_{trans.} - \Gamma_{rot.} \quad (2.9)$$

---

a. Pour un groupe abélien comme  $D_{2h}$  le nombre de classe d'opération est égal au nombre d'éléments, soit  $g_i = 1$ .

À partir de la table de caractère (2.2), il est évident que

$$\Gamma_{trans.} = B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}, \quad (2.10)$$

$$\Gamma_{rot.} = B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}. \quad (2.11)$$

On en déduit donc facilement la représentation vibrationnelle pour une molécule  $X_2Y_4$ , dans les axes de la représentation  $I^r$  :

$$\Gamma_{vib} = 3A_g \oplus 2B_{2g} \oplus B_{3g} \oplus A_u \oplus 2B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus 2B_{3u}. \quad (2.12)$$

Dans le cas de la molécule d'éthylène, les modes de vibrations sont représentés dans la Figure 2.3. Les fréquences harmoniques, déterminées empiriquement, et la description de chaque mouvement de vibration ainsi que leur symétrie est présentée dans la Table 2.4.

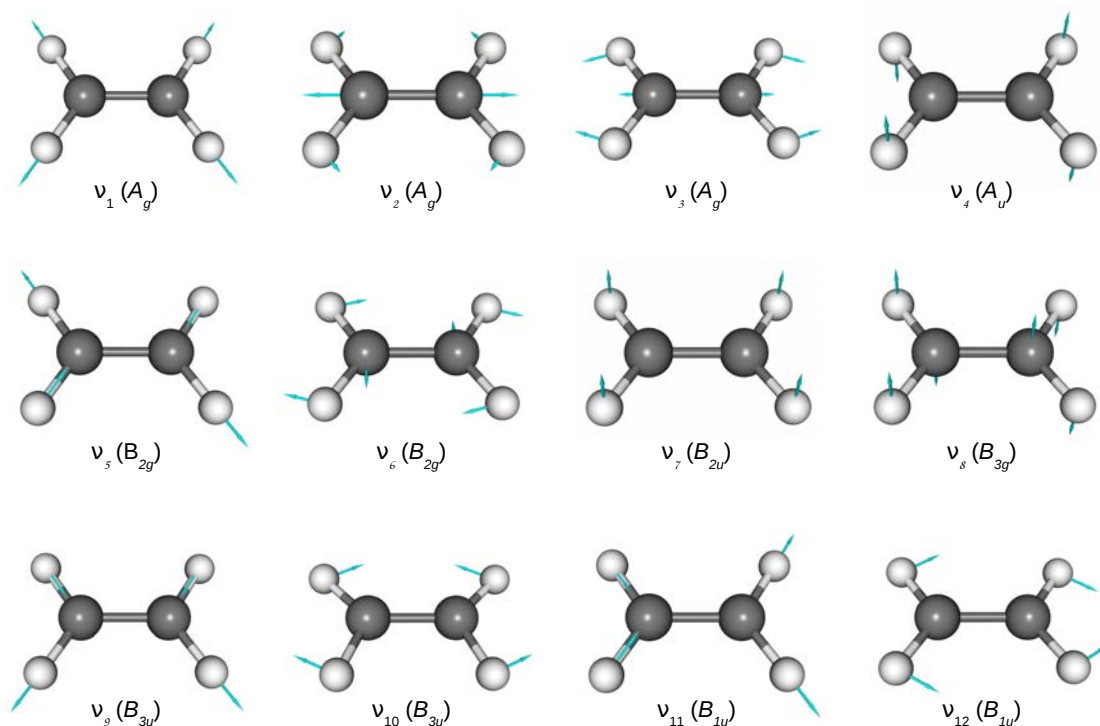


FIGURE 2.3 – Modes normaux de vibration de la molécule d'éthylène.

TABLE 2.4 – Fréquences harmoniques de  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  en  $\text{cm}^{-1}$ .

	Sym.	Type de mouvement	Emp. <sup>a</sup>
$\omega_1$	$A_g$	CH élongation symétrique	3156.2
$\omega_2$	$A_g$	CC élongation	1656.4
$\omega_3$	$A_g$	HCH pliage symétrique	1372.3
$\omega_4$	$A_u$	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ torsion	1044.6
$\omega_5$	$B_{2g}$	CH élongation <i>trans.</i>	3206.9
$\omega_6$	$B_{2g}$	HCH wag antisymétrique	1248.5
$\omega_7$	$B_{2u}$	Pliage hors plan symétrique	968.3
$\omega_8$	$B_{3g}$	Pliage hors plan antisymétrique	960.3
$\omega_9$	$B_{3u}$	CH élongation <i>cis.</i>	3239.1
$\omega_{10}$	$B_{3u}$	HCH wag symétrique	844.1
$\omega_{11}$	$B_{1u}$	CH élongation antisymétrique	3147.0
$\omega_{12}$	$B_{1u}$	HCH pliage antisymétrique	1471.8

<sup>a</sup> Estimations à partir d'un modèle empirique<sup>100</sup>.

## 2.2 Méthode *ab initio* appropriée au calcul de la structure électronique de l'éthylène

Comme on a pu le voir au Chapitre 1, un calcul de chimie quantique nécessite une réflexion *a priori* afin de déterminer l'approche la mieux adaptée au système considéré et au type de calcul voulu. D'une manière générale, quatre points cruciaux sont à prendre en considération concernant le type de calcul *ab initio* que l'on souhaite effectuer :

1. le choix du potentiel : Born-Oppenheimer, adiabatique, non-adiabatique ?
2. le choix des OM de référence : problème mono-configurationnel (HF) ou multi-configurationnel (MCSCF/CASSCF) ?
3. la méthode pour le calcul de la corrélation dynamique : multi-référence CI, Coupled-Cluster, etc. ?
4. la base d'orbitales atomiques : nombre cardinal et/ou extrapolation de la base ?

L'ensemble de ces considérations influencera grandement la précision, mais aussi le coût du calcul. Pour un système aussi important que la molécule d'éthylène (pour un physicien), il s'agira avant tout de déterminer le meilleur compromis entre un calcul très pointu et son coût relativement élevé, et donc définir les caractéristiques immuables et les entorses possibles à un calcul rigoureux. En effet, la construction d'une surface à douze dimensions, sur une grille suffisamment large de déplacements nucléaires, pour une molécule

hexa-atomique représente un défi considérable. Il est donc important de prendre en compte quelques considérations sur la chimie du système pour être certain de décrire au mieux la molécule étudiée.

Un premier constat apparaît clairement : les corrections adiabatiques semblent trop coûteuses (généralement trois fois plus qu'un simple calcul d'énergie pour les dérivées secondes) pour le calcul d'une surface de potentiel à 12 dimensions, les corrections non-adiabatiques restent, à l'heure actuelle, hors de portée sur une si large grille. Cependant, compte tenu de la précision absolue visée pour ce type de surface ( $< 5 \text{ cm}^{-1}$ ), on peut supposer que de telles corrections seraient relativement mineures, et bien inférieures à la précision de la SEP. Le calcul d'une surface de potentiel dans l'approximation de Born-Oppenheimer apparaît donc, dans ce cas, plutôt évident et bien fondé.

## 2.2.1 Choix de la base d'OM de référence : système mono- ou multi-configurationnel

### 2.2.1.1 Le système $\pi$ - $\pi^*$ de l'éthylène

La détermination du caractère mono- ou multi-configurationnel d'un système a bien plus à voir avec la chimie de la molécule en question qu'un simple aspect comptable du coût de calcul. Bien entendu, on souhaiterait la plupart du temps qu'un seul déterminant suffise à décrire correctement l'état fondamental de notre système, nous évitant toute considération des méthodes multi-référence souvent plus lourdes et gourmandes en temps de calcul que les méthodes mono-références. Mais pour l'évaluation de surfaces de potentiel et de moment dipolaire, pour lesquelles de nombreuses déformations des distances internucléaires seront considérées, le choix de la base d'OM de référence devient primordial, afin de s'assurer que l'ensemble de la surface est correctement décrit.

Le premier outil dont dispose le chimiste-théoricien pour évaluer le caractère multi-référence d'un système est ce que l'on appelle le diagnostic  $T_1$ , introduit par Lee et Taylor<sup>101</sup> en 1989, et défini comme

$$T_1 = \sqrt{\frac{\sum_i^{occ.} \sum_a^{vir.} (t_i^a)^2}{n}}, \quad (2.13)$$

où  $n$  est le nombre d'électrons et  $t_i^a$  les amplitudes CC de simple excitation, définies de manière analogue aux amplitudes de double excitation apparaissant dans l'équation (1.61). Typiquement, une valeur au-delà de 0.02 est une indication du caractère multi-référence de la fonction d'onde, signe que l'interprétation des résultats mono-référence CCSD peut être biaisée.

Plus tard, Janssen et Nielsen<sup>102</sup> proposèrent leur propre diagnostic, appelé diagnostic  $D_1$  – censé pallier les défauts du diagnostic  $T_1$  quand le nombre d'électrons corrélés devient



important – et défini comme

$$D_1(CCSD) = \|\mathbb{T}\|_2, \quad (2.14)$$

soit la norme euclidienne de la matrice  $\mathbb{T}$ , dont les éléments sont les éléments du vecteur  $\mathbf{t}_1$  calculé à partir de la fonction d'onde CCSD. En pratique, il est déterminé simplement par une décomposition en valeurs singulières de la matrice  $\mathbf{T}$ . Les auteurs ont postulé que pour une valeur  $D_1 \leq 0.02$ , la méthode CCSD se révèle appropriée pour l'étude du système considéré, tandis qu'une valeur  $D_1 \geq 0.05$  indique que la méthode CCSD est inadéquate. Pour les valeurs intermédiaires,  $0.02 < D_1 < 0.05$ , la méthode CCSD est en général pertinente, mais une attention particulière doit être portée aux molécules pour lesquelles certains facteurs pourraient affecter la qualité de la fonction d'onde de référence.

En 2003, Lee publia finalement un article dans lequel il montra que les deux approches sont fortement corrélées<sup>103</sup>, et incita à l'utilisation des deux diagnostics en tandem, et leur ratio  $T_1/D_1$ , pour fournir une information sur la structure électronique – le ratio  $T_1/D_1$  ne rend pas directement compte de la qualité d'un calcul CCSD, mais de l'homogénéité de la structure électronique moléculaire.

Pour la molécule d'éthylène, dans sa configuration d'équilibre (calculée au niveau CCSD(T)/cc-pVQZ), nous avons calculé les diagnostics  $T_1$  et  $D_1$  suivants

$$T_{1eq} = 0.01107 < 0.02 \quad (2.15)$$

$$D_{1eq} = 0.03244 < 0.05 \quad (2.16)$$

au niveau CCSD(T)/cc-pVQZ avec le logiciel MOLPRO<sup>53</sup>. Ces deux valeurs tendent à confirmer que les effets de corrélation non-dynamique sont plutôt faibles dans la molécule d'éthylène, ce qui caractérise un système largement dominé par une seule configuration de référence. Il faut cependant nuancer quelque peu la valeur du diagnostic  $D_1$ , qui suggère d'étudier les facteurs qui pourraient affecter la qualité de la fonction d'onde de référence (en particulier les déformations des liaisons).

Il paraît ainsi évident qu'à la faveur des déformations imposées au cours du balayage de la surface de potentiel, les valeurs de ces diagnostics pourraient significativement évoluer et sortir de la zone de mono-référence. De plus, contrôler que pour l'ensemble des géométries considérées cette propriété est vérifiée n'est pas une solution puisque cela nécessiterait un nombre trop important de calculs. En réalité, des considérations élémentaires sur la chimie de la molécule d'éthylène peuvent nous apporter un certain nombre d'informations permettant de réduire drastiquement le nombre de calculs à effectuer pour statuer sur le caractère mono- ou multi-référence du système, dans l'espace des configurations nucléaires considéré.

En considérant que les orbitales atomiques  $1s$  de chaque atome de carbone ne parti-

cupent que peu aux liaisons, le système composé de l'ensemble des atomes de carbone et d'hydrogène possède 12 électrons de valence. Les orbitales moléculaires de valence associées sont ainsi formées par LCAO à partir des quatre orbitales atomiques  $1s$  des atomes d'hydrogène et les orbitales  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  des deux atomes de carbone. L'équation électronique (1.6), dans la base minimale, amène donc à la résolution d'un déterminant séculaire de dimension 12.

Le développement de ce dernier peut, cependant, être simplifié en organisant convenablement les OA de l'ensemble des atomes. En effet, en considérant la molécule d'éthylène incluse dans le plan  $xOy$ , ce dernier représente un plan de symétrie pour toutes les OA  $1s, 2s, 2p_x, 2p_y$  excepté pour les deux OA  $2p_z$  qui sont antisymétriques par rapport à ce même plan. On peut donc, en première approximation, considérer le recouvrement des OA  $2p_z$  avec les autres OA  $1s, 2s, 2p_x, 2p_y$  comme nul. Le recouvrement latéral entre ces deux OA  $2p_z$  est en revanche non nul, conduisant à ce qu'on nomme le *système*  $\pi$  de la molécule d'éthylène. Les autres recouvrements axiaux entre OA  $1s, 2s, 2p_x, 2p_y$  forment la structure par *liaisons*  $\sigma$  de la molécule. Une schématisation du déterminant séculaire résultant est représentée sur la Figure 2.4.

Il est bien connu que, généralement, un recouvrement latéral est moins important qu'un recouvrement axial, les liaisons covalentes par recouvrement latéral étant dès lors plus faible comparées aux liaisons par recouvrement axial – typiquement, l'énergie de dissociation d'une liaison C-C, de type  $\sigma$ , est de  $350 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , quand celle de la liaison  $\pi$  de C=C est de l'ordre de  $250 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Par conséquent, les orbitales  $\pi$  sont moins stabilisées que les orbitales  $\sigma$ , et donc les électrons occupant les orbitales  $\pi$  sont les électrons les plus hauts en énergie. Ainsi, dans le cas de l'éthylène, la plus haute orbitale

$1s^1 \ 1s^2 \ 1s^3 \ 1s^4 \ 2s^1 \ 2s^2 \ 2p_x^1 \ 2p_x^2 \ 2p_y^1 \ 2p_y^2 \ 2p_z^1 \ 2p_z^2$	$1s^1$ $1s^2$ $1s^3$ $1s^4$ $2s^1$ $2s^2$ $2p_x^1$ $2p_x^2$ $2p_y^1$ $2p_y^2$ <hr style="width: 100%;"/> $2p_z^1$ $2p_z^2$
$\sigma$	$0$
$0$	$\pi$

FIGURE 2.4 – Schématisation du déterminant séculaire 12D pour l'éthylène : les couplages entre les espaces  $\sigma$  et  $\pi$  sont considérés comme nuls (pas de mélange entre OA d'espaces différents).

– en énergie – occupée (*HOMO* pour *Highest Occupied Molecular Orbital*) est l'OM liante  $\pi$ , et la plus basse orbitale inoccupée (*LUMO* pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) est l'OM antiliante  $\pi^*$ . Ce sont donc les électrons occupant ces orbitales qui sont à l'origine de la réactivité de la molécule (en première approximation).

Par conséquent, c'est avant tout le système des OM  $\pi$ - $\pi^*$  qui est susceptible d'être déstabilisé, notamment par les mouvements de torsion (mode  $\nu_4$ , Table 2.4) et d'élongation de la liaison C=C (mode  $\nu_2$ ). Pour l'étude particulière de ce sous-système, on se restreint donc en première approximation à un déterminant séculaire à deux dimensions, de type Hückel

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E \end{vmatrix} = 0, \quad (2.17)$$

où  $E$  est l'énergie de la liaison  $\pi$ ,  $H_{ii}$  l'intégrale de Coulomb et  $H_{ij}$  l'intégrale de résonance. Comme évoqué plus tôt, la fonction d'onde de l'orbitale  $\pi$  s'écrit comme une combinaison linéaire des deux orbitales  $2p_z$  des atomes de carbone  $A$  et  $B$

$$\Phi_\pi = c_1 2p_{zA} + c_2 2p_{zB}. \quad (2.18)$$

Les deux atomes de carbone impliqués dans la liaison  $\pi$  étant équivalents on peut écrire :

$$H_{11} = H_{22} = \alpha \quad (2.19)$$

$$H_{12} = H_{21} = \beta. \quad (2.20)$$

L'intégrale  $S_{ij}$  est appelée intégrale de recouvrement. Dans l'approximation de Hückel, on néglige le recouvrement entre orbitales  $2p_z$  issues de deux atomes de carbone différents, de sorte que l'on obtient :

$$S_{ii} = 1 \quad S_{ij} = 0 \quad (i \neq j). \quad (2.21)$$

Finalement, le déterminant séculaire (2.17) se simplifie comme

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0, \quad E = \alpha \pm \beta. \quad (2.22)$$

Les énergies  $\alpha + \beta$  et  $\alpha - \beta$  correspondent à l'énergie de l'orbitale liante  $\pi$  HOMO et antiliante  $\pi^*$  LUMO, respectivement. Les fonctions d'onde associées, après normalisation, s'écrivent alors :

$$\Phi_\pi = \frac{2p_{zA} + 2p_{zB}}{\sqrt{2}} \quad (2.23)$$

$$\Phi_{\pi^*} = \frac{2p_{zA} - 2p_{zB}}{\sqrt{2}} \quad (2.24)$$

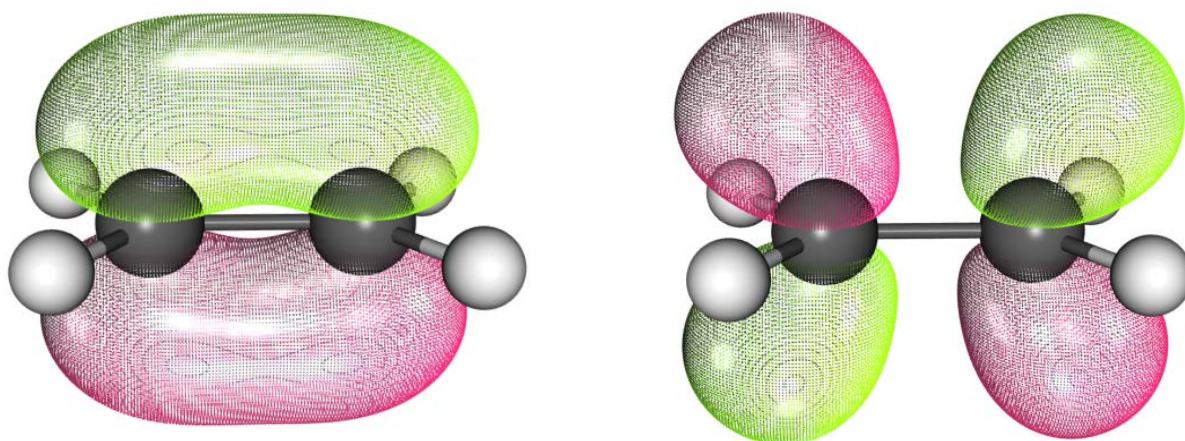


FIGURE 2.5 – Orbitale liante  $\pi$  (à gauche) et antiliante  $\pi^*$  (à droite) de la molécule d'éthylène à la géométrie d'équilibre.

Ces deux orbitales sont représentées, pour la molécule d'éthylène à la géométrie d'équilibre, sur la Figure 2.5. Le diagramme énergétique, dans l'approximation de Hückel, est donné dans la figure 2.7.

Considérons à présent que la molécule subit une déformation géométrique, par exemple une rotation d'un des groupes méthylène  $=\text{CH}_2$  autour de la liaison  $\text{C}=\text{C}$  (mouvement de torsion correspondant au mode  $\nu_4$ ). Il devient alors évident que pour une rotation importante, le plan  $xOy$  n'est plus plan de symétrie/antisymétrie pour les orbitales atomiques et moléculaires, et que des mélanges entre orbitales précédemment « axiales » et « latérales » auront lieu. En particulier, pour une torsion extrême de  $90^\circ$ , les deux OM précédemment désignées  $\pi$  et  $\pi^*$  ne peuvent plus être considérées séparément, l'une étant l'image de l'autre dans un miroir, comme représenté sur la Figure 2.6. Par conséquent, dans ce cas précis, il serait indispensable de décrire le système par au moins deux déterminants de référence (l'un du type  $\sigma^{14}\pi^2$  et l'autre  $\sigma^{14}\pi^{2*}$ ) : le système est multi-configurationnel.

Cette intuition est confirmée lorsque l'on calcule les diagnostics  $T_1$  et  $D_1$  pour une telle configuration nucléaire :

$$T_1_{90^\circ} = 0.02213 > 0.02 \quad (2.25)$$

$$D_1_{90^\circ} = 0.07370 > 0.05. \quad (2.26)$$

Les deux valeurs des diagnostics sont clairement supérieures aux valeurs limites pour les systèmes mono-configurationnels. Il faut cependant préciser que l'énergie de l'état fondamental, dans cette géométrie, est supérieure à l'énergie du système à l'équilibre d'environ  $41\,500\text{ cm}^{-1}$  ( $119\text{ kcal.mol}^{-1}$ ), ce qui, *a priori*, est loin des énergies auxquelles on souhaite accéder avec la SEP. Afin de statuer sur la méthode la plus appropriée pour décrire l'état fondamental de la molécule d'éthylène sur l'ensemble des configurations nucléaires balayées par la surface de potentiel il est donc nécessaire de (*i*) définir la limite en énergie pour laquelle nous souhaitons que la surface soit raisonnablement précise, et

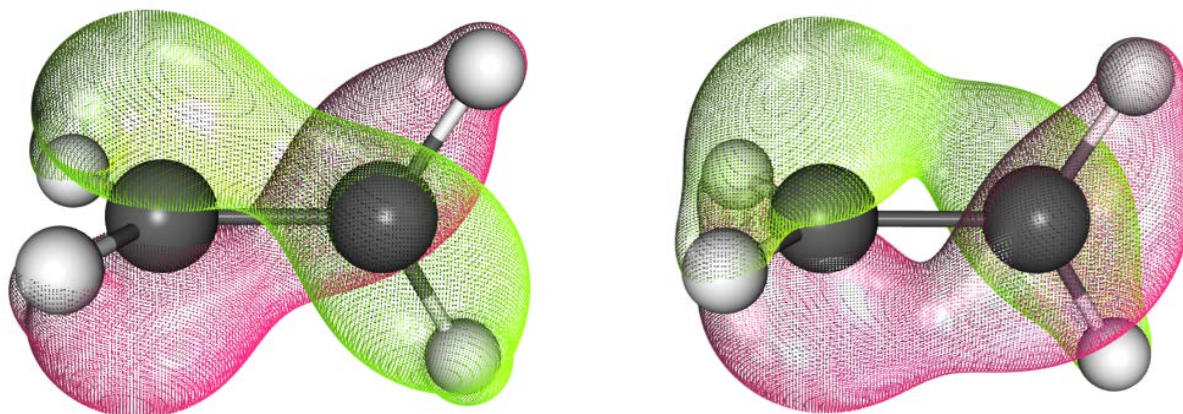


FIGURE 2.6 – Orbitale liante  $\pi$  (à gauche) et antiliante  $\pi^*$  (à droite) de la molécule d'éthylène pour une géométrie avec un angle de torsion de  $90^\circ$ . Les deux plans des groupements méthylène ( $=\text{CH}_2$ ) sont orthogonaux. Les deux orbitales apparaissent spatialement équivalentes : le système est bi-configurationnel pour cette géométrie.

(ii) étudier le caractère mono- ou multi-configurationnel du système pour cette gamme énergétique.

Dans la suite de ce manuscrit nous nous intéresserons donc principalement au système  $\pi$ - $\pi^*$ , puisqu'il est le plus susceptible d'être déstabilisé au cours de déformations géométriques. Pour cette raison, nous allons considérer un espace actif très restreint, un CAS(2,2) sur les orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$ , qui n'est bien entendu pas suffisant pour un calcul précis de la corrélation statique de la molécule d'éthylène, mais qui servira de « référence » pour juger du caractère mono- ou multi-configurationnel du système.

### 2.2.1.2 Étude multi-référence de l'espace actif $\pi$ - $\pi^*$

Comme évoqué au cours du paragraphe précédent, les orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$  sont d'un intérêt particulier pour étudier le caractère mono- ou multi-référence de la molécule d'éthylène. Pour cette raison, il a été décidé d'effectuer un ensemble de calculs multi-référence, qualitatifs et peu coûteux, pour étudier les contributions des différentes configurations d'un espace actif restreint, aux cours de déformations géométriques.

Pour cela, nous avons choisi de réaliser des calculs au niveau MR-CISD et la base *correlation consistent* cc-pVQZ, avec pour fonctions d'onde de référence celles issues d'un calcul CASSCF au sein du CAS(2,2) (Figure 2.7). Les orbitales de cœur ont été gelées au cours des calculs, et les excitations CI limitées à l'OM virtuelle  $\pi^*$ . Nous avons pour cela utilisé le code de chimie quantique COLUMBUS<sup>104,105</sup>, spécialisé dans les calculs multi-référence et hautement paramétrable. Cette étude a été l'occasion d'une collaboration avec l'un des auteurs/contributeurs au code COLUMBUS, le professeur Péter G. Szalay (Eötvös University, Budapest).

L'énergie de point zéro (*ZPE*) de la molécule d'éthylène  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  se situe à environ  $11\,000\text{ cm}^{-1}$  du fond de la surface d'énergie potentielle. Afin de pouvoir calculer les niveaux vibrationnels et rovibrationnels de l'ensemble des harmoniques  $\Delta v = 2$ , il est nécessaire que cette SEP soit raisonnablement bien définie jusqu'à environ  $\text{ZPE} + 4000\text{--}8000\text{ cm}^{-1}$ . Nous avons donc fixé la limite énergétique des points *ab initio* nécessaires au calcul de notre SEP entre  $15\,000$  et  $20\,000\text{ cm}^{-1}$ . C'est pour cette gamme qu'il est primordial de statuer sur le caractère mono- ou multi-configurationnel du système.

Dans un premier temps, nous avons ainsi calculé l'énergie de l'état fondamental de l'éthylène pour trois types de déformations géométriques : élongation des quatre liaisons C-H, élongation de la liaison C=C et torsion de la liaison  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ . Pour chaque déformation, l'ensemble des autres coordonnées internes était maintenu à l'équilibre. Pour les deux élongations C-H et C=C, nous avons balayé les surfaces 1D pour des longueurs de liaison à  $\pm 0.3\text{ \AA}$  des longueurs à l'équilibre, soit  $r_{\text{CH}} = 1.08 \pm 0.3\text{ \AA}$  et  $r_{\text{CC}} = 1.33 \pm 0.3\text{ \AA}$ , afin d'atteindre des énergies autour de  $20\,000\text{--}25\,000\text{ cm}^{-1}$ .

Pour ces deux types de déformations, nous n'avons pas noté d'évolution importante des poids des configurations principales dans la fonction de référence : les valeurs maximales de ces coefficients pour les deux configurations principales étaient de  $c_{\text{CH}}^{\text{fond}} = 0.9256$  et

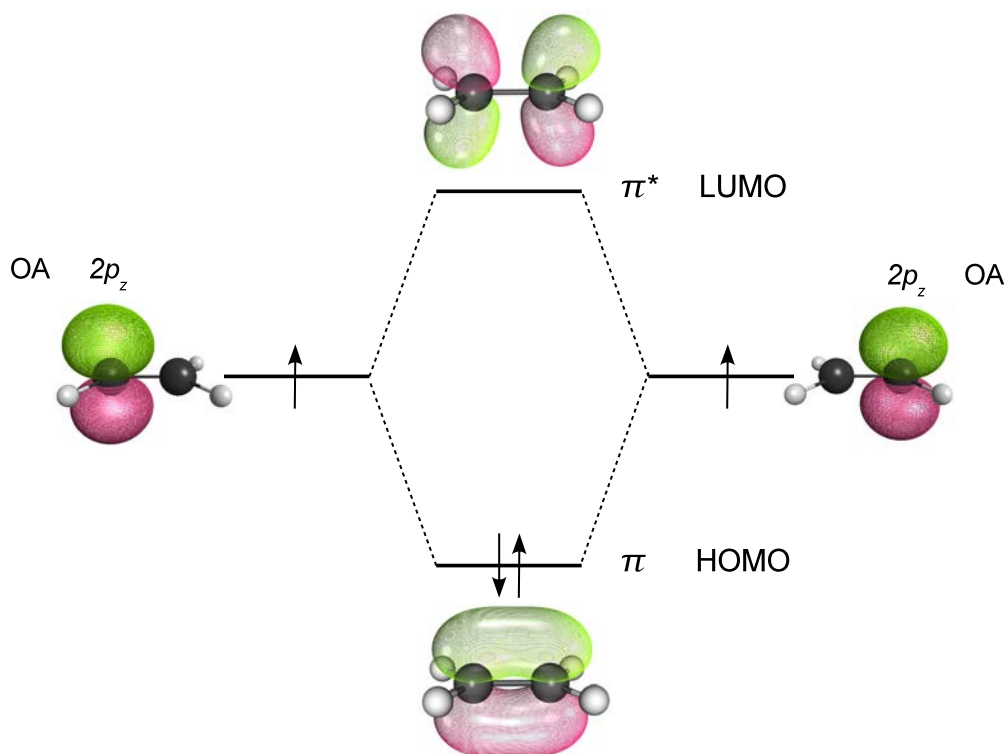


FIGURE 2.7 – Définition du CAS(2,2) pour la molécule d'éthylène. Le diagramme montre l'énergie relative des orbitales atomiques  $2p_z$ , les orbitales moléculaires  $\pi$  résultantes et la configuration électronique.

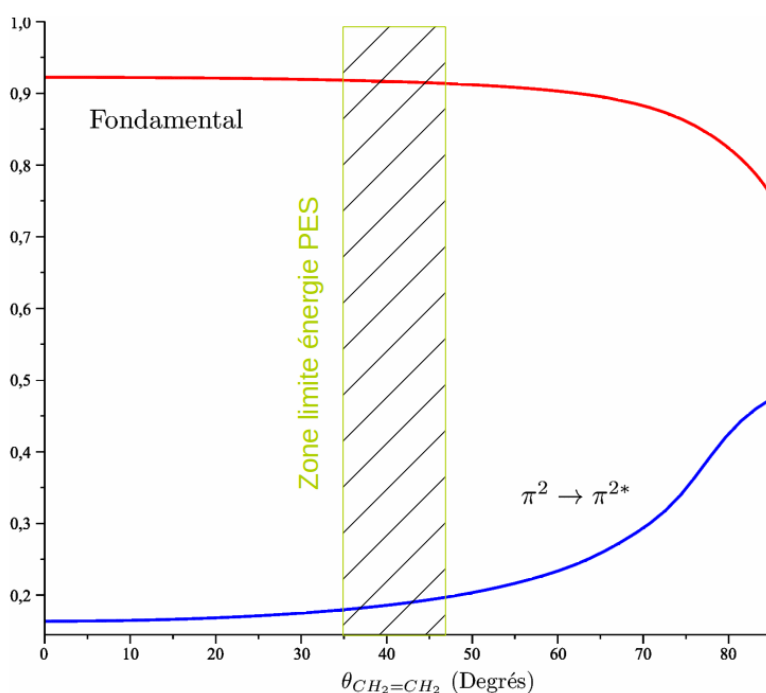


FIGURE 2.8 – Évolution du poids au carré des configurations principales lors de la rotation des deux groupes méthylène =CH<sub>2</sub> de la molécule d'éthylène (niveau MR-CISD/CAS(2,2)). Le coefficient de l'excitation  $\pi^2 \rightarrow \pi^{2*}$  reste plutôt faible devant celui de la configuration fondamentale pour la gamme d'énergies balayée par la SEP.

$c_{CH}^{\pi^{2*}} = -0.1608$  pour les liaisons C-H, et  $c_{CC}^{fond} = 0.9041$  et  $c_{CC}^{\pi^{2*}} = -0.2492$  pour la liaison C=C, pour la configuration fondamentale et l'excitation  $\pi^2 \rightarrow \pi^{2*}$ , respectivement. Les poids de ces deux configurations étaient de  $c_{eq}^{fond} = 0.9304$  et  $c_{eq}^{\pi^{2*}} = -0.1620$  à la géométrie d'équilibre. Pour ces géométries, le système reste dominé par une configuration mono-référence.

En ce qui concerne l'angle de torsion, nous avons balayé la surface unidimensionnelle pour des angles allant de 0° à 85°, par pas de 5°. L'évolution du poids des configurations est représentée sur la Figure 2.8.

On remarque que pour des valeurs d'angle de torsion élevées, le poids de la configuration  $\pi \rightarrow \pi^{2*}$  augmente considérablement –  $c_{\theta=80^\circ}^{fond} = 0.8237$  et  $c_{\theta=80^\circ}^{\pi^{2*}} = -0.4252$  à  $\theta = 80^\circ$ ) –, confirmant le caractère multi-configurationnel de la fonction d'onde pour de grands angles de torsion. Cependant, lorsque l'on s'intéresse à l'énergie de telles configurations, on trouve qu'elle est très supérieure à la valeur limite que l'on s'est fixée pour le calcul de la SEP –  $E_{\theta=80^\circ} = 37000 \text{ cm}^{-1}$  (cf. Figure 2.9).

Sur la surface de potentiel unidimensionnelle, des valeurs d'énergies autour de cette valeur limite de 15 000 - 20 000  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à des angles proches de 45 - 50°. Les poids des configurations principales pour un angle de 50° ont été calculés comme étant égaux à  $c_{\theta=50^\circ}^{fond} = 0.9110$  et  $c_{\theta=50^\circ}^{\pi^{2*}} = -0.2068$ .

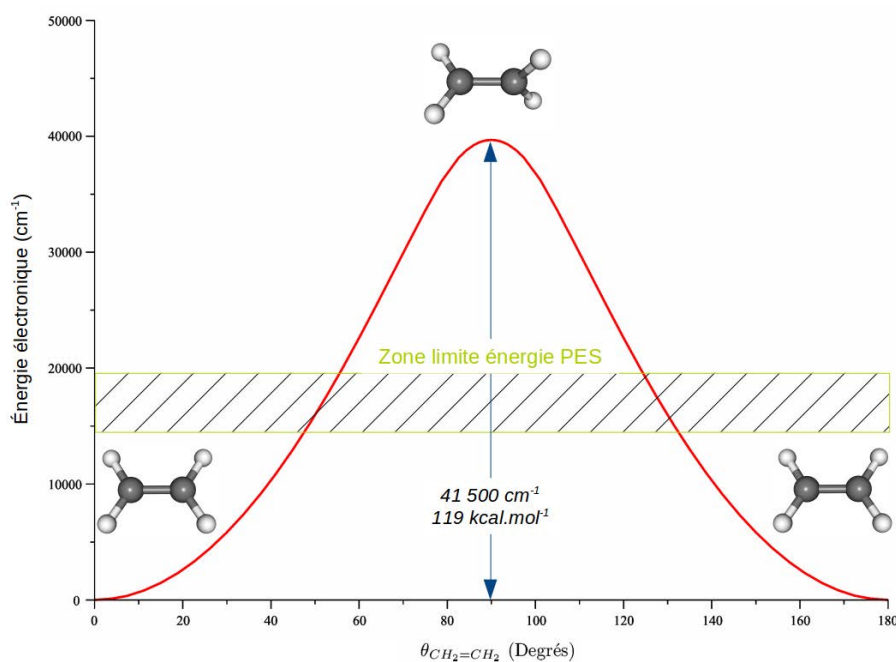


FIGURE 2.9 – Évolution de l'énergie électronique de l'état fondamental de la molécule d'éthylène lors de la rotation des deux groupes méthylène  $=\text{CH}_2$  (niveau MR-CISD/CAS(12,12)). Le haut de la barrière (configuration à  $90^\circ$ ) semble suffisamment éloigné de la gamme d'énergies balayée par la SEP.

*Conclusion :* Il apparaît donc que, comme pour les déformations des liaisons C-H et C=C, pour le calcul de notre surface de potentiel, dont la limite de précision est fixée à environ  $20\,000\text{ cm}^{-1}$ , le système peut être considéré comme **mono-référence**. Il sera donc possible de se contenter d'utiliser la fonction d'onde HF comme fonction de référence pour un calcul de la corrélation dynamique.

## 2.2.2 Choix de la méthode de calcul de la corrélation électronique

Comme on vient de l'évoquer, on peut considérer la molécule d'éthylène comme un système mono-référence, si l'on se contente de balayer sa surface d'énergie potentielle pour des énergies relativement proches de l'énergie à l'équilibre. Cela nous permet de mettre de côté les méthodes multi-référence pour le calcul de la corrélation, très précises, mais souvent plus coûteuses que les méthodes n'utilisant qu'un seul déterminant de référence. Il s'agira donc d'utiliser la méthode présentant le meilleur ratio précision/coût pour le calcul de la corrélation dynamique – puisque la corrélation statique apparaît relativement faible dans ce cas, le système étant majoritairement mono-configurationnel. Parmi la pléthore de méthodes disponibles, celle qui est réputée la plus efficace en ce sens, et qui sert le plus souvent de référence pour les systèmes où la fonction HF est une bonne approximation de la fonction d'onde, est la méthode Coupled Cluster avec calcul perturbatif des triples



excitations connectées ou CCSD(T), décrite au chapitre 1. L'équipe PMT a d'ailleurs une grande expérience de ce type de calcul, avec la publication de plusieurs surfaces pour diverses molécules ( $\text{PH}_3, \text{CH}_4, \text{CH}_3\text{F}, \text{CH}_3\text{Cl}$ )<sup>70-72</sup>.

Concernant la base d'orbitales atomiques, les bases correlation-consistent de Dunning paraissent bien appropriées au calcul de l'énergie de corrélation à diverses géométries. Elles présentent de plus l'avantage de pouvoir extrapoler les énergies à la limite de la base complète. Après divers tests, il est apparu qu'il était impensable d'utiliser une base avec un nombre cardinal trop grand (type cc-pV5Z), ou l'ajout d'orbitales de cœur (type cc-pCVXZ) ou diffuses (type aug-cc-pVXZ). La précédente SEP de Martin ayant été calculée avec la base cc-pVTZ, nous avons choisi de calculer les points de ces nouvelles surfaces avec la base cc-pVQZ – pour laquelle un calcul d'énergie, sans symétrie, au niveau CCSD(T), prend entre 5 et 10 minutes avec le code MOLPRO.

## 2.3 Grille de points *ab initio* et ajustement à une représentation analytique

Une fois la méthode de calcul des énergies électroniques définie, il est nécessaire de déterminer une grille de points, balayant la SEP, à évaluer, puis ajuster cette surface à une représentation analytique, en vue de son utilisation pour le calcul du spectre de la molécule en question. Ces deux étapes sont cruciales pour obtenir une surface de haute précision, au même titre que la précision de la méthode de chimie quantique employée. En effet, pour une molécule hexa-atomique, en ne calculant que quatre points par degré de liberté, la grille 12D résultante sera composée de plus de 16 millions de points, et en partant du principe que le calcul de chaque point ne dépasse pas cinq minutes, cela représente environ 1.5 million d'heures de calcul. Si l'on souhaite par la suite calculer une surface de moment dipolaire par la méthode des gradients numériques, on porte le calcul à au moins 8 millions d'heures.

Il est donc complètement inenvisageable de définir une grille de points de façon arbitraire, même si les considérations de symétrie permettent d'en supprimer une partie. Cette étape est donc primordiale afin d'obtenir une grille qui permet de représenter au mieux la surface de potentiel, selon les critères que l'on s'impose, et qui soit suffisamment petite pour permettre le calcul de l'ensemble des points dans un temps correct (typiquement une centaine de milliers d'heures).

La dernière étape, qui consiste à ajuster la surface est peut-être la plus importante puisque c'est sur cette représentation analytique que les calculs de spectres se baseront finalement. Il est donc crucial de s'assurer que la forme analytique soit la plus précise et pertinente possible, afin de minimiser au maximum l'écart avec les énergies *ab initio* calculées.

### 2.3.1 Échantillonnage des points *ab initio* dans l'espace des configurations nucléaires

En principe, douze coordonnées internes, adaptées à la symétrie, suffisent à la description de la surface de potentiel et des mouvements de vibrations de la molécule d'éthylène. Pour paramétrer toutes les géométries nucléaires possibles du système, il est commode d'utiliser les coordonnées curvilignes de valence, car ces dernières sont construites de façon naturelle dans les programmes de chimie quantique comme MOLPRO. Ces coordonnées internes sont définies de façon standard par quatre vecteurs  $\{\vec{r}_i\}$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) reliant les quatre atomes d'hydrogène H à l'atome de carbone C le plus proche, et un vecteur  $\vec{r}_5$  reliant les deux atomes de carbone ensemble.

Ces cinq vecteurs sont décomposés en douze coordonnées. Parmi celles-ci, les neuf suivantes sont choisies comme indépendantes les unes des autres : quatre représentant la longueur des liaisons CH  $\{r_1, r_2, r_3, r_4\}$ , une représentant la longueur de la liaison CC  $\{r_5\}$ , et quatre angles de liaison CCH  $\{q_1, q_2, q_3, q_4\}$ . À ces neuf coordonnées, il faudrait en principe ajouter trois angles dièdres indépendants. Cependant, il est plus pratique de traiter avec quatre coordonnées de torsion correspondant aux deux angles dièdres H-C-C-H *trans*- $\{t_{1564}, t_{2563}\}$  et *cis*- $\{t_{1563}, t_{2564}\}$  – en référence à la numérotation des atomes de la Figure 2.1 – et notés respectivement  $\{t_1, t_2, t_3, t_4\}$  dans ce qui suit. Seules trois combinaisons des  $\{t_i\}$  sont ainsi indépendantes. La correspondance entre les  $r_i$  et  $q_i$ , et la numérotation des atomes, utilisée dans la Figure 2.1, est donnée par :

$$\begin{aligned} r_1 &= r_{15}, & r_2 &= r_{25}, & r_3 &= r_{36}, & r_4 &= r_{46}, & r_5 &= r_{56}, \\ q_1 &= q_{156}, & q_2 &= q_{256}, & q_3 &= q_{365}, & q_4 &= q_{465}. \end{aligned}$$

Pour la caractérisation d'une grille de points adaptée à la symétrie, dans l'espace des coordonnées internes, et appropriée à la détermination fiable des paramètres de développement de la SEP, nous avons adopté la même technique que pour les précédents systèmes étudiés au sein de l'équipe PMT<sup>70-72</sup>. Cette approche permet de déterminer un ensemble optimal de configurations nucléaires suffisantes pour la construction du champ de force jusqu'à un ordre de développement donné. Ainsi, la grille de points *ab initio* balayant la surface d'énergie potentielle 12D de l'éthylène a été construite en cinq étapes :

- (i) Les courbes de potentiel unidimensionnelles, correspondant à chacune des douze coordonnées symétrisées, ont d'abord été construites. Ces courbes, représentées sur la Figure 2.10, ont été interpolées par un polynôme à l'ordre six. Ensuite, les valeurs des coordonnées symétrisées, pour lesquelles la SEP devrait avoir pour valeur 0, 1000, 2500, 4000, 7000, 12 000, 18 000, 25 000  $\text{cm}^{-1}$ , ont été définies.

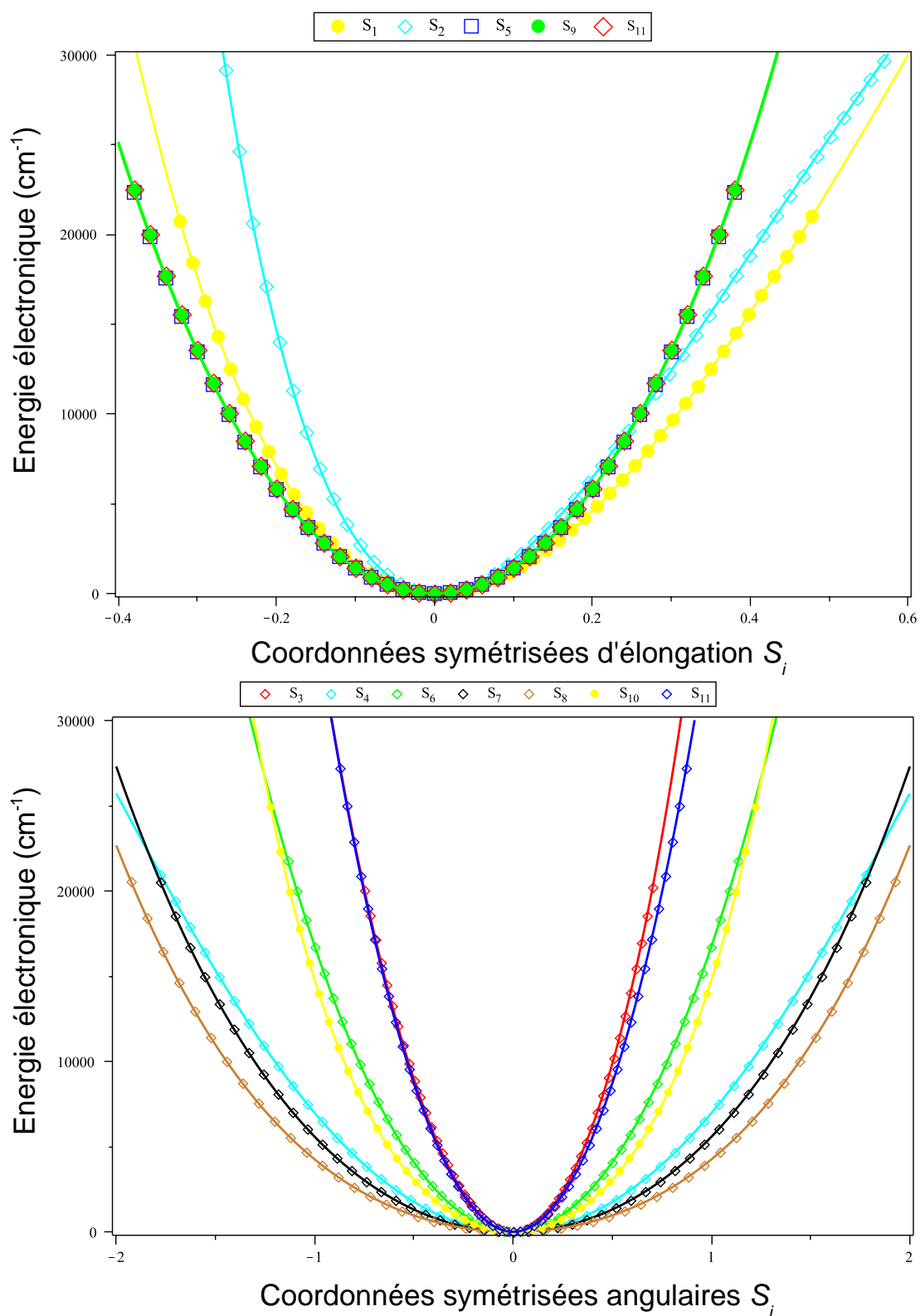


FIGURE 2.10 – Courbes de potentiel unidimensionnelles pour les douze coordonnées symétrisées  $S_i$  (coordonnées d'élongations en haut et angulaires en bas) de l'éthylène, utilisées pour définir la grille de points.

- (ii) Un ensemble de 17 000 termes, adaptés à la symétrie du groupe  $D_{2h}$ , et correspondant à un développement jusqu'à l'ordre huit, a été construit. L'ensemble de ces termes a été représenté comme la somme de produits des coordonnées symétrisées  $S_i$ , définies dans les équations (2.27)-(2.28) de la prochaine section.
- (iii) Une partie des termes correspondant aux puissances  $> 6$  des coordonnées radiales CH a été supprimée pour la suite des calculs, afin de garder un nombre raisonnable de points. En effet, l'expérience nous a montré qu'il est souvent requis de calculer plus de points pour les coordonnées angulaires pour faire converger les calculs de mouvement nucléaire.
- (iv) Tous les points de la grille dans l'espace des configurations nucléaires  $\{S_i\}$ , nécessaires à la détermination par la méthode des différences finies de toutes les contributions mentionnées à la partie (iii), ont été spécifiés. Pour cela, nous avons suivi la méthode appliquée précédemment à la molécule de méthane, entre autres.
- (v) Toutes les configurations  $\{S_i\}$  équivalentes après permutation des atomes identiques ont été supprimées de la liste finale des points de la grille  $\{S_i\}$ .

Dans une première étape pour la construction de la SEP, un ensemble d'énergies électroniques de l'état fondamental de l'éthylène a été calculé au niveau CCSD(T)/cc-pVQZ sur une grille finale de 82 542 configurations nucléaires, construite selon la procédure décrite au paragraphe précédent. L'ensemble de ces calculs a nécessité près de 30 000 heures (temps CPU, sur le supercalculateur "JADE" du CINES). La distribution de la densité de configurations géométriques incluses est donnée sur la Figure 2.11, où l'on peut voir qu'un nombre maximum de configurations près de 5000-7000  $\text{cm}^{-1}$  a été déterminé, mais qu'un nombre de points important s'étend jusqu'à 15 000  $\text{cm}^{-1}$ .

Pour l'ensemble des énergies *ab initio* calculées, nous avons également déterminé les diagnostics  $T_1$  et  $D_1$ . La dispersion des valeurs de ces deux diagnostics au sein de la grille est représentée sur la Figure 2.12. Comme on peut le voir, l'ensemble des valeurs des deux diagnostics se situe en dessous de leur valeur limite respective, à savoir 0.02 pour le diagnostic  $T_1$  et 0.05 pour le diagnostic  $D_1$ . Cette observation confirme donc la pertinence de la méthode de chimie quantique pour laquelle nous avons opté, ainsi que le choix de la fonction d'onde de référence (HF). Elle corrobore ainsi les différentes conclusions énoncées à la fin de la section précédente.

### 2.3.2 Ajustement des paramètres du modèle analytique de la SEP

On vient de voir dans la section précédente comment un nombre total de 82 542 points pour une grille optimale dans l'espace des configurations nucléaires a été construit. Cette grille doit être ajustée pour être utilisée dans les codes résolvant l'équation de Schrödinger

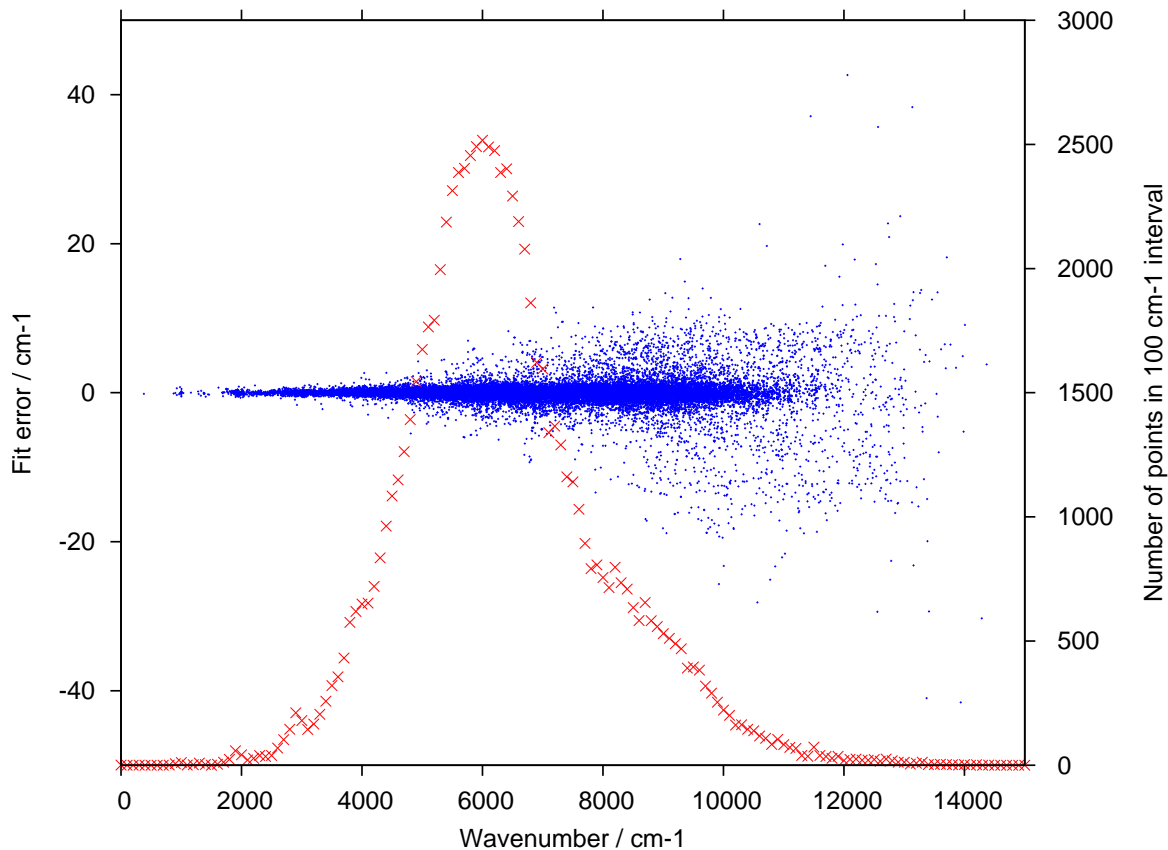


FIGURE 2.11 – Distribution de la densité de points *ab initio* calculés (croix rouges, échelle de droite) et erreurs entre la représentation analytique et les énergies électroniques *ab initio* (points bleus, échelle de gauche).

pour les noyaux. Dans l’optique de construire ce modèle pour la SEP, nous devons définir des fonctions analytiques élémentaires appropriées pour les coordonnées d’élongation ( $r$ ) et angulaires ( $q$  et  $t$ ). Pour l’ajustement de la SEP de l’éthylène, nous avons utilisé les fonctions élémentaires suivantes :

$$\begin{aligned}
 \phi(r_i) &= 1 - \exp[-a(r_i - r_e)] \\
 \phi(q_i) &= q_i - q_e \\
 \phi(t_i) &= t_i - t_e
 \end{aligned}
 \tag{2.27}$$

avec  $a = 1.9$ . Cette valeur pour le paramètre  $a$  assure que le terme du second ordre dans le développement du potentiel fournit une représentation fiable des coupes unidimensionnelles pour les coordonnées d’élongation. Les termes d’ordre plus élevé apportent des corrections relativement faibles. Ainsi, comme pour la surface de Martin « morsifiée » par Avila, les quatre stretches CH sont représentés par des coordonnées de Morse, mais également le stretch CC. Cette forme assure un meilleur comportement de la surface de potentiel pour des élongations importantes.

À ce stade, l’ensemble de paramètres de la configuration nucléaire à l’équilibre  $\{r_e, q_e, t_e\}$

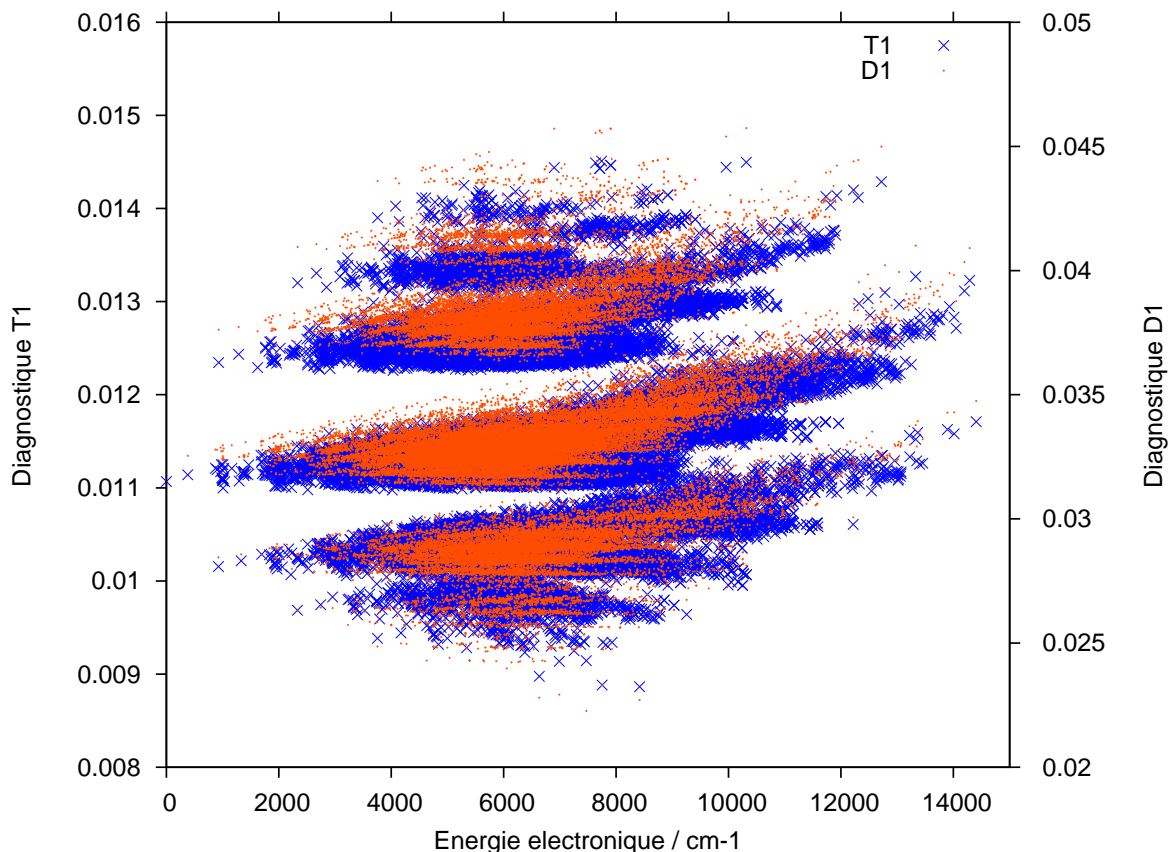


FIGURE 2.12 – Dispersion des valeurs des diagnostics  $T_1$  et  $D_1$  pour les différentes configurations de la grille de points *ab initio* échantillonnant la SEP (niveau CCSD(T)/cc-pVQZ). L'ensemble des valeurs, pour les deux types de diagnostics, est inférieur aux valeurs limites des systèmes multi-configurationnels.

a été évalué au même niveau de calcul *ab initio* que la SEP, c'est-à-dire au niveau CCSD(T)/cc-pVQZ. Cela permet de minimiser l'écart entre les points *ab initio* et la représentation analytique durant la procédure d'ajustement. Comme on le verra dans la prochaine section, pour la construction du modèle d'Hamiltonien, la SEP sera développée autour d'un autre équilibre qui assure une meilleure représentation des niveaux rotationnels. On sous-entend par là que les niveaux rotationnels sont en grande partie déterminés par les constantes rotationnelles (et donc par la géométrie d'équilibre dont elles dépendent), et les niveaux vibrationnels par la forme du champ de force (constantes de force). Avec cette technique, nous gardons le champ de force, qui est bien défini à l'équilibre *ab initio* CCSD(T)/cc-pVQZ, et le translatons vers une meilleure représentation de l'équilibre pour le calcul des niveaux rotationnels. Une telle approximation n'est bien évidemment valable que si l'écart entre ce nouvel équilibre et l'équilibre *ab initio* qui a servi lors de l'ajustement de la surface est très petit (car les constantes rotationnelles dépendent, certes faiblement, des constantes de force).

Pour la procédure d'ajustement proprement dite, le choix des axes moléculaire est primordial. Dans ce travail, comme précisé auparavant, c'est la représentation  $I^r$  qui a

été choisie. Dans cette représentation, les douze coordonnées adaptées à la symétrie  $S_i^{(\Gamma)}$  sont construites à partir des fonctions élémentaires définies dans l'équation (2.27) :

$$\begin{aligned}
 S_1^{(A_g)} &= (\phi(r_1) + \phi(r_2) + \phi(r_3) + \phi(r_4))/2 \\
 S_2^{(A_g)} &= \phi(r_5) \\
 S_3^{(A_g)} &= (\phi(q_1) + \phi(q_2) + \phi(q_3) + \phi(q_4))/2 \\
 S_4^{(A_u)} &= (\phi(t_3) + \phi(t_4))/\sqrt{2} \\
 S_5^{(B_{2g})} &= (-\phi(r_1) + \phi(r_2) + \phi(r_3) - \phi(r_4))/2 \\
 S_6^{(B_{2g})} &= (-\phi(q_1) + \phi(q_2) + \phi(q_3) - \phi(q_4))/2 \\
 S_7^{(B_{2u})} &= (\phi(t_2) - \phi(t_1))/\sqrt{2} \\
 S_8^{(B_{3g})} &= (\phi(t_3) - \phi(t_4))/\sqrt{2} \\
 S_9^{(B_{3u})} &= (\phi(r_1) - \phi(r_2) + \phi(r_3) - \phi(r_4))/2 \\
 S_{10}^{(B_{3u})} &= (\phi(q_1) - \phi(q_2) + \phi(q_3) - \phi(q_4))/2 \\
 S_{11}^{(B_{1u})} &= (-\phi(r_1) - \phi(r_2) + \phi(r_3) + \phi(r_4))/2 \\
 S_{12}^{(B_{1u})} &= (-\phi(q_1) - \phi(q_2) + \phi(q_3) + \phi(q_4))/2.
 \end{aligned} \tag{2.28}$$

où les fonctions élémentaires  $\phi(r_i)$  sont non linéaires par rapport aux coordonnées d'élongation  $r_i$ . L'indice correspond aux représentations irréductibles du groupe ponctuel  $D_{2h}$ . Afin de déterminer les termes du développement du potentiel 12D (chaque terme doit être de symétrie  $A_g$ ), produits des coordonnées symétrisées  $S_i$ , nous suivons une procédure en deux étapes. La première étape consiste à construire les différentes puissances des coordonnées  $S_i$ , puis, dans la seconde étape, à coupler les différentes coordonnées entre elles. Ainsi, l'ensemble des termes appartenant à la représentation totalement symétrique  $A_g$  est déterminé, définissant l'ensemble définitif des termes de développement 12D. La fonction potentielle est finalement développée en série de puissances des coordonnées symétrisées définies dans l'équation (2.28) :

$$V(r_i, q_j, t_l) = \sum_n K_n R_n^p(r_i, q_j, t_l) \tag{2.29}$$

où  $i \in \{1, 2, 3, 4, 5\}$  et  $j, l \in \{1, 2, 3, 4\}$  et

$$R_n^p(r_i, q_j, t_l) = (S_{1A_g}^{p_1} S_{2A_g}^{p_2} S_{3A_g}^{p_3} S_{4A_u}^{p_4} S_{5B_{2g}}^{p_5} S_{6B_{2g}}^{p_6} S_{7B_{2u}}^{p_7} S_{8B_{3g}}^{p_8} S_{9B_{3u}}^{p_9} S_{10B_{3u}}^{p_{10}} S_{11B_{1u}}^{p_{11}} S_{12B_{1u}}^{p_{12}})^{A_g} \tag{2.30}$$

et  $p = \sum_{m=1}^{12} p_m$ . Ici  $n$  est un indice numérotant les différents termes  $R_n^p(r_i, q_j, t_l)$  de l'équation (2.30). La puissance maximale  $p_{max}$  dans le développement tronqué (2.29) définit l'ordre de la SEP. L'ensemble des énergies *ab initio* de la grille a donc été ajusté en utilisant la représentation analytique en coordonnées symétrisées (2.27)-(2.29).

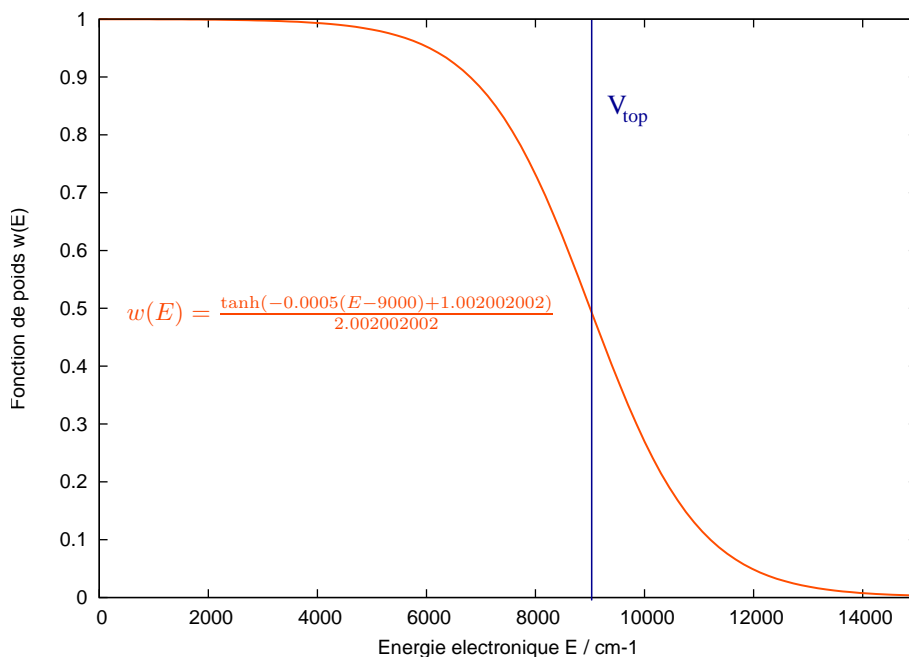


FIGURE 2.13 – Représentation de la fonction de poids  $w(E)$ , utilisée dans la procédure d’ajustement, avec  $V_{top} = 9000$ . Les poids des points *ab initio* est réduit de moitié pour  $E = V_{top}$  et décroît fortement au-delà.

Nous avons déterminé les coefficients du modèle analytique, tronqué à l’ordre six, par la méthode des moindres carrés pondérés. En effet, puisque la gamme d’énergies couverte par la grille de points *ab initio* est large, il est nécessaire de pondérer ces points de façon inégale dans la procédure d’ajustement de la SEP, pour obtenir un fit satisfaisant. Nous avons adopté le schéma de pondération employé par Schwenke et Partridge pour ajuster leurs surfaces de l’eau et du méthane<sup>61</sup>. La fonction de poids  $w(E)$  – dépendant de l’énergie  $E$  en  $\text{cm}^{-1}$  – est définie comme :

$$w(E) = \frac{\tanh(-0.0005(E - V_{top}) + 1.002002002)}{2.002002002}. \quad (2.31)$$

Elle est représentée sur la Figure 2.13. Comme on peut le voir, le poids des points dont l’énergie est très inférieure à  $V_{top} = 9000 \text{ cm}^{-1}$  est proche de 1, alors qu’il est très faible ( $\sim 0.001$ ) pour les points dont l’énergie est largement supérieure à ce seuil. Cette forme de fonction de poids, tout en minimisant l’erreur relative, permet de moins insister sur les énergies au-delà de  $V_{top}$  et accorde un poids plus important aux points dont l’énergie est basse. Ceci est également cohérent avec le fait que la précision du calcul *ab initio* diminue avec  $E$ .

Parmi les 2654 paramètres de développement initialement inclus dans l’ajustement de la surface à l’ordre  $p_{max} = 6$ , trois paramètres linéaires ont été supprimés pour éviter le décalage de la configuration d’équilibre dans la représentation analytique de la SEP. Nous avons trouvé que 2236 paramètres – sur les 2651 inclus – étaient statistiquement bien



TABLE 2.5 – Statistiques pour l’ajustement de la SEP aux énergies électroniques *ab initio*.

$E_{max}^a$	nombre de points	rms <sup>b</sup>
5000	14 625	0.242
10000	80 383	0.939
15000	82 542	1.369

<sup>a</sup>Seuil des énergies électroniques au-delà de l’énergie d’équilibre, en  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>b</sup>Déviations (rms) entre les points *ab initio* et la représentation de la SEP, en  $\text{cm}^{-1}$ .

déterminés durant la procédure d’ajustement. Finalement, tous les paramètres statistiquement mal définis ont été exclus du développement final de la SEP, dont les déviations par rapport à la grille de 82 542 points *ab initio* sont présentées dans la Table 2.5.

La Figure 2.11 présente la distribution des écarts entre les énergies de la grille *ab initio* et celles calculées à partir de la représentation analytique. Les erreurs sont relativement faibles jusqu’à environ  $10\,000\text{ cm}^{-1}$ . L’importance des points dans la fonction de poids, définie dans l’équation (2.31), décroît fortement au-delà de cette gamme, ce qui explique l’augmentation des écarts entre  $10\,000$  et  $15\,000\text{ cm}^{-1}$ . Afin d’améliorer encore la forme de la SEP, il serait nécessaire d’inclure des termes d’ordre supérieur dans son développement (2.29).

TABLE 2.6 – Comparaison des fréquences harmoniques calculées et empiriques de  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  en  $\text{cm}^{-1}$ .

	Calculées	Empiriques <sup>a</sup>
$\omega_1$	3156.84	3156.2
$\omega_2$	1672.57	1656.4
$\omega_3$	1369.38	1372.3
$\omega_4$	1050.81	1044.6
$\omega_5$	3222.89	3206.9
$\omega_6$	1246.76	1248.5
$\omega_7$	966.39	968.3
$\omega_8$	950.19	960.3
$\omega_9$	3248.71	3239.1
$\omega_{10}$	824.97	844.1
$\omega_{11}$	3140.91	3147.0 <sup>106</sup>
$\omega_{12}$	1478.48	1471.8

<sup>a</sup> Estimations à partir du modèle empirique de la référence<sup>100</sup>, si aucune autre précisée.

Comme première validation de la procédure d'ajustement, nous comparons dans la Table 2.6 les fréquences harmoniques calculées avec notre SEP et celles déterminées à partir de l'ajustement de données empiriques. Globalement, les fréquences calculées et empiriques sont proches, confirmant la précision de la représentation analytique.

## 2.4 Structure d'équilibre

Aussi précise que soit la surface d'énergie potentielle, en raison des approximations de la méthode *ab initio* utilisée, la taille de la grille de points ou les techniques d'ajustement à une forme analytique, une détermination très précise de sa géométrie d'équilibre est indispensable aux prédictions à haute résolution des niveaux rovibrationnels excités de la molécule. Sans cela, la précision des niveaux rotationnels chutera dramatiquement à mesure que l'on considérera des valeurs du nombre quantique  $J$  élevées. En ce qui concerne les molécules du type  $X_2Y_4$ , du fait de leur symétrie  $D_{2h}$ , la géométrie d'équilibre n'est définie que par trois paramètres  $r_e(\text{C-H})$ ,  $r_e(\text{C-C})$  et  $\alpha_e(\text{HCC})$ . Dans ce qui suit, ces paramètres seront désignés par  $r_{H_e}$ ,  $r_{C_e}$  et  $\alpha_e$ , pour simplifier les notations. Étant donné que les constantes rotationnelles du système dépendent de la structure d'équilibre de la molécule, ces trois paramètres sont d'une importance primordiale pour la description précise du spectre rotationnel.

### 2.4.1 Géométrie d'équilibre *ab initio*

La première approche possible afin de calculer la géométrie d'équilibre d'une molécule est de se baser sur un calcul de chimie quantique d'optimisation de géométrie, valable pour une méthode et une base donnée. Le calcul peut se faire de manière analytique (cf. Section 1.4), si possible, ou de manière itérative, en calculant plusieurs énergies pour différentes géométries proches de l'équilibre (méthode type *steepest descent*). Une autre possibilité, si l'on dispose de la surface complète analytique, est de chercher le minimum de cette surface, qui sera en fait extrêmement proche de l'équilibre déterminé de façon *ab initio* au même niveau de théorie que celui utilisé pour le calcul des points de la SEP – dépendant, entre autres, du critère de convergence imposé pour converger les itérations.

En ce qui concerne les études *ab initio* de la molécule d'éthylène, les travaux précédents considéraient la structure d'équilibre basé sur une optimisation *ab initio* de la géométrie d'équilibre au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ, par méthode itérative<sup>96</sup>. Néanmoins, il semble clair que même une géométrie optimisée au niveau CCSD(T)/cc-pVQZ ne permet pas d'atteindre une précision suffisante pour la prédiction des niveaux rotationnels. À titre de comparaison, quelques résultats d'optimisations de géométries, calculées pour différentes bases d'OA, sont donnés dans la Table 2.7.

La méthode utilisée pour calculer les niveaux d'énergie sera abordée plus tard (cf. chapitre 3). La première observation est qu'augmenter la taille de la base et/ou son nombre

TABLE 2.7 – Paramètres de la géométrie d'équilibre de la molécule d'éthylène  $C_2H_4$  optimisés en utilisant l'approche CCSD(T) avec diverses bases et les niveaux rotationnels de l'état de base pour  $J = 1$  correspondant.

Base	# <sup>a</sup>	$r_e(\text{C-H})$ (Å)	$r_e(\text{C-C})$ (Å)	$\alpha_e(\text{HCC})$ (°)	Calcul $E_{J=1}$ $k_a=0, k_c=1$ <sup>b</sup>	Calcul $E_{J=1}$ $k_a=1, k_c=1$ <sup>b</sup>	Calcul $E_{J=1}$ $k_a=1, k_c=0$ <sup>b</sup>	$\Delta^c$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
cc-pVQZ	230	1.082353	1.334280	121.437799	1.82015	5.67651	5.84837	0.01453
cc-pAV5Z	574	1.082217	1.333849	121.423498	1.82135	5.67672	5.84881	0.01404
cc-pV5Z	402	1.082091	1.333714	121.426600	1.82168	5.67672	5.85044	0.01273
cc-pCV5Z	510	1.080604	1.330585	121.435877	1.82927	5.69586	5.86889	0.00271
cc-pACVQZ	402	1.081178	1.331679	121.443120	1.82643	5.69026	5.86291	0.00254
cc-pACV5Z	682	1.080729	1.330734	121.432973	1.82889	5.69426	5.86728	0.00140
cc-pCVQZ	288	1.080918	1.331200	121.447357	1.82758	5.69353	5.86631	0.00113

<sup>a</sup> Nombre de fonctions contractées de la base.

<sup>b</sup> Niveaux d'énergie de  $C_2H_4$ , en  $\text{cm}^{-1}$ , calculés à partir de notre SEP en coordonnées normales avec l'équilibre indiqué.

<sup>c</sup>  $\Delta$  représente l'écart RMS (obs.-calc.) entre les niveaux  $J = 1$  calculés et empiriques, déduits des analyses de spectres expérimentaux (référence 80).

cardinal ne conduit pas nécessairement à une convergence lisse des paramètres de l'équilibre. Ceci s'explique en partie par le fait que la forme de la SEP reste calculée au niveau cc-pVQZ dans tous les cas. Cependant, une tendance générale peut être extraite. Indépendamment de l'inclusion de fonctions diffuses ou de cœur, augmenter le nombre cardinal de  $QZ$  à  $5Z$  aboutit à une contraction des longueurs et de l'angle de liaison. De même, ajouter des fonctions de cœur mène à des longueurs de liaison plus courtes et un angle plus important, que ce soit pour une base  $QZ$  ou  $5Z$ . L'effet des fonctions diffuses semble plus ténu, bien qu'une tendance générale à une relaxation des longueurs et une contraction des angles soit observable.

Quoi qu'il en soit, on s'aperçoit qu'il n'est pas possible *a priori* de calculer le « meilleur » équilibre – en tout cas le plus adapté à la SEP en question – simplement en augmentant la taille de la base et en lançant le plus gros calcul possible<sup>b</sup>. Le meilleur résultat obtenu avec une géométrie d'équilibre purement *ab initio* (cc-pCVQZ) améliore tout de même d'un ordre de grandeur la précision des niveaux rotationnels  $J = 1$  – passant de  $10^{-2}$  à  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Néanmoins, cette précision est inférieure à celle qui a été observée dans notre équipe précédemment, pour la molécule de méthane<sup>71</sup> en particulier, et ne nous satisfait pas, car elle est insuffisante pour le calcul de spectre à haute résolution. Nous avons donc mis au point une nouvelle procédure permettant d'optimiser empiriquement la géométrie d'équilibre associée à la surface d'énergie potentielle considérée.

b. à moins d'augmenter dans le même temps la taille de la base sur l'ensemble de la grille, et encore, même dans ce cas, une amélioration de la géométrie d'équilibre n'est pas garantie.

## 2.4.2 Ajustement empirique de la structure d'équilibre

Afin d'améliorer la géométrie d'équilibre, dans l'optique de calculs variationnels de spectres rovibrationnels, nous avons établi un algorithme itératif très simple pour une optimisation des paramètres  $r_{H_e}$ ,  $r_{C_e}$  et  $\alpha_e$ . Cette procédure utilise les niveaux d'énergie  $J = 1$  de l'état de base déduits des analyses de spectres observés, afin de corriger de façon itérative les constantes rotationnelles  $A_e$ ,  $B_e$  et  $C_e$ . Ainsi, l'idée principale de cette technique est basée sur l'hypothèse plausible que les SEPs calculées avec les bases listées dans la Table 2.7 ont une forme très similaire aux alentours de l'équilibre, et donc que la contribution majeure aux niveaux rotationnels provient de changements relativement faibles dans les paramètres d'équilibre. Dans cette hypothèse, un réglage fin des constantes  $A_e$ ,  $B_e$  et  $C_e$  produit l'effet prépondérant et permet d'atteindre la précision voulue. On peut dès lors ajuster les paramètres d'équilibre afin d'approcher au mieux les énergies des niveaux rotationnels expérimentaux sans toucher au champ de force de la SEP.

Nous avons déterminé que, pour une molécule du type  $X_2Y_4$ , les moments d'inertie à l'équilibre  $I_A$ ,  $I_B$  et  $I_C$  sont donnés par

$$\begin{aligned} I_A &= \frac{m_X r_{C_e}}{2} + m_Y \left( 4m_Y r_{H_e}^2 \cos(\alpha_e)^2 - 4r_{H_e} \cos(\alpha_e) + r_{C_e}^2 \right), \\ I_B &= \frac{m_X r_{C_e}}{2} + m_Y \left( 4m_Y r_{H_e}^2 \sin(\alpha_e)^2 + 4m_Y r_{H_e}^2 \cos(\alpha_e)^2 - 4r_{H_e} \cos(\alpha_e) + r_{C_e}^2 \right), \\ I_C &= 4m_Y r_{H_e}^2 \sin(\alpha_e)^2, \end{aligned}$$

où  $m_X$  et  $m_Y$  sont les masses atomiques des atomes X et Y, respectivement.

Les constantes rotationnelles à l'équilibre  $A_e$ ,  $B_e$  et  $C_e$  sont alors définies comme

$$\begin{aligned} A_e &= \frac{16.857629 \times 2}{m_X r_{C_e}^2 + 8m_Y r_{H_e} \cos(\alpha_e)(r_{H_e} \cos(\alpha_e) - r_{C_e}) + 2m_Y r_{C_e}^2} \\ B_e &= \frac{16.857629 \times 2}{8m_Y r_{H_e}(r_{H_e} \cos(\alpha_e) - r_{H_e}) - (m_X + 2Y)r_{C_e}^2} \\ C_e &= \frac{16.857629}{4m_Y r_{H_e}^2 \sin(\alpha_e)^2} \end{aligned} \quad (2.32)$$

où le facteur  $\frac{h}{8\pi^2 c} \simeq 16.857629$  permet la conversion en  $\text{cm}^{-1}$  (avec  $h$  la constante de Planck et  $c$  la célérité de la lumière dans le vide), et les longueurs de liaison  $r_i$  sont exprimées en Angströms.

Si l'on se base sur les arguments de la théorie des perturbations standard, les niveaux d'énergie rotationnels d'une toupie asymétrique peuvent être calculés comme

$$\begin{aligned} E_r(JK_a K_c) &= E_{rig.}(JK_a K_c) - \sum_i \alpha_i(JK_a K_c) \left( v_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{i,j} \beta_{ij}(JK_a K_c) \left( v_i + \frac{1}{2} \right) \left( v_j + \frac{1}{2} \right) + \dots \\ &= E_{rig.}(JK_a K_c) + \delta E(JK_a K_c) \end{aligned} \quad (2.33)$$

où  $E_{rig.}$  représente l'énergie dans l'approximation du rotateur rigide et  $\delta E(JK_aK_c)$  un ensemble de termes correctifs dépendant à la fois de l'état vibrationnel  $v$  dans lequel se trouve le système et des constantes rotationnelles. Il n'existe pas d'expression analytique des niveaux rotationnels du rotateur rigide asymétrique pour une valeur quelconque des nombres quantiques  $J, K_a, K_c$ . On doit alors calculer les éléments matriciels de l'Hamiltonien du rotateur rigide asymétrique dans la base  $|J, K_a, M\rangle$  ou  $|J, K_c, M\rangle$ , suivant que la molécule soit plutôt prolate ou oblate, et diagonaliser la matrice hamiltonienne afin d'obtenir les énergies pour une valeur de  $J$  donnée. Pour les niveaux  $J = 1$ , les expressions suivantes donnent les relations exactes dans l'approximation du rotateur rigide (en  $\text{cm}^{-1}$ ) :

$$\begin{aligned} E_{rig.}(101) &= B_e + C_e \\ E_{rig.}(111) &= A_e + C_e \\ E_{rig.}(110) &= A_e + B_e. \end{aligned} \tag{2.34}$$

Ainsi, les énergies du rotateur rigide sont directement liées aux paramètres de la géométrie d'équilibre par l'équation 2.32. Pour les énergies de l'état de base, les petites valeurs de  $J$ , et dans le cas de molécules ayant un puit de potentiel profond,

$$E_{rig.}(JK_aK_c) \gg \delta E(JK_aK_c), \tag{2.35}$$

la contribution du rotateur rigide est donc majoritaire dans l'énergie rotationnelle totale. L'idée d'une optimisation empirique de la géométrie pourrait donc être la suivante : puisque la contribution du rotateur rigide est majoritaire, on peut fixer la contribution de  $\delta E(JK_aK_c)$  à sa valeur pour une géométrie quelconque proche de l'équilibre, puis régler finement l'énergie du rotateur rigide en modifiant les paramètres de la géométrie d'équilibre afin de converger vers l'énergie rotationnelle observée, avec un certain critère de convergence. La procédure peut ensuite être répétée en fixant  $\delta E(JK_aK_c)$  à sa valeur dans le nouvel équilibre.

Pawlowski *et al.*<sup>107</sup> ont développé une méthode à la philosophie similaire pour une optimisation empirique de la géométrie d'équilibre. Pour cela, ils ont utilisé les valeurs des constantes rotationnelles déduites de l'expérience  $B_0$ , qui s'expriment à l'ordre deux comme :

$$B_0 = B_e - \frac{1}{2} \sum_r \alpha_r^B \left( v_r + \frac{1}{2} \right), \tag{2.36}$$

où la sommation est effectuée sur les  $3N - 6$  modes de vibration. Les termes  $\alpha_v^B$  sont les constantes d'interaction de vibration-rotation, qui représentent la dépendance des constantes rotationnelles par rapport aux nombres quantiques de vibration. Par la suite, ces termes sont calculés par calcul perturbatif au second ordre, partant de l'Hamiltonien dans les approximations du rotateur rigide et de l'oscillateur harmonique. Ces termes

dépendent alors des fréquences harmoniques, des constantes de couplage de Coriolis et des constantes de force cubiques. L'ensemble de ces paramètres est calculé de façon *ab initio* par des méthodes de chimie quantique de niveau élevé (CCSD(T)/cc-pVQZ ou MP2 par exemple). Les paramètres d'équilibre sont alors ajustés de façon à faire converger les constantes rotationnelles vers les valeurs empiriques.

La principale différence provient du fait que les corrections  $\delta E(JK_a K_c)$  sont obtenues en tenant compte des termes d'ordre élevés de la SEP, alors que Pawlowski ne considère que les termes quadratiques et cubiques. De plus, nos paramètres sont obtenus à partir de la surface de potentiel complète, plutôt que par calcul des dérivées secondes analytiques de l'énergie électronique en un point.

Dans notre cas, l'effet de la forme de la SEP est déterminé par calcul variationnel (voir chapitre 3), comme simple différence entre l'énergie du rotateur rigide et l'énergie variationnelle, à la géométrie considérée :

$$\delta E(JK_a K_c) = E_r^{varia}(JK_a K_c) - E_{rig.}(JK_a K_c). \quad (2.37)$$

Afin de converger plus vite, il est conseillé d'utiliser une géométrie de départ très proche de celle recherchée, afin de minimiser l'impact sur les coordonnées normales. Ainsi, la valeur de  $\delta E(JK_a K_c)$  variera peu entre deux jeux de paramètres d'équilibre. Pour cela, nous utilisons les calculs d'optimisation de géométrie, purement *ab initio*, présentés dans la section précédente. Dans le cas de la molécule d'éthylène, nous sommes partis des paramètres d'équilibre décrivant le mieux les niveaux rotationnels  $J = 1$ , à savoir ceux calculés au niveau CCSD(T)/cc-pCVQZ. Ensuite, l'algorithme d'optimisation suivant a été utilisé

- (i) À partir des paramètres d'équilibre, les constantes rotationnelles  $A_e, B_e, C_e$  sont calculées.
- (ii) Les énergies rotationnelles  $E_{rig.}(JK_a K_c)$  de l'état de base à  $J = 1$  sont déterminées dans l'approximation du rotateur rigide.
- (iii) Un nouvel Hamiltonien en coordonnées normales est calculé pour ce jeu de paramètres d'équilibre.
- (iv) Les énergies rotationnelles  $E_r^{varia}(JK_a K_c)$  sont déterminées par calcul variationnel.
- (v) Les contributions  $\delta E(JK_a K_c)$  sont fixées à partir des énergies variationnelles et du rotateur rigide, comme décrit par l'équation 2.37
- (vi) Les paramètres d'équilibre  $r_{H_e}, r_{C_e}$  et  $\alpha_e$  sont optimisés en faisant converger les  $E_r(JK_a K_c)$  vers leurs valeurs expérimentales. La modification de ces paramètres n'est répercutée que sur  $E_{rig.}(JK_a K_c)$ . Cette étape est réalisée de façon itérative, en fixant un critère de convergence pour l'énergie rotationnelle.
- (vii) Le jeu de paramètre optimisé peut être injecté dans l'étape (i) afin de déterminer la nouvelle valeur de  $\delta E(JK_a K_c)$ .

TABLE 2.8 – Comparaison entre les géométries d'équilibre de la molécule d'éthylène obtenues empiriquement et de façon purement *ab initio*.

Base	# <sup>a</sup>	$r_e(\text{C-H})$ (Å)	$r_e(\text{C-C})$ (Å)	$\alpha_e(\text{HCC})$ (°)	Calcul $E_{J=1}$ $k_a=0, k_c=1$ <sup>b</sup>	Calcul $E_{J=1}$ $k_a=1, k_c=1$ <sup>b</sup>	Calcul $E_{J=1}$ $k_a=1, k_c=0$ <sup>b</sup>	$\Delta^c$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
cc-pVQZ	230	1.082353	1.334280	121.437799	1.82015	5.67651	5.84837	0.01453
cc-pCVQZ	288	1.080918	1.331200	121.447357	1.82758	5.69353	5.86631	0.00113
Empirique <sup>d</sup>	-	1.080565	1.330898	121.401760	1.82909	5.69253	5.86561	0.00005

<sup>a</sup> Nombre de fonctions contractées de la base.

<sup>b</sup> Niveaux d'énergie de  $\text{C}_2\text{H}_4$ , en  $\text{cm}^{-1}$ , calculés à partir de notre SEP en coordonnées normales avec l'équilibre indiqué.

<sup>c</sup>  $\Delta$  représente l'écart RMS(obs.-calc.) entre les niveaux  $J = 1$  calculés et expérimentaux (à partir de la référence<sup>80</sup>).

<sup>d</sup> Géométrie d'équilibre optimisée empiriquement en utilisant notre procédure d'optimisation.

Cette procédure, qui peut paraître au premier abord simple et limitée, aboutit à des résultats très satisfaisants. Ainsi, pour la molécule d'éthylène, nous avons déterminé une géométrie d'équilibre optimisée, en utilisant à deux reprises consécutives l'algorithme décrit ci-dessus, et en fixant pour critère de convergence lors du second calcul  $\text{conv}_E = 6.10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ . Après calcul variationnel, les résultats présentés dans la Table 2.8 ont été obtenus.

Les niveaux rotationnels sont améliorés d'un facteur 20 en moyenne avec le nouvel équilibre par rapport au meilleur résultat avec un équilibre purement *ab initio*. On vérifie également que les variations dans les paramètres d'équilibre sont relativement faibles ( $\simeq 0.0004 \text{ Å}$  pour les longueurs et  $0.04^\circ$  pour les angles de liaison), de sorte que le meilleur équilibre *ab initio* était très proche de la valeur empirique finale. Nous avons également vérifié que dans ce cas, les petites corrections des paramètres d'équilibre résultent en de faibles variations des énergies des vibrations fondamentales –  $\simeq 0.01 - 0.1 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui est en dessous de la précision attendue de la surface de potentiel *ab initio*. Comme on le verra dans le Chapitre 4, l'extension à des niveaux rotationnels et rovibrationnels plus élevés confirme que cet équilibre, optimisé de façon empirique, est approprié pour le calcul des niveaux rotationnels à partir du champ de force calculé au niveau CCSD(T)/cc-pVQZ.

Il est intéressant de comparer notre configuration d'équilibre optimisée aux résultats de Pawlowski, qui a reporté les valeurs suivantes pour la molécule d'éthylène :  $r_{H_e} = 1.08068 (\pm 0.0006) \text{ Å}$ ,  $r_{C_e} = 1.33074 (\pm 0.0008) \text{ Å}$ ,  $\alpha_e = 121.4^\circ (\pm 0.24^\circ)$  [Tables XIII, XIV de la référence<sup>107</sup>]. L'écart avec nos valeurs optimisées est faible :  $0.0001 \text{ Å}$ ,  $0.0002 \text{ Å}$  et  $0.0018^\circ$ , respectivement, ce qui est en dessous des barres d'incertitude de Pawlowski et *al.*<sup>107</sup>

Encore une fois, nous avons des raisons de penser que notre configuration d'équilibre est déterminée de façon plus précise que celle de Pawlowski *al.*, car nous calculons au cours de chaque itération les contributions  $\delta E(JK_a K_c)$  de façon exacte variationnellement, tandis que Pawlowski *al.* prennent en compte ce type de termes par un développement perturbatif tronqué à l'ordre deux et l'effet des constantes cubiques de la SEP uniquement.

Bien entendu, cette technique reste valable uniquement si les variations dans les paramètres de la géométrie sont faibles. Dans le cas contraire, il est nécessaire de modifier également les constantes de force lors de l'optimisation de géométrie, ce qui est beaucoup plus coûteux et fastidieux, mais permettrait de corriger la SEP dans le même temps. Pour l'ensemble des calculs présentés dans la suite de ce manuscrit à partir de notre nouvelle SEP de l'éthylène, c'est la géométrie d'équilibre que nous avons optimisé qui est utilisée.

*Remarque : De facto, ce n'est pas une, mais trois surfaces d'énergie potentielle qui ont été construites : en plus de la surface CCSD(T)/cc-pVQZ, une surface au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ a également été calculée, permettant d'extrapoler une troisième SEP CCSD(T)/CBS par la technique d'extrapolation de la base complète décrite dans l'équation (1.34) du chapitre 1. A cause des approximations introduites dans les formules d'extrapolation<sup>21</sup>, la surface obtenue avec la base extrapolée CBS n'était pas aussi lisse que les surfaces VTZ et VQZ, et donc s'ajustait assez mal à une représentation analytique, avec un écart aux points *ab initio* bien plus important que pour les deux autres surfaces. Pour cette raison, la surface CCSD(T)/cc-pVQZ est la seule qui a été considérée dans l'ensemble de notre travail.*

## 2.5 Surface de moment dipolaire de l'éthylène

Les prédictions de spectres à haute résolution nécessitent non seulement de disposer d'une surface d'énergie potentielle très précise, mais également de surfaces de moment dipolaire (SMD pour *Surface de Moment Dipolaire*) de bonne qualité pour le calcul des intensités dipolaires électriques. Des progrès importants dans ce domaine ont été réalisés ces dernières années, avec la publication de surfaces de moment dipolaire très précises pour des molécules tétra- (PH<sub>3</sub>) et penta-atomiques (CH<sub>4</sub>)<sup>108</sup>. En ce qui concerne la molécule d'éthylène, les travaux récents de Carter et Bowman se basaient sur une surface dipolaire électrique *ab initio*, déterminée au niveau MP2/cc-pVTZ sur une grille de 22 219 configurations nucléaires et ajustée par un développement à  $N$  corps (ordre six pour les termes à six corps et ordre quatre pour les termes à deux corps). Leurs résultats étaient en relativement bon accord avec les données expérimentales pour les bandes fondamentales, mais grandement limités par la précision de leur surface. De plus, les auteurs n'ont pas donné accès à leur SMD. Avant nos travaux, il n'existait donc aucune surface de moment dipolaire, calculée avec des techniques de chimie quantique avancées, disponible dans la littérature pour la molécule d'éthylène. Pour cette raison, nous avons décidé de calculer une telle surface.



### 2.5.1 Calcul des grilles de points *ab initio* des surfaces de moment dipolaire

Pour calculer nos surfaces de moment dipolaire, nous avons considéré la grille précédemment déterminée pour le calcul de la surface d'énergie potentielle. Concernant la méthode de calcul des 82 542 configurations nucléaires, plusieurs possibilités se sont offertes à nous. L'approche CCSD(T) ayant donné de bons résultats pour la surface de potentiel, elle paraît adaptée au calcul de la SMD. Pour cette méthode, il existe alors deux techniques pour le calcul du moment dipolaire en un point : le calcul par gradient analytique (implémenté dans le code CFOUR<sup>56</sup> par exemple), réputé plus précis, et le calcul par gradient numérique ou champs finis, nécessitant la détermination d'au moins six énergies pour une seule valeur du moment dipolaire, mais utilisable avec n'importe quel code de calcul et méthode *ab initio*. Ces deux méthodes ont été présentées dans le Chapitre 1. D'expérience, l'approche par gradient numérique a fourni des résultats très satisfaisants pour d'autres systèmes<sup>108</sup>.

Nous avons donc étudié les temps de calcul d'un ensemble de points des trois grilles *ab initio* (une par composante dans le repère cartésien) : les calculs par gradients analytiques ont été effectués avec le code CFOUR, ceux par gradients numériques avec le code MOLPRO, dont l'algorithme est réputé très rapide. L'ensemble de points choisi rassemblait à la fois des configurations de symétrie  $D_{2h}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_s$  et  $C_1$ . Pour les deux premiers types de symétrie, il est apparu que les temps de calcul du moment dipolaire par gradient analytique et d'un point du gradient numérique étaient sensiblement équivalents (de l'ordre de la minute au niveau CCSD(T)/cc-pVQZ). Dans ce cas, l'approche par gradient analytique apparaît bien plus intéressante puisque plus rapide d'un facteur 5-6 environ. En revanche, pour les configurations présentant une symétrie plus basse, le calcul des six points nécessaires à la détermination du moment dipolaire par gradient numérique (environ  $6 \times 15 = 90$  minutes) s'est révélé beaucoup plus rapide qu'avec la méthode du gradient analytique (supérieur à trois heures pour les points ne présentant pas de symétrie). Compte tenu du fait que dans la grille de 82 542 configurations, moins de 25% (20 000 configurations environ) présentent une symétrie appartenant aux groupes  $D_{2h}$ ,  $C_{2v}$  et  $C_s$ , nous en avons conclu qu'il serait beaucoup plus rapide de calculer les surfaces de moment dipolaire par la méthode des champs finis. C'est donc cette approche qui a été privilégiée.

Nous avons ainsi calculé les surfaces de moment dipolaire au niveau CCSD(T)/cc-pVQZ sur l'ensemble de la grille de 82 542 configurations nucléaires. Toutes les composantes du moment dipolaire ont été calculées comme dérivées de l'énergie par rapport à un champ externe faible, en utilisant l'approche des différences finies, avec une variation du champ de 0.001 a.u. autour du champ nul. L'ensemble de ces calculs a nécessité près de 180 000 heures (temps CPU sur le supercalculateur local "ROMEO" de l'URCA). Une seconde surface, calculée avec la méthode Coupled Cluster explicitement corrélée CCSD(T)-F12

en conjonction avec la base explicitement corrélée cc-pVTZ-F12, a été déterminée pour comparaison avec la première surface. Les calculs explicitement corrélés présentent comme intérêt principal d'améliorer drastiquement la convergence des énergies CCSD par rapport à la base d'OA utilisée, et donc d'atteindre l'énergie limite à base complète avec une base comportant un nombre cardinal plus petit. De manière générale, les calculs explicitement corrélés avec une base VXZ-F12 sont réputés pour converger de façon analogue à un calcul classique effectué avec une base V(X+2)Z. L'ensemble des calculs, nécessaires à la détermination des grilles de points de cette seconde surface, a requis près de 90 000 heures de calcul (temps CPU sur le supercalculateur local "ROMEO" de l'URCA et "ADA" de l'IDRIS).

## 2.5.2 Représentation analytique des surfaces de moment dipolaire

Comme pour la SEP, les grilles de points échantillonnant les surfaces de moment dipolaire doivent être ajustées à une représentation analytique pour le calcul des intensités dipolaires électriques par calcul variationnel. Les repères utilisés pour le calcul des surfaces *ab initio* en général, et pour les SMD en particulier, sont des repères mobiles liés à la molécule. Cependant, pour la représentation des surfaces en coordonnées normales, il est nécessaire de faire tourner ce repère pour passer dans les axes du repère d'Eckart. Pour le moment dipolaire, cela signifie d'exprimer les composantes  $x, y, z$  dans les axes  $x', y', z'$  du repère d'Eckart. Bien que des relations analytiques existent pour le passage aux axes d'Eckart dans le cas de molécules triatomiques, aucune relation générale exacte n'existe pour les molécules possédant plus de trois atomes<sup>109</sup>. Dans ce cas, les relations d'Eckart pour les déplacements cartésiens  $\{\delta r_i\}$

$$\sum_i m_i \delta r_i = 0, \quad \sum_i (r_i^e \wedge \delta r_i) = 0, \quad (2.38)$$

sont résolues numériquement pour effectuer le changement de repère.

Les grilles de points *ab initio*, orientées selon les axes d'Eckart  $x', y', z'$ , ont ensuite été ajustées selon une procédure analogue à l'ajustement de la surface de potentiel. Chaque composante  $\mu_a$  a ainsi été développée en série de coordonnées normales sans dimension  $q_k$

$$\mu_a(q_1, q_2, \dots, q_{12}) = \sum_n K_n {}^\alpha B_n^p(q_k) \quad (2.39)$$

où  $k \in \{1, 2, \dots, 12\}$  et

$${}^\alpha B_n^p(q_k) = (q_{1A_g}^{p_1} q_{2A_g}^{p_2} q_{3A_g}^{p_3} q_{4A_u}^{p_4} q_{5B_{2g}}^{p_5} q_{6B_{2g}}^{p_6} q_{7B_{2u}}^{p_7} q_{8B_{3g}}^{p_8} q_{9B_{3u}}^{p_9} q_{10B_{3u}}^{p_{10}} q_{11B_{1u}}^{p_{11}} q_{12B_{1u}}^{p_{12}})^{\Gamma_\alpha} \quad (2.40)$$

avec  $\Gamma_\alpha \in B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}$  pour  $\alpha = z', y', x'$  (voir Table 2.2), et  $p = \sum_{m=1}^{12} p_m$ . À nouveau

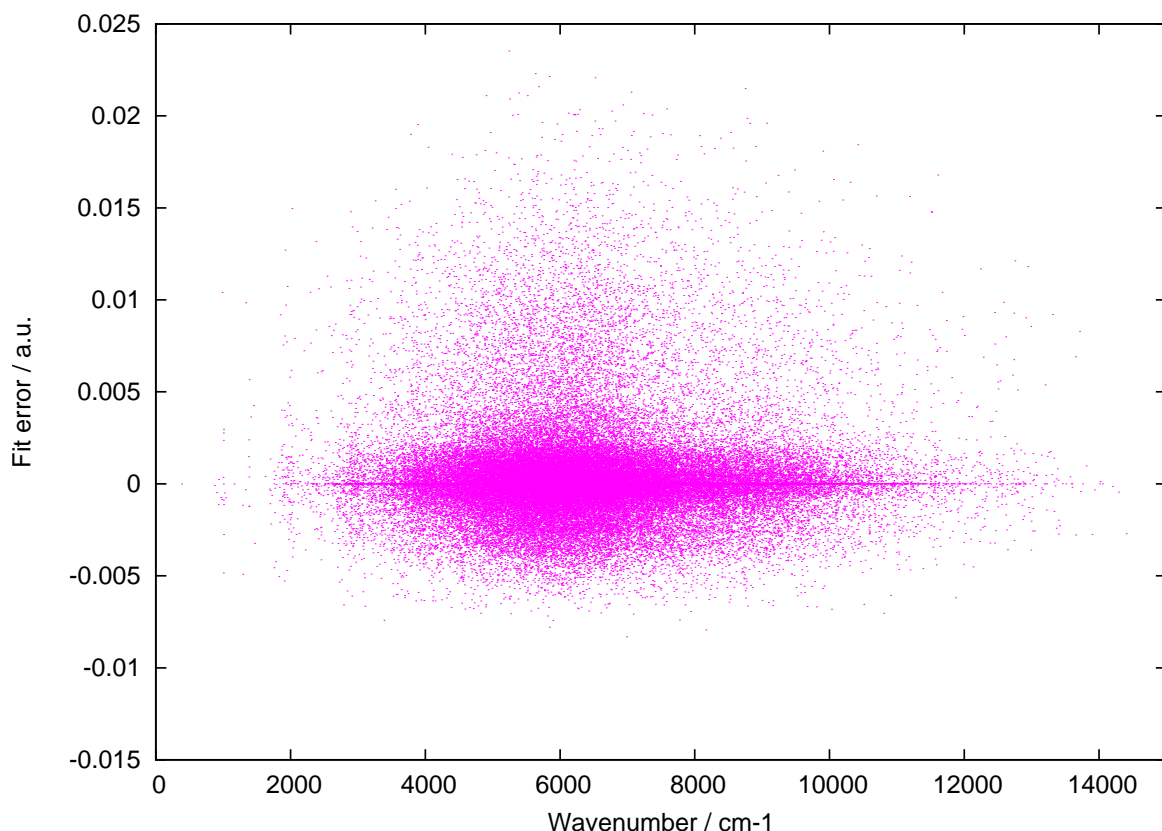


FIGURE 2.14 – Erreurs de l’ajustement de la composante  $z$  de la SMD de l’éthylène pour les 82 542 valeurs *ab initio* calculées au niveau de théorie CCSD(T)/VQZ. La grande majorité des erreurs se situent entre  $\pm 0.005$  debyes.

$n$  est un indice numérotant les différents termes  ${}^{\alpha}B_n^p(q_k)$ , et  $p_{max}$  la puissance maximale dans le développement tronqué (2.39) définit l’ordre de la SMD. Les coordonnées normales sont déterminées à partir de la SEP et de la géométrie d’équilibre (voir chapitre 3).

Chaque composante est, pour le moment, développée à l’ordre maximal  $p_{max} = 4$ , les coefficients  $K_n$  étant déterminés par la méthode des moindres carrés, pondérée par la fonction de poids (2.31). Nous prévoyons à l’avenir d’ajuster ces surfaces par un développement à l’ordre  $p_{max} = 6$ . L’ordre  $p_{max} = 4$  est cependant suffisant pour tester la qualité des surfaces et pour le calcul des intensités des bandes fondamentales et des premières harmoniques.

La procédure d’ajustement précédente est utilisée pour les deux surfaces calculées aux niveaux CCSD(T)/cc-pVQZ et CCSD(T)/cc-pVTZ-F12. Les statistiques de l’ajustement des points *ab initio* des deux SMD CCSD(T)/cc-pVQZ et CCSD(T)/cc-pVTZ-F12 à une surface analytique sont présentées dans la Table 2.9. Est également rapporté le nombre de paramètres du modèle analytique  $K_n$  ajustés pour chaque composante  $\alpha$  du moment dipolaire. À titre d’illustration, nous présentons dans la Figure 2.14 la distribution des écarts entre les valeurs du moment dipolaire sur la grille *ab initio* et celles calculées à partir de la représentation analytique pour la composante de symétrie  $B_{1u}$  ( $\mu_{z'}$ ) de la

TABLE 2.9 – Statistiques pour l’ajustement des points *ab initio* des deux SMD CCSD(T)/cc-pVQZ et CCSD(T)/cc-pVTZ-F12 à une représentation analytique. Le nombre de paramètres intervenant dans le développement de la surface analytique est indiqué pour chaque composante.

Composante (symétrie) <sup>a</sup>	rms <sup>b</sup> VQZ	rms <sup>b</sup> VTZ-F12	nb. param. <sup>c</sup>
$\mu_z(B_{1u})$	0.0001420	0.0001430	254
$\mu_y(B_{2u})$	0.0000910	0.0001320	254
$\mu_x(B_{3u})$	0.0000116	0.0000153	194

<sup>a</sup>Dans la représentation  $I^r$ , voir Table 2.2.

<sup>b</sup>Déviations (rms) entre les points *ab initio* et la représentation des SMD, en debyes.

<sup>c</sup>Nombre de paramètres du modèle analytique pour l’ajustement des surfaces.

SMD CCSD(T)/cc-pVQZ. La majorité des écarts ainsi rapportés se situent entre  $\pm 0.005$  debyes, mais certains écarts sont plus importants.

*Nous venons de présenter les différentes étapes pour la construction et l’ajustement des nouvelles surfaces *ab initio* de l’éthylène, par des méthodes de chimie quantique et des procédés d’ajustement avancés. Compte tenu du nombre important de degrés de liberté pour le mouvement nucléaire (12D), la détermination de telles surfaces est un problème difficile, et représente donc une avancée significative dans le domaine. Ces travaux permettront de mettre à la disposition de la communauté scientifique des surfaces *ab initio* précises pour la molécule d’éthylène. En ce qui nous concerne, elles serviront à calculer les spectres rovibrationnels de l’éthylène pour des applications diverses (bases de données, astrophysique, etc.). L’étape suivante consiste donc en la validation de ces surfaces par calcul variationnel des niveaux d’énergie (chapitre 4) et des intensités de raies (chapitre 5).*

## 2.6 Résumé du chapitre

### Les notions à retenir...

Une présentation générale de la molécule d'éthylène et de ses principales propriétés a été rapportée. Une étude visant à déterminer le caractère mono- ou multi-référence de ce système dans une gamme d'énergie limitée a également été présentée.

- L'état fondamental de la molécule est bien décrit par un seul déterminant HF jusqu'à  $20\,000\text{ cm}^{-1}$  du fond de la SEP.
- Une surface d'énergie potentielle et deux surfaces de moment dipolaire ont été calculées avec la méthode CCSD(T).
- La géométrie d'équilibre de la molécule a été déterminée empiriquement avec notre approche pour l'optimisation des paramètres d'équilibre.

### Les références en lien avec ce chapitre...

Voici une liste non exhaustive des principaux articles ou ouvrages auxquels ce chapitre fait référence.

J.M. MARTIN, T.J. LEE, P.R. TAYLOR, J-P. FRANÇOIS. *The anharmonic force field of ethylene,  $C_2H_4$ , by means of accurate ab initio calculations.*, J. Chem. Phys., **103**, 2589 (1995).

F. PAWLOWSKI, P. JØRGENSEN, J. OLSEN, F. HEGELUND, T. HELGAKER, J. GAUSS, K.L. BAK. *Molecular equilibrium from experimental rotational constants and calculated vibration-rotation interaction constants*, J. Chem. Phys., **116**, 6482 (2002).

T. DELAHAYE, A.V. NIKITIN, M. REY, P.G. SZALAY ET V.G. TYUTEREV. *A new accurate ground-state potential energy surface of ethylene and predictions for rotational and vibrational energy levels*, J. Chem. Phys., **141**, 104301 (2014).

T. DELAHAYE, A.V. NIKITIN, M. REY, ET V.G. TYUTEREV. *New dipole moment of ethylene*, en préparation (2014).



# Méthode de Roothaan pour le calcul de l'énergie HF

*Nous rassemblons ici les principales notions pour le calcul des énergies électroniques au niveau Hartree-Fock. Quelques rappels ont été effectués dans le chapitre 1, nous les complétons ici par un développement complet des équations de Hartree-Fock et de Roothaan.*

## A.1 Équations de Hartree-Fock

Comme nous avons pu le voir, l'opérateur de Fock pour l'électron  $j$  peut s'écrire sous la forme :

$$\mathcal{F}(j) = h^c(j) + V^{HF}(j) = h^c(j) + e^2 \sum_{i=1}^n \mathcal{J}_i(j) - \mathcal{K}_i(j) \quad (\text{A.1})$$

où le terme  $h^c$ , appelé Hamiltonien de cœur, est défini par

$$h^c(j) = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_j - \sum_{\alpha=1}^N \frac{eZ_{\alpha}}{r_{j\alpha}}. \quad (\text{A.2})$$

$\mathcal{J}_i(1)$  est l'opérateur coulombien défini par

$$\mathcal{J}_i(1) = \iiint_{(2)} \phi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_2 \quad (\text{A.3})$$

et  $\mathcal{K}_i(1)$  est l'opérateur d'échange, défini par son action sur la spin-orbitale  $\phi_j(1)$

$$\mathcal{K}_i(1)\phi_j(1) = \phi_i(1) \iiint_{(2)} \phi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2. \quad (\text{A.4})$$

Par définition, cet opérateur  $\mathcal{J}_i(1)$  est un opérateur non local, puisqu'il dépend de la valeur de  $\phi_i(1)$  dans tout l'espace. On remarque cependant que, malgré l'introduction d'un

terme non local, la représentation mono-électronique, pour laquelle chaque électron occupe une spin-orbitale bien définie, reste toujours valable. Les équations dites de Hartree-Fock prennent alors la forme :

$$\mathcal{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i. \quad (\text{A.5})$$

Il est facile de démontrer que le déterminant de Slater construit à partir des fonctions propres<sup>a</sup> de l'opérateur de Fock minimise l'énergie totale. On a dès lors (en unités atomiques) :

$$\varepsilon_i = h_{ii}^c + V^{HF} = h_{ii}^c + \sum_{j=i}^n (\mathbb{J}_{ij} - \mathbb{K}_{ij}) \quad (\text{A.6})$$

où l'on introduit l'élément de matrice de l'Hamiltonien de cœur et les intégrales de Coulomb  $\mathbb{J}_{ij}$  et  $\mathbb{K}_{ij}$  tels que

$$h_{ii}^c = \iiint_{(1)} \phi_i^*(1) h^c(1) \phi_i(1) d\tau_1 = \langle \phi_i | h^c | \phi_i \rangle \quad (\text{A.7})$$

$$\mathbb{J}_{ij} = \iiint \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 = \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle = \langle ij | ij \rangle \quad (\text{A.8})$$

$$\mathbb{K}_{ij} = \iiint \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 = \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_j \phi_i \right\rangle = \langle ij | ji \rangle \quad (\text{A.9})$$

On remarque au passage que  $\mathbb{J}_{ij}$  peut s'écrire

$$\mathbb{J}_{ij} = \iiint \phi_i^*(1) \phi_i(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) \phi_j^*(2) d\tau_1 d\tau_2 = \iiint \rho_i(1) \frac{1}{r_{12}} \rho_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{A.10})$$

qui correspond bien à la répulsion coulombienne entre la densité de charge de l'électron 1 dans la spin-orbitale  $\phi_i$  et celle de l'électron 2 dans  $\phi_j$ .

L'énergie totale Hartree-Fock vaut alors :

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^n h_{ii}^c + \sum_{i<j}^n (\mathbb{J}_{ij} - \mathbb{K}_{ij}) \quad (\text{A.11})$$

Elle n'est pas simplement égale à la somme des  $\varepsilon_i$ , car on compterait alors en double les interactions coulombiennes et d'échange d'un électron  $i$  avec un autre électron  $j$ . On retranche donc cette contribution de sorte que l'énergie Hartree-Fock puisse s'écrire finalement comme

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=i}^n (\mathbb{J}_{ij} - \mathbb{K}_{ij}) = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=i}^n (\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle) \quad (\text{A.12})$$

Il ne faut cependant pas omettre d'ajouter le terme de répulsion internucléaire  $\mathcal{V}_{n-n}$ ,

a. Puisque l'Hamiltonien de Hartree-Fock commute avec les opérateurs du groupe de symétrie de la molécule, ces fonctions propres constituent des bases de représentations irréductibles de ce groupe de symétrie et sont appelées *spin-orbitales canoniques*.



qui est un paramètre constant dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, afin d'obtenir l'énergie électronique totale de la molécule considérée.

*Remarque : La « self-interaction » coulombienne entre un électron et lui-même est exactement compensée par le terme d'échange dans l'approximation de Hartree-Fock :*

$$\mathbb{J}_{ii} = \iiint \phi_i^*(1)\phi_i^*(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_i(1)\phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 = \left\langle \phi_i\phi_i \left| \frac{1}{r_{ii}} \right| \phi_i\phi_i \right\rangle = \langle ii|ii \rangle = \mathbb{K}_{ii} \quad (\text{A.13})$$

## A.2 Équations de Roothaan

Roothaan a montré en 1951 qu'un développement LCAO des orbitales moléculaires permettait de mettre les équations de Hartree-Fock (1.28) sous la forme d'équations linéaires couplées. En effet, remplaçons  $\phi_i$  par son développement LCAO (1.30) dans les équations (1.28) :

$$\mathcal{F}|\phi_i\rangle = \mathcal{F} \sum_{m=1}^M c_{im}|\varphi_m\rangle = \varepsilon_i \sum_{m=1}^M c_{im}|\varphi_m\rangle \text{ avec } i = 1, 2, \dots, n. \quad (\text{A.14})$$

En multipliant par  $\langle\varphi_p|$  et après intégration sur les coordonnées électroniques, on obtient les *équations de Roothaan*<sup>16</sup> :

$$\sum_{m=1}^M c_{im} \langle\varphi_p|\mathcal{F}|\varphi_m\rangle = \varepsilon_i \sum_{m=1}^M c_{im} \langle\varphi_p|\varphi_m\rangle = \varepsilon_i \sum_{m=1}^M c_{im} S_{pm}. \quad (\text{A.15})$$

Ces équations peuvent être réécrites sous une forme matricielle

$$\mathbb{FC} = \mathbb{SCE} \quad (\text{A.16})$$

où  $\mathbb{C}$  est la matrice des coefficients  $c_{im}$ ,  $\mathbb{S}$  est la matrice de recouvrement des OA (non nulles puisque les OA ne sont pas orthogonales) et  $\mathbb{E}$  la matrice diagonale des  $\varepsilon_i$ . Les éléments de matrice de l'opérateur  $\mathcal{F}$  dans la base d'OA s'expriment par :

$$\mathcal{F}_{pq} = \langle\varphi_p|\mathcal{F}|\varphi_q\rangle = H_{pq}^c + \sum_{r=1}^M \sum_{s=1}^M \rho_{rs} (\langle pq|rs\rangle - \langle ps|rq\rangle) = H_{pq}^c + \sum_{r=1}^M \sum_{s=1}^M \rho_{rs} \langle pq||rs\rangle \quad (\text{A.17})$$

avec

$$\begin{aligned} \rho_{rs} &= \sum_{a=1}^n c_{ra}c_{sa}^* && \text{élément de la matrice densité,} \\ H_{pq}^c &= \langle\varphi_p|h^c|\varphi_q\rangle && \text{intégrales mono-électroniques (Hamiltonien de cœur),} \\ \langle pq||rs\rangle &= \left\langle \varphi_p\varphi_q \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_r\varphi_s \right\rangle && \text{intégrales bi-électroniques.} \end{aligned}$$

Les deux dernières intégrales (à un et deux électrons) sont des éléments fixes, évalués une fois la base choisie, au début du calcul. Dans un calcul pratique, on cherche donc uniquement à optimiser, par la méthode variationnelle, les  $c_{im}$ , de manière à minimiser l'énergie totale. Cette minimisation se fait avec la contrainte que, contrairement aux OA, les OM doivent être orthonormées :

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \sum_{r=1}^M \sum_{s=1}^M c_{ri} c_{sj}^* S_{rs} = \delta_{ij}. \quad (\text{A.18})$$

## Deuxième partie

... au calcul du spectre infrarouge de  
l'éthylène ...



# Équation nucléaire dans le formalisme des modes normaux

*Points essentiels :*

- *Hamiltonien de vibration-rotation en coordonnées normales*
- *Méthode variationnelle*
- *Techniques de « troncation-réduction » de l'Hamiltonien et des bases rovibrationnelles*

## Sommaire

---

<b>3.1 Équation de Schrödinger pour les noyaux : état de l'art . . .</b>	<b>118</b>
3.1.1 Opérateurs d'énergie cinétique . . . . .	118
3.1.2 Méthodes pour la résolution de l'ENS . . . . .	121
<b>3.2 Hamiltonien nucléaire . . . . .</b>	<b>123</b>
3.2.1 Conditions d'Eckart . . . . .	123
3.2.2 Hamiltonien quantique de vibration-rotation . . . . .	124
3.2.3 Construction de l'Hamiltonien en modes normaux . . . . .	126
3.2.4 Développement polynomial de l'Hamiltonien . . . . .	134
3.2.5 Troncation-réduction pour le développement de l'Hamiltonien WE138	
<b>3.3 Résolution de l'équation nucléaire par la méthode variationnelle . . . . .</b>	<b>143</b>
3.3.1 Méthode de Ritz . . . . .	143
3.3.2 Fonctions primitives de modèles exactement solubles . . . . .	145
3.3.3 Calcul des niveaux rovibrationnels avec NMVar . . . . .	151
<b>3.4 Résumé du chapitre . . . . .</b>	<b>156</b>

---

## 3.1 Équation de Schrödinger pour les noyaux : état de l'art

Comme évoqué au chapitre 1, l'Hamiltonien total d'un système moléculaire quelconque,  $\mathcal{H}$ , peut être exprimé sous la forme :

$$\mathcal{H} = \mathcal{T}_n(\vec{R}_\alpha) + \mathcal{H}^e(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i).$$

où l'on définit l'Hamiltonien électronique  $\mathcal{H}^e(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i)$  comme

$$\mathcal{H}^e(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i) = \mathcal{T}_e(\vec{r}_i) + \mathcal{V}_{n-n}(\vec{R}_\alpha) + \mathcal{V}_{n-e}(\vec{R}_\alpha, r_i) + \mathcal{V}_{e-e}(\vec{r}_i),$$

dont les valeurs propres et fonctions propres sont solutions de l'équation stationnaire électronique de Schrödinger

$$\mathcal{H}^e(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i) \Psi_k(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i) = \mathcal{E}_k^e(\vec{R}_\alpha) \Psi_k(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i),$$

avec  $\mathcal{E}_k^e$  les énergies électroniques qui dépendent paramétriquement de  $\vec{R}_\alpha$ . La détermination de ces énergies électroniques sur une grille de configurations nucléaires  $\vec{R}_\alpha$  amène à la construction de la surface d'énergie potentielle, telle que décrite aux chapitres 1 et 2, et notée  $\mathcal{V}(R_\alpha)$ . Finalement, l'étude des mouvements de vibration-rotation d'une molécule revient à la résolution de l'équation nucléaire de Schrödinger (ENS) indépendante du temps, définie, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, comme

$$\left[ \mathcal{T}_n(\vec{R}_\alpha) + \mathcal{V}(R_\alpha) \right] \chi_k(\vec{R}_\alpha) = \mathcal{E}_{vr}(\vec{R}_\alpha) \chi_k(\vec{R}_\alpha). \quad (3.1)$$

Deux problématiques se posent alors :

- (i) l'expression de l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire  $\mathcal{T}_n$ ,
- (ii) la méthode de résolution de l'équation nucléaire, soluble de manière exacte seulement pour un nombre limité de cas particuliers (molécule  $\text{H}_2^+$ , etc.).

### 3.1.1 Opérateurs d'énergie cinétique

Les différentes approches pour la construction de l'Hamiltonien moléculaire quantique, et en particulier de l'opérateur d'énergie cinétique quantique (OEC), ont pour point commun le raisonnement selon lequel il est avantageux de considérer les mouvements de vibration-rotation d'un système moléculaire en utilisant un jeu de coordonnées plus ou moins adapté aux différents types de mouvements nucléaires<sup>110-113</sup>. L'idéal serait ainsi d'obtenir des fonctions de base initiales minimisant les couplages entre ces différents mouvements. Compte tenu de la variété de ces mouvements, il est bien entendu impossible de définir un jeu unique de coordonnées applicable à tout système. Il est donc indispensable

d'effectuer ce choix de coordonnées en fonction de la symétrie du système et du type de dynamique considéré<sup>114–116</sup>.

Les systèmes de coordonnées et leurs transformations pour la description des systèmes moléculaires ont été présentés de façon formelle par Sutcliffe<sup>117,118</sup>, et nous n'aborderons ici que certains aspects. Comme on le verra par la suite, la première étape consiste à séparer le mouvement de translation générale du centre de masse de la molécule, par une transformation linéaire des coordonnées cartésiennes. Puis, un repère attaché à la molécule est introduit<sup>114,119</sup> (orienté par rapport au repère fixe du laboratoire grâce aux trois angles d'Euler), et un jeu de  $3N - 6$  (pour les molécules non linéaires) coordonnées dites *internes* est défini pour décrire les mouvements internes des noyaux. Cette transformation des coordonnées peut être obtenue soit en appliquant la règle de dérivation en chaîne<sup>94</sup> (*chain rule*), soit comme suggéré par Podolsky<sup>120</sup>, en écrivant la partie cinétique dans des coordonnées généralisées  $q_i$  comme

$$2\mathcal{T}_n = \tilde{g}^{\frac{1}{4}} \sum_{i,j} \mathbf{p}_i \tilde{g}^{-\frac{1}{2}} g^{ij} \mathbf{p}_j \tilde{g}^{\frac{1}{4}}, \quad (3.2)$$

où  $\mathbf{p}_i$  peut être interprété comme  $\mathbf{p}_i = -i\hbar\partial/\partial q_i$ , où  $q_i$  ( $i = 1, \dots, 3N - 6$ )  $\equiv q_{vib}$  et  $q_i$  ( $i = 3N - 5, \dots, 3N - 3$ )  $\equiv q_{rot}$  sont les  $3N - 3$  coordonnées utilisées pour décrire le système.  $\tilde{g}$  est le déterminant de la matrice  $g^{ij}$  (tenseur métrique contravariant) :

$$g^{ij} = (\mathbf{g}^{-1})_{ij} \quad (3.3)$$

où les éléments de  $\mathbf{g}$  (tenseur métrique covariant) sont définis comme

$$g_{ij} = \sum_k^N M_k \frac{\partial \mathbf{X}_k}{\partial q_i} \frac{\partial \mathbf{X}_k}{\partial q_j}, \quad i, j = 1, 2, \dots, 3N - 3, \quad (3.4)$$

$\mathbf{X}_k$  donnant le vecteur position du noyau  $k$  dans le repère fixe de référence.

Selon le choix du repère lié à la molécule et la définition des coordonnées internes, l'Hamiltonien quantique du système peut alors être écrit explicitement. Il existe bien entendu un grand nombre de choix possibles concernant les coordonnées des  $N$  noyaux (valences<sup>121</sup>, Jacobi<sup>112</sup>, Radau<sup>113</sup>, etc.), et les Hamiltoniens résultants prennent de nombreuses formes différentes<sup>110,122,123</sup>. Un des choix les plus utilisés en spectroscopie est celui du repère d'Eckart<sup>114</sup> lié à la molécule, associé naturellement aux coordonnées normales<sup>121,124</sup>. Dans cette configuration, l'Hamiltonien obtenu a été écrit sous sa forme la plus compacte par Watson<sup>125,126</sup>, et sera appelé dans ce qui suit Hamiltonien de Watson-Eckart (WE). D'autres formes existent, et nous allons présenter brièvement les plus utilisées.

### OEC appliqué aux modes normaux

C'est ce modèle qui sera utilisé dans l'ensemble du travail décrit dans ce manuscrit. Nous présenterons donc par la suite sa construction détaillée. On verra ainsi que la forme

la plus compacte de l'OEC WE s'écrit, pour une molécule non linéaire,

$$2\mathcal{T}_n = \sum_k \omega_k p_k^2 + \sum_{\alpha\beta} (\mathcal{J}_\alpha - \pi_\alpha) \mu_{\alpha\beta} (\mathcal{J}_\beta - \pi_\beta) - \frac{1}{4} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha},$$

où  $q$  sont les  $3N - 6$  coordonnées normales (sans dimension) de vibration et  $J_\alpha$  les composantes du moment angulaire rotationnel dans le repère lié à la molécule. Son implémentation est relativement simple, et donc très utilisée dans la littérature, d'autant plus que cette forme est valable quel que soit le nombre d'atomes de la molécule. De plus, ses éléments matriciels ont l'avantage d'être faciles à calculer analytiquement dans la base de l'oscillateur harmonique<sup>127</sup>, si un développement polynomial pour  $\mu_{\alpha\beta}$  et le potentiel est utilisé. Les approches basées sur l'Hamiltonien de Watson-Eckart possèdent cependant des limitations bien connues. La nature rectiligne des coordonnées normales  $q$  n'est pas adaptée au traitement de certaines vibrations, par exemple les mouvements de pliage très excités (mouvements de grande amplitude). De plus, comme les conditions d'Eckart sont basées sur l'existence d'un seul minimum d'énergie bien défini dans la SEP, il est difficile d'appliquer cette méthode pour la description de molécules qui présentent plusieurs minima accessibles.

### OEC en coordonnées curvilignes

Une autre approche traditionnelle pour traiter les mouvements nucléaires est basée sur l'expression de l'Hamiltonien du système dans un jeu de coordonnées dites *curvilignes* (orthogonales (Jacobi<sup>112</sup>, Radau<sup>113</sup>...), valences<sup>127</sup>, "angles-liaisons" hypersphériques<sup>128</sup>, etc.). L'avantage d'une telle méthode réside dans le fait que, si l'on est capable d'écrire l'Hamiltonien exact du système dans ces coordonnées, il serait en principe possible de calculer l'ensemble du spectre de la molécule. Un autre avantage est que l'on peut choisir le jeu de coordonnées le mieux adapté au type de système considéré, et qui permet donc une description optimale de la molécule. Cela pose cependant le problème de la généralisation de l'expression de l'opérateur cinétique, et de la difficulté d'établir une approche valable pour tout type de molécules. En particulier, les expressions de l'OEC deviennent extrêmement lourdes quand le nombre d'atomes augmente, contrairement à la forme WE. Pour cette raison, les Hamiltoniens exprimés en coordonnées curvilignes sont souvent appelés Hamiltoniens « sur mesure » (*Tailor-made*), dans le sens où leur expression est spécifique à un type de système donné. De plus, l'utilisation des coordonnées curvilignes aboutit souvent à des expressions très complexes des opérateurs d'énergie cinétique. Un des exemples les plus simples est l'Hamiltonien de Sutcliffe-Tennyson pour les molécules triatomiques<sup>110</sup>, dans les coordonnées orthogonales de Jacobi, défini comme

$$\mathcal{H}_{vr} = -\frac{1}{2\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial R_1^2} - \frac{1}{2\mu_2} \frac{\partial^2}{\partial R_2^2} - \left( \frac{1}{2\mu_1 R_1^2} + \frac{1}{2\mu_1 R_1^2} \right) \left( \frac{\partial}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{j_z^2}{\sin^2 \theta} \right) + \frac{1}{2\mu_1 R_1^2} \left( \mathbf{J}^2 - 2J_z j_z - J_+ j_- - J_- j_+ \right) + \mathcal{V}(R_1, R_2, \theta),$$



où  $\mu_1, \mu_2$  sont des masses réduites,  $R_1, R_2$  deux coordonnées de Jacobi,  $\theta$  l'angle entre ces coordonnées, et  $\mathbf{J}, \mathbf{j}$  se réfèrent à des moments angulaires. Dans le cas des molécules polyatomiques, les OEC exactes ont été étudiés dans de nombreux travaux<sup>129–133</sup> (la liste n'est pas exhaustive).

### OEC général numérique

La troisième approche pour la définition de l'Hamiltonien rovibrationnel consiste à calculer numériquement l'opérateur d'énergie cinétique<sup>66,134–136</sup>, comme dans le code *Tnum* par exemple<sup>129</sup>. Cette approche contourne une partie des inconvénients de l'approche précédente puisqu'elle est générale, emploie des coordonnées internes curvilignes arbitraires et ne nécessite pas la construction analytique complexe de l'Hamiltonien. De plus, contrairement à la première approche, elle permet un choix optimal des coordonnées et du système d'axes pour le système considéré. Avec l'augmentation de la puissance des moyens de calcul, cette approche est particulièrement populaire depuis plusieurs années. La plupart du temps, c'est la forme de Podolsky<sup>120</sup> de l'Hamiltonien qui est considérée.

### 3.1.2 Méthodes pour la résolution de l'ENS

Historiquement, comme abordé au chapitre 2, les calculs de spectres vibrationnels et rovibrationnels ont été obtenus par le biais de modèles effectifs empiriques, nécessitant l'ajustement des paramètres de l'Hamiltonien nucléaire à partir de spectres observés. Ce n'est que récemment que, grâce à l'augmentation importante des moyens de calcul informatiques, deux approches, différentes et complémentaires, basées sur la prédiction de spectres à partir de surfaces de potentiel *ab initio* de haute qualité, ont permis la résolution de l'ENS de façon non empirique.

– La première méthode est celle basée sur le principe variationnel, pour laquelle le calcul des niveaux d'énergie revient à un problème aux valeurs propres si une base de fonctions primitives orthonormée est utilisée pour représenter la fonction d'onde totale du système. Un aspect absolument essentiel de tout calcul variationnel est donc la notion de *convergence* des niveaux calculés par rapport au nombre de fonctions primitives considérées. Dans les cas multidimensionnels, les fonctions de base sont généralement construites comme produit de fonctions unidimensionnelles. Ces fonctions 1D primitives sont alors, le plus souvent, choisies comme étant les fonctions propres de problèmes exactement solubles, tels que l'oscillateur harmonique<sup>127</sup> ou le potentiel de Morse<sup>137</sup>. La manière la plus simple de construire la base multidimensionnelle est l'utilisation du produit direct de fonctions 1D, on parle alors de base "produit-direct". Ces bases ont été largement employées dans le calcul des mouvements nucléaires, car leur utilisation aboutit à une représentation matricielle de l'Hamiltonien où les éléments matriciels peuvent être calculés simplement, par des expressions analytiques ou en utilisant des routines d'intégration

numérique standards<sup>138,139</sup> (quadrature, etc.).

Il est également possible de construire des bases “produit non-direct” de différentes manières : (i) en tronquant une base “produit-direct”<sup>62</sup>, (ii) en introduisant des couplages entre les fonctions<sup>67</sup>, ou (iii) en utilisant des fonctions de base multidimensionnelles qui ne sont pas des produits. Alors que l’approche (iii) est rarement employée, les méthodes (i) et (ii) le sont couramment. L’approche (i) est ainsi la plus simple manière de réduire la taille de la base en mettant de côté les fonctions de base qui devraient avoir les plus faibles coefficients dans la fonction d’onde. Même si une base “produit non-direct” fournit une représentation plus compacte de la fonction d’onde, dans la plupart des applications le calcul avec une base “produit-direct” peut être plus efficace en raison de sa simplicité.

Une fois les fonctions de base construites se pose la question de la représentation matricielle de l’Hamiltonien. À nouveau plusieurs approches ont été développées pour les calculs variationnels de mouvements nucléaires : la représentation en base variationnelle<sup>140</sup> (*VBR*), la représentation en base finie<sup>140</sup> (*FBR*) et plusieurs représentations basées sur une grille. Ces dernières ont presque révolutionné les calculs variationnels pour le mouvement nucléaire, et de nombreux algorithmes optimisés ont vu le jour ces dernières décennies<sup>65,73,141–144</sup>. L’une des approches les plus populaires est la méthode *DVR*<sup>141,144</sup> (*Discrete Variable Representation*), pour laquelle un ensemble de fonctions de base et une grille de points sont définis. Les opérateurs de quantités physiques peuvent alors être représentés par des matrices dont les indices réfèrent soit à la grille de points (*DVR*), soit aux fonctions de base spectrales (*FBR*). Ces approches ne sont cependant pas, au sens strict, variationnelles, car les énergies calculées ne sont pas bornées (loi asymptotique). Le principal avantage des représentations numériques (grille) réside dans leur extrême souplesse, qui permet de considérer n’importe quelle base arbitraire, même complexe et impossible à utiliser dans les approches analytiques. En contrepartie, les méthodes analytiques sont relativement plus simple à aborder et à implémenter, rapides, et permettent de calculer les éléments matriciels de manière exacte, c.-à-d. sans perte de précision.

La plupart des applications impliquent de très grosses matrices hamiltoniennes, pour lesquelles un nombre important de valeurs propres et vecteurs propres doit être calculé. Une des possibilités est de réduire la taille de cette matrice en contractant la base de fonctions primitives, permettant la résolution du problème aux valeurs propres par des techniques standards. Une autre possibilité est d’utiliser des méthodes itératives, comme la technique de Lanczos<sup>145</sup> pour les matrices creuses.

– La seconde méthode effectue une synthèse, un pont, entre l’approche des modèles effectifs empiriques et le calcul de spectres *ab initio* par calcul variationnel à partir de SEP. Elle est basée sur la construction de modèles effectifs *ab initio* (par opposition aux modèles effectifs empiriques) à partir d’un développement perturbatif<sup>146</sup> de l’Hamiltonien de Watson-Eckart (transformations de contact<sup>68</sup>, théorie de la perturbation de Rayleigh-

Schrödinger<sup>147</sup>...). L'idée générale consiste à séparer à la fois les degrés de liberté électroniques et nucléaires, et au sein des degrés de liberté nucléaires, à séparer les degrés de liberté vibrationnels et rotationnels. Les niveaux d'énergie rotationnels sont alors obtenus en résolvant le problème aux valeurs propres de cet Hamiltonien dit *effectif*, pour une polyade des états vibrationnels fortement couplés. Une étude plus précise et complète de ce type d'approche sera présentée au chapitre 6. La suite de ce chapitre se concentre donc sur la méthode de résolution de l'ENS par calcul variationnel.

Comme on le verra par la suite, l'approche variationnelle implémentée au sein de notre code TENSOR repose sur un ensemble de techniques de réduction-troncation<sup>148,149</sup> permettant de limiter à la fois la taille de l'opérateur Hamiltonien (NMMod) et des bases variationnelles (NMVar), ainsi que sur une prise en compte totale de la symétrie du système. Cette dernière caractéristique nous permet de construire la matrice hamiltonienne par blocs de plus petite taille, et donc de diagonaliser cette matrice à l'aide de routines standards (LAPACK/BLAS). L'Hamiltonien utilisé est l'Hamiltonien de WE dans l'approximation des faibles amplitudes, et les éléments matriciels sont calculés analytiquement. La suite de ce chapitre présente la construction de l'Hamiltonien de WE, telle qu'implémentée au sein de notre code NMMod, et l'approche variationnelle considérée dans NMVar.

## 3.2 Hamiltonien nucléaire

Ainsi que nous l'avons constaté, le choix de l'expression de l'opérateur d'énergie cinétique  $\mathcal{T}_n$  conditionne en partie la méthode de résolution de l'équation nucléaire. Dans l'approximation des mouvements de faible amplitude, l'Hamiltonien de Watson-Eckart est particulièrement adapté, et a fait l'objet de nombreux travaux pour sa relative simplicité<sup>73,150,151</sup>. Nous rapportons dans l'annexe B l'une des deux approches possibles permettant d'établir son expression, à partir des formes classiques du Lagrangien et de l'Hamiltonien moléculaires. Nous nous contenterons donc dans cette section de rappeler l'expression générale de l'Hamiltonien quantique et la forme compacte exprimée par Watson, sans détailler son origine.

### 3.2.1 Conditions d'Eckart

Comme on l'a vu au chapitre 2, les conditions d'Eckart sont importantes, car elles permettent de séparer les mouvements de translation, de vibration et de rotation. Une molécule à  $N$  atomes possède  $3N$  degrés de liberté pour le mouvement nucléaire indépendants. Intuitivement, il paraît judicieux de traiter le mouvement de translation de cette molécule par les coordonnées de son centre de masse, le mouvement de rotation par des coordonnées angulaires (angles d'Euler  $(\theta, \phi, \chi)$ ), et la vibration en fonction de  $3N - 6$  coordonnées internes. Afin de définir mathématiquement les translations et

rotations, nous devons introduire six équations de contrainte, connues sous le nom de conditions d'Eckart<sup>114</sup> :

$$\sum_i^N M_i \vec{r}_i = \vec{0}, \quad \text{Translation} \quad (3.5)$$

$$\sum_i^N M_i (\vec{r}_i^e \wedge \vec{r}_i) = \vec{0} \quad \text{Rotation.} \quad (3.6)$$

La première relation astreint l'origine du repère d'Eckart à être confondue avec le centre de masse de la molécule à chaque instant. Le système d'axes  $\{x', y', z'\}$  associé au repère d'Eckart tourne avec la molécule. Dans ce référentiel lié à la molécule, la position d'un noyau  $i$  est donnée par le vecteur  $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ . La position d'équilibre de chaque noyau est donnée par le vecteur  $\vec{r}_i^e = (x_i^e, y_i^e, z_i^e)$ , de sorte que la position instantanée de tout noyau est définie à partir d'un vecteur déplacement  $\Delta\vec{r}_i = (\Delta x_i, \Delta y_i, \Delta z_i)$  par rapport à cette position d'équilibre :

$$\vec{r}_i = \vec{r}_i^e + \Delta\vec{r}_i. \quad (3.7)$$

Pour la seconde relation, introduisons le moment angulaire vibrationnel  $\vec{\pi}$  comme :

$$\vec{\pi} = \sum_i^N M_i \vec{r}_i \wedge \frac{d\vec{r}_i}{dt}. \quad (3.8)$$

La condition (3.6) revient alors à minimiser  $\vec{\pi}$  autour de l'équilibre. Cette contrainte permet en particulier de minimiser les interactions rovibrationnelles, qui rendent impossible la séparation exacte des variables rotationnelles et vibrationnelles (interactions de Coriolis).

## 3.2.2 Hamiltonien quantique de vibration-rotation

### 3.2.2.1 Hamiltonien de Darling-Dennison

D'une manière générale, l'énergie cinétique classique peut s'écrire sous la forme

$$2T = \sum_{i,j} g_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j = \sum_{i,j} g^{ij} p_i p_j, \quad (3.9)$$

où les  $q$  sont les coordonnées généralisées,  $g_{ij}$  des coefficients fonction de ces coordonnées,  $p_i$  le moment conjugué à la coordonnée  $q_i$  et  $g^{ij}$  les éléments de la matrice inverse de la matrice formée par les coefficients  $g_{ij}$ . On a vu en début de chapitre (équation 3.2) que Podolsky<sup>120</sup> a établi la forme quantique correcte de l'opérateur énergie cinétique  $\mathcal{T}$  comme :

$$2\mathcal{T} = g^{\frac{1}{4}} \sum_{i,j} \mathbf{p}_i g^{-\frac{1}{2}} g^{ij} \mathbf{p}_j g^{\frac{1}{4}},$$

où  $\mathbf{p}_i$  est à présent défini selon  $\mathbf{p}_i = -i\hbar\partial/\partial q_i$  (pour des coordonnées rectilignes) et  $g$  le déterminant de la matrice  $g^{ij}$ .

On ne peut cependant pas utiliser directement la forme (B.22) de l'énergie cinétique classique pour obtenir l'opérateur d'énergie cinétique quantique  $\mathcal{T}$ . En effet, les composantes  $J_\alpha$  du moment angulaire total ne sont pas conjuguées avec les coordonnées rotationnelles introduites comme les angles d'Euler  $\theta, \phi, \chi$ , mais des combinaisons linéaires des moments conjugués correspondants  $p_\theta, p_\phi, p_\chi$  :

$$J_\alpha = \left( \frac{\partial \dot{\theta}}{\partial \omega_\alpha} \right) p_\theta + \left( \frac{\partial \dot{\phi}}{\partial \omega_\alpha} \right) p_\phi + \left( \frac{\partial \dot{\chi}}{\partial \omega_\alpha} \right) p_\chi, \quad (3.10)$$

où

$$p_\theta = \frac{\partial T}{\partial \dot{\theta}} \quad p_\phi = \frac{\partial T}{\partial \dot{\phi}} \quad p_\chi = \frac{\partial T}{\partial \dot{\chi}}. \quad (3.11)$$

Darling et Dennison<sup>152</sup> ont alors introduit une forme quantique et hermitienne de l'énergie cinétique (B.22) à partir de l'équation (3.2), qui s'exprime, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, comme

$$2\mathcal{T}_{vr} = \mu^{\frac{1}{4}} \sum_{\alpha, \beta} (\mathcal{J}_\alpha - \pi_\alpha) \mu_{\alpha\beta} \mu^{-\frac{1}{2}} (\mathcal{J}_\beta - \pi_\beta) \mu^{\frac{1}{4}} + \mu^{\frac{1}{4}} \sum_k \mathcal{P}_k \mu^{-\frac{1}{2}} \mathcal{P}_k \mu^{\frac{1}{4}}, \quad (3.12)$$

où les opérateurs quantiques  $\mathcal{J}_\alpha, \pi_\alpha, \mathcal{P}_k$  sont définis (à partir des coordonnées normales  $Q_k$ ) par

$$\pi_\alpha = -i\hbar \sum_{k,l} \zeta_{kl}^\alpha Q_k \frac{\partial}{\partial Q_l} \quad \text{moment cinétique vibrationnel} \quad (3.13)$$

$$\mathcal{P}_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k} \quad \text{moment conjugué de } Q_k \quad (3.14)$$

$$\mu = |\mu_{\alpha\beta}| \quad \text{déterminant du tenseur inverse d'inertie } I' \quad (3.15)$$

et  $\mathcal{J}_\alpha$  est une combinaison linéaire des opérateurs  $\mathcal{P}_\theta, \mathcal{P}_\phi, \mathcal{P}_\chi$ , tels que

$$\mathcal{P}_\theta = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta} \quad \mathcal{P}_\phi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad \mathcal{P}_\chi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \chi}. \quad (3.16)$$

L'Hamiltonien de vibration-rotation est finalement obtenu en ajoutant le terme de potentiel, écrit en coordonnées normales,  $\mathcal{V}(Q)$  :

$$\mathcal{H}_{vr}(P, Q, J) = \mathcal{T}_{vr}(P, Q, J) + \mathcal{V}(Q). \quad (3.17)$$

### 3.2.2.2 Hamiltonien de Watson-Eckart

En 1968, Watson a montré, à l'aide des propriétés de commutation des opérateurs quantiques et de diverses transformations algébriques<sup>125,126</sup>, que l'Hamiltonien nucléaire rovibrationnel de Darling-Dennison pouvait s'écrire, dans les axes d'Eckart, sous la forme

simplifiée

$$\mathcal{H}_{vr} = \frac{1}{2} \sum_k \mathcal{P}_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (\mathcal{J}_\alpha - \pi_\alpha) \mu_{\alpha\beta} (\mathcal{J}_\beta - \pi_\beta) + U(Q) + \mathcal{V}(Q), \quad (3.18)$$

où le terme  $U = -\frac{\hbar^2}{8} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}$ , appelé terme de Watson, est une petite contribution dépendante de la masse et provenant de l'énergie cinétique, qui n'a pas d'analogue classique.

Il est d'usage en spectroscopie d'exprimer l'Hamiltonien de Watson-Eckart en unité de nombre d'onde  $\text{cm}^{-1}$  et en coordonnées adimensionnées  $q_k$ . L'Hamiltonien de vibration-rotation de Watson s'écrit finalement comme :

$$\frac{\mathcal{H}_{vr}}{hc} = \frac{1}{2} \sum_k \omega_k p_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (\mathcal{J}_\alpha - \pi_\alpha) \mu_{\alpha\beta} (\mathcal{J}_\beta - \pi_\beta) - \frac{1}{8} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha} + \mathcal{V}(q), \quad (3.19)$$

avec les opérateurs  $q_k, \mathcal{J}_\alpha, \pi_\alpha$  adimensionnés :

$$\begin{aligned} q_k &= \gamma^{\frac{1}{2}} Q_k, & p_k &= -i \frac{\partial}{\partial q_k} = \frac{\mathcal{P}_k}{\gamma^{\frac{1}{2}} \hbar}, \\ \mathcal{J}_\alpha &\longrightarrow \frac{\mathcal{J}_\alpha}{\hbar}, & \pi_\alpha &= \sum_{k,l} \zeta_{kl}^\alpha \left( \frac{\omega_l}{\omega_k} \right)^{1/2} q_k p_l, \\ \mu_{\alpha\beta} &= I_{\alpha\beta}^{-1}, & I'_{\alpha\beta} &= I_{\alpha\beta} - \frac{\hbar}{2\pi c} \sum_{k,l,m} \frac{\zeta_{km}^\alpha \zeta_{lm}^\beta}{(\omega_k \omega_l)^{1/2}} q_k q_l, \\ \mathcal{V}(q) &= \frac{\mathcal{V}(Q)}{hc}, \end{aligned} \quad (3.20)$$

où  $\gamma_k = \lambda_k^{\frac{1}{2}} / \hbar = 2\pi c \omega_k / \hbar$ , et  $\zeta_{kl}^\alpha$  les constantes de Coriolis sans dimension. Les fréquences harmoniques  $\omega_k$ , ainsi que les fonctions  $\mu_{\alpha\beta}(q)$  et  $\mathcal{V}(q)$  sont en  $\text{cm}^{-1}$ . Nous présentons dans la section suivante la méthode que nous avons considérée pour déterminer les différents paramètres de l'Hamiltonien de Watson-Eckart (paramètres de Coriolis, tenseur inverse d'inertie, coordonnées normales, etc.).

### 3.2.3 Construction de l'Hamiltonien en modes normaux

#### 3.2.3.1 Définition des coordonnées normales

Dans l'expression (B.10), le terme représentant la partie purement vibrationnelle de l'énergie cinétique des noyaux est donné par :

$$2T_{vr} = \sum_i M_i v_i^2 = \sum_i M_i \dot{d}_i^2, \quad (3.21)$$

où  $\dot{d}_i = \frac{d\Delta r_i}{dt}$ , soit en représentation matricielle

$$2T_{vr} = \dot{\mathbf{d}}^t \mathbf{M} \dot{\mathbf{d}}, \quad (3.22)$$



où la matrice symétrique  $\mathbf{G} = \mathbf{B}_v \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}_v^t$  est appelée matrice cinématique. Elle est déterminée simplement à partir de la géométrie d'équilibre et des masses des noyaux de la molécule considérée.

D'une manière analogue, l'expression de l'énergie potentielle  $V$ , dans l'approximation quadratique, peut être écrite sous la forme

$$2V = \mathbf{R}^t \mathbf{F} \mathbf{R}, \quad (3.27)$$

où  $\mathbf{F}$  est la matrice  $n \times n$  des constantes de force quadratiques, dont les éléments matriciels sont exprimés par

$$F_{ij} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right|_{eq}. \quad (3.28)$$

Considérons à présent une transformation linéaire entre les coordonnées internes  $\mathbf{R}$  et l'ensemble de coordonnées normales indépendantes  $\mathbf{Q}$

$$\mathbf{R} = \mathbf{L} \mathbf{Q}, \quad (3.29)$$

où la matrice  $n \times n$   $\mathbf{L}$  contient les coefficients de la transformation. On impose par ailleurs à cette transformation que les termes  $T_{vr}$  et  $V$  prennent une forme diagonale dans la base des coordonnées normales de vibration  $Q_k$ , soit<sup>121</sup>

$$2T_{vr} = \dot{\mathbf{Q}}^t \mathbf{L}^t \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L} \dot{\mathbf{Q}} = \dot{\mathbf{Q}}^t \mathbb{I} \dot{\mathbf{Q}}, \quad (3.30)$$

$$2V = \mathbf{Q}^t \mathbf{L}^t \mathbf{F} \mathbf{L} \mathbf{Q} = \mathbf{Q}^t \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q}, \quad (3.31)$$

où l'on a posé  $\mathbb{I} = \mathbf{L}^t \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L}$  la matrice unité et  $\mathbf{\Lambda} = \mathbf{L}^t \mathbf{F} \mathbf{L}$  une matrice diagonale. Ces deux équations mènent à l'égalité suivante :

$$\mathbf{G} \mathbf{F} \mathbf{L} = \mathbf{\Lambda} \mathbf{L}. \quad (3.32)$$

$\mathbf{\Lambda}$  est alors la matrice diagonale des valeurs propres de la matrice  $\mathbf{G} \mathbf{F}$ , et  $\mathbf{L}$  la matrice de ses vecteurs propres, non orthogonaux (car  $\mathbf{G} \mathbf{F}$  n'est pas une matrice symétrique). Connaissant  $\mathbf{G}$  et  $\mathbf{F}$ , les valeurs propres  $\lambda_k$  sont solutions de l'équation séculaire

$$|\mathbf{G} \mathbf{F} - \lambda \mathbb{I}| = 0. \quad (3.33)$$

Afin de normaliser la matrice  $\mathbf{L}$ , on introduit la matrice  $\mathbf{A}$ , diagonalisant la matrice  $\mathbf{G} \mathbf{F}$ , et le facteur de normalisation  $N_k$ , tels que

$$L_{ik} = A_{ik} N_k, \quad (3.34)$$



où  $N_k$  est défini comme

$$N_k = \left( \frac{\lambda_k}{\sum_{i,j} F_{ij} A_{ik} A_{jk}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.35)$$

Au sens physique,  $L_{ik}$  représente l'amplitude de vibration normalisée de la coordonnée  $r_i$  dans le  $k$ -ième mode normal de vibration ayant pour fréquence harmonique  $\omega_k$  :

$$\omega_k = \frac{\lambda_k^{\frac{1}{2}}}{2\pi c}. \quad (3.36)$$

La détermination de la matrice  $\mathbf{L}$  permet également le calcul des paramètres de Coriolis  $\zeta_{kl}^\alpha$ .

### 3.2.3.2 Prise en compte de la symétrie

Lors de la résolution de l'équation de Schrödinger, il est possible de tirer pleinement parti de la symétrie du système pour réduire drastiquement le coût du calcul. L'autre avantage lorsque le système est pleinement symétrisé, est que, le cas échéant, les dégénérescences naturelles sont numériquement exactes. Les états sont ainsi classifiés suivant les irreps du groupe de symétrie de la molécule. La première étape de cette démarche est de déterminer les  $3N - 6$  coordonnées internes symétrisées  $S^{(\Gamma)}$  du système –  $\Gamma$  correspondant à une représentation irréductible (*irrep*) du groupe ponctuel de symétrie du système. Pour cela, par la méthode des projecteurs, on considère la relation suivante<sup>121</sup>

$$S_i^{(\Gamma_\mu)} = \frac{l_\mu}{g} \sum_{\mathcal{R}} \chi_{\mathcal{R}}^*(\Gamma_\mu) \mathcal{R} r_i \quad (3.37)$$

où la sommation est opérée sur toutes les opérations de symétrie  $\mathcal{R}$  du groupe considéré;  $\chi_{\mathcal{R}}(\Gamma_\mu)$  est le caractère de l'opération  $\mathcal{R}$  dans la représentation irréductible  $\Gamma_\mu$  et  $l_\mu$  la dimension de  $\Gamma_\mu$ ;  $g$  l'ordre du groupe;  $r_i$  est une coordonnée primitive relative à  $r_e$  (élongation, pliage) et  $\mathcal{R} r_i$  est la transformation de la coordonnée primitive  $r_i$  par l'opération  $\mathcal{R}$ . Cette expression permet de déterminer la transformation linéaire  $U$  permettant d'exprimer les coordonnées internes  $S_i^{(\Gamma_\mu)}$  en fonction d'un jeu de coordonnées internes  $r_i$  :

$$\begin{pmatrix} S_1^{(\Gamma_1)} \\ S_2^{(\Gamma_2)} \\ S_3^{(\Gamma_3)} \\ \vdots \\ S_n^{(\Gamma_n)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} & & & & \\ & & & & \\ & & \mathbf{U} & & \\ & & & & \\ & & & & \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ \vdots \\ r_n \end{pmatrix}, \quad (3.38)$$

où  $n = 3N - 6$ .

Considérant la transformation  $\mathbf{U}$ , les matrices  $\mathbf{G}$  et  $\mathbf{F}$  sont symétrisées

$$\mathbf{G} = \mathbf{U}\mathbf{B}_v\mathbf{M}^{-1}\mathbf{B}_v^t\mathbf{U}^t, \quad (3.39)$$

$$F_{ij} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial S_i^{(\Gamma_i)} \partial S_j^{(\Gamma_j)}} \right|_{eq.}, \quad (3.40)$$

de sorte que la matrice  $\mathbf{GF}$  est séparée en blocs d'irreps. Les vecteurs propres de cette matrice permettent de définir les coordonnées normales symétrisées  $Q_k^\Gamma$ .

Illustration : pour la molécule d'éthylène, la relation (2.28) permet de définir la matrice  $\mathbf{U}$  telle que

$$\begin{pmatrix} S_1^{A_g} \\ S_2^{A_g} \\ S_3^{A_g} \\ S_4^{A_u} \\ S_5^{B_{2g}} \\ S_6^{B_{2g}} \\ S_7^{B_{2u}} \\ S_8^{B_{3g}} \\ S_9^{B_{3u}} \\ S_{10}^{B_{3u}} \\ S_{11}^{B_{1u}} \\ S_{12}^{B_{1u}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ r_4 \\ r_5 \\ q_1 \\ q_2 \\ q_3 \\ q_4 \\ t_1 \\ t_2 \\ t_3 \\ t_4 \end{pmatrix}.$$

### 3.2.3.3 Paramètres d'interaction de Coriolis

En 1956, Meal et Polo ont publié une méthode matricielle<sup>153</sup> simple pour la détermination des paramètres de Coriolis à partir de la matrice  $\mathbf{l}_v$  définie dans l'équation (B.11). Ils ont ainsi montré que la matrice  $\zeta^\alpha$  des paramètres de Coriolis, définis de manière générale par l'équation (B.13), peut être exprimée comme

$$\zeta^\alpha = \mathbf{l}_v \mathbf{M}^\alpha \mathbf{l}_v^t, \quad (3.41)$$

avec  $\alpha = x, y, z$ . Les matrices antisymétriques  $3N \times 3N$   $\mathbf{M}^\alpha$  sont formées de  $N$  sous-matrices  $3 \times 3$  (une par atome), notées  $(M^\alpha)_a$ , suivant la diagonale principale. Ces blocs

diagonaux ont la forme

$$(M^x)_a = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (M^y)_a = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (M^z)_a = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.42)$$

pour  $\mathbf{M}^x$ ,  $\mathbf{M}^y$  et  $\mathbf{M}^z$ , respectivement.

Ainsi, la détermination de la matrice  $\mathbf{l}_v$  reliant les déplacements cartésiens  $d_{i_\alpha}$  aux coordonnées normales par la relation

$$M_i^{\frac{1}{2}} d_{i_\alpha} = \sum_{k=1}^{3N-6} l_{i_\alpha, k} Q_k, \quad (3.43)$$

permet le calcul des paramètres de Coriolis de façon directe. Crawford et Fletcher<sup>154</sup> ont montré en 1951 que la matrice  $\mathbf{l}_v$  pouvait s'écrire simplement

$$\mathbf{l}_v = \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{B}_v {}^t \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L} = \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{B}_v {}^t \mathbf{L}^{-1t}. \quad (3.44)$$

### 3.2.3.4 Coordonnées internes curvilignes

Il est nécessaire à ce stade de faire la différence entre deux types de coordonnées internes, que l'on nommera coordonnées internes rectilignes et coordonnées internes curvilignes, ou brièvement coordonnées rectilignes et curvilignes. Mills *et al.*<sup>155</sup> ont montré que les coordonnées rectilignes constituent une approximation linéaire des coordonnées curvilignes. Ainsi, les coordonnées rectilignes sont reliées aux coordonnées normales  $\mathbf{Q}$  par la relation matricielle

$$\mathbf{R} = \mathbf{LQ}, \quad (3.45)$$

tandis que la relation liant les coordonnées curvilignes aux coordonnées normales est de type tensoriel

$$\mathbf{R} = \mathbf{L}' \otimes \mathbf{Q} = \mathbf{LQ} + \mathbf{L}'_{ij} \mathbf{Q}_i \mathbf{Q}_j + \mathbf{L}''_{ijk} \mathbf{Q}_i \mathbf{Q}_j \mathbf{Q}_k + \dots \quad (3.46)$$

Cette relation tensorielle est fondamentale pour permettre la transformation des opérateurs tels que l'énergie potentielle ou le moment dipolaire, exprimés initialement en coordonnées internes, en coordonnées normales.

Il existe principalement deux façons de calculer les tenseurs  $\mathbf{L}'$  : soit en utilisant le formalisme introduit par Mills, soit de manière numérique, par développement de Taylor des coordonnées normales. L'ensemble de nos codes de calcul est basé sur cette seconde approche, dont nous donnons les grandes lignes dans ce qui suit.

Dans un premier temps, nous déterminons l'expression exacte des coordonnées internes

$r_i$  en fonction des déplacements cartésiennes  $d_{i\alpha}$

$$r_i = f(dx_i, dy_i, dz_i). \quad (3.47)$$

Prenons l'exemple simple d'une molécule triatomique non linéaire, possédant trois coordonnées internes indépendantes, dont deux coordonnées d'élongation

$$r_1 = \sqrt{(x_1 - x_3)^2 + (z_1 - z_3)^2} = \sqrt{(dx_1 + x_1^e - dx_3 - x_3^e)^2 + (dz_1 + z_1^e - dz_3 - z_3^e)^2}, \quad (3.48)$$

$$r_2 = \sqrt{(dx_2 + x_2^e - dx_3 - x_3^e)^2 + (dz_2 + z_2^e - dz_3 - z_3^e)^2}, \quad (3.49)$$

et une coordonnée angulaire

$$\theta = \arccos \left( \frac{(dx_1 + x_1^e - dx_3 - x_3^e)(dx_2 + x_2^e - dx_3 - x_3^e)}{r_1 r_2} + \frac{(dz_1 + z_1^e - dz_3 - z_3^e)(dz_2 + z_2^e - dz_3 - z_3^e)}{r_1 r_2} \right). \quad (3.50)$$

Ces expressions sont ensuite développées en série de Taylor dans l'approximation des faibles amplitudes, soit autour de  $dx_i = dy_i = dz_i = 0$ , permettant d'obtenir les relations tensorielles du type

$$r_i = g(dx_i, dy_i, dz_i, dx_i dy_i, \dots, dx_i^2, \dots, dx_i^n, \dots). \quad (3.51)$$

On remarque dès lors que les éléments de la matrice  $\mathbf{B}_v$  sont les coefficients apparaissant dans la partie linéaire des développements de Taylor (3.51).

Dans un second temps, nous déterminons les relations entre les déplacements cartésiennes  $d_{i\alpha}$  et les coordonnées normales  $Q_k$ , données par l'équation (3.43)

$$d_{i\alpha} = M_i^{-\frac{1}{2}} \sum_{k=1}^{3N-6} l_{i\alpha,k} Q_k,$$

et remplaçons finalement ces expressions dans les équations (3.51), permettant d'obtenir une expression des tenseurs  $\mathbf{L}'$  à un ordre donné du développement de Taylor. Actuellement, cette procédure entièrement codée en Fortran au sein de notre code maison NMMod permet un développement de Taylor à l'ordre 10 en coordonnées normales pour une molécule à six atomes (12 coordonnées internes et 18 coordonnées cartésiennes), à l'ordre 14 pour une molécule penta-atomique, à l'ordre 20 pour une tétra-atomique et au-delà de l'ordre 40 pour un système triatomique.

### 3.2.3.5 Tenseur inverse d'inertie

La détermination de l'Hamiltonien de Watson-Eckart requiert l'expression du tenseur inverse d'inertie en coordonnées normales  $Q_k$ . Par définition, le tenseur d'inertie  $\mathbf{I}$ , exprimé selon les axes d'Eckart, est une matrice  $3 \times 3$  symétrique telle que

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{xy} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{xz} & I_{yz} & I_{zz} \end{pmatrix}, \quad (3.52)$$

dont les composantes  $I_{\alpha\beta}$  ont déjà été exprimées dans (B.8) et sont rappelées ici :

$$I_{\alpha\alpha} = \sum_{i=1}^N M_i(\beta_i^2 + \gamma_i^2) \quad \text{moments d'inertie,} \quad (3.53)$$

$$I_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N \alpha_i\beta_i, \alpha \neq \beta \quad \text{produits d'inertie.} \quad (3.54)$$

Le repère dans lequel la matrice d'inertie est diagonale est le repère principal d'inertie, dont les axes principaux d'inertie sont confondus avec les axes d'Eckart à l'équilibre.

Le tenseur inverse d'inertie est défini comme

$$\boldsymbol{\mu} = \mathbf{I}'^{-1}, \quad (3.55)$$

où l'on a vu plus tôt que

$$I'_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta} - \sum_{k,l,m} \zeta_{km}^{\alpha} \zeta_{lm}^{\beta} Q_k Q_l.$$

L'expression des termes du tenseur inverse d'inertie est particulièrement ardue dans le cas général. On peut cependant simplifier son expression si les amplitudes de vibration sont petites comparées aux distances interatomiques (molécules semi-rigides). Un tenseur d'inertie effectif peut alors être développé en série de Taylor autour de la position d'équilibre

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^e + \sum_k \mu_{\alpha\beta}^k Q_k + \sum_{k,l} \mu_{\alpha\beta}^{kl} Q_k Q_l + \dots, \quad (3.56)$$

où les coefficients  $\mu_{\alpha\beta}^{k\dots}$  sont les dérivées du tenseur inverse d'inertie par rapport aux coordonnées normales. Cela impose cependant d'inverser la matrice  $\mathbf{I}'$ . Une autre approche, développée par Watson<sup>125</sup>, permet d'écrire le tenseur inverse d'inertie sous la forme très concise

$$\boldsymbol{\mu} = \mathbf{I}_0^{-\frac{1}{2}} \left( \mathbb{I} + \frac{1}{2} \mathbf{b} \right)^{-2} \mathbf{I}_0^{-\frac{1}{2}}, \quad (3.57)$$

où  $\mathbb{I}$  est la matrice identité et  $\mathbf{I}_0$  la matrice des moments d'inertie à l'équilibre

$$\mathbf{I}_0 = \begin{pmatrix} I_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & I_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & I_{zz} \end{pmatrix}_{eq}. \quad (3.58)$$

On définit la matrice  $\mathbf{a}_k$  dont les éléments  $a_k^{\alpha\beta}$  sont les dérivées premières du tenseur d'inertie par rapport aux coordonnées normales à l'équilibre

$$a_k^{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial Q_k} \right|_e. \quad (3.59)$$

La matrice  $\mathbf{b}$  intervenant dans l'expression du tenseur inverse d'inertie s'écrit alors

$$\mathbf{b} = \sum_k \mathbf{b}_k Q_k \quad (3.60)$$

où les matrices  $\mathbf{b}_k$  s'expriment en fonction des matrices  $\mathbf{a}_k$

$$\mathbf{b}_k = \mathbf{I}_0^{-\frac{1}{2}} \mathbf{a}_k \mathbf{I}_0^{-\frac{1}{2}}. \quad (3.61)$$

Pour la suite il est commode d'introduire les dérivées rotationnelles  $B_k^{\alpha\beta}$ , telles que

$$B_k^{\alpha\beta} = \left. \frac{\hbar^2}{2hc} \frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial q_k} \right|_e = -\frac{\hbar^3}{2(hc)^{3/2}} \frac{a_k^{\alpha\beta}}{I_{\alpha\alpha}^e I_{\beta\beta}^e \omega_k^{1/2}}, \quad (3.62)$$

dont l'unité est le  $\text{cm}^{-1}$ .

## 3.2.4 Développement polynomial de l'Hamiltonien

### 3.2.4.1 Ordres de développement de l'Hamiltonien de Watson-Eckart

Pour une utilisation pratique de l'Hamiltonien de Watson-Eckart, dans l'approximation des molécules semi-rigides, les grandeurs apparaissant dans son expression peuvent être développées en série de Taylor en fonction des coordonnées normales adimensionnées. La forme développée de l'Hamiltonien de vibration-rotation est ainsi obtenue en développant les composantes du tenseur inverse d'inertie  $\mu_{\alpha\beta}$  et l'énergie potentielle  $V$  en terme de coordonnées normales adimensionnées  $q_k$  autour de la géométrie de référence

des noyaux atomiques :

$$V(q) = V_0 + \frac{1}{2} \sum_k \omega_k q_k^2 + \frac{1}{6} \sum_{klm} K_{klm} q_k q_l q_m + \frac{1}{24} \sum_{klmn} K_{klmn} q_k q_l q_m q_n + \dots, \quad (3.63)$$

$$\mu_{\alpha\beta}(q) = \mu_{\alpha\beta}^e \delta_{\alpha\beta} + \sum_k \mu_{\alpha\beta}^k q_k + \frac{1}{2} \sum_{kl} \mu_{\alpha\beta}^{kl} q_k q_l + \frac{1}{6} \sum_{klm} \mu_{\alpha\beta}^{klm} q_k q_l q_m + \dots \quad (3.64)$$

Généralement, le terme constant  $V_0$  est choisi comme référence nulle (énergie potentielle nulle à la géométrie d'équilibre). Les termes  $K_{klm}$  et  $K_{klmn}$  représentent, respectivement, les constantes de force cubiques et quartiques.

On introduit également les constantes rotationnelles d'équilibre  $B_\alpha = \mu_{\alpha\alpha}^e/2 = h/8\pi^2 c I_{\alpha\alpha}^e$ . Pour une molécule asymétrique, les trois constantes  $\{B_x, B_y, B_z\}$  sont toutes différentes, et souvent dénommées  $\{A_e, B_e, C_e\}$ , en référence aux axes  $\{a, b, c\}$  du repère principal d'inertie. Dans la représentation  $I^r$ , la plus utilisée (cf. Table 2.1), on a alors les relations suivantes :  $B_x = B_e, B_y = C_e, B_z = A_e$ . Les expressions des constantes  $A_e, B_e, C_e$  de la molécule d'éthylène ont été données dans l'équation (2.32).

Il est alors d'usage de réécrire l'Hamiltonien (3.19), développé en coordonnées  $q_k$ , sous une forme plus adaptée à la théorie des perturbations<sup>156</sup> (cf. chapitre 6)

$$\mathcal{H}_{vr} = \sum_{m,n} \mathcal{H}_{mn}, \quad (3.65)$$

où  $\mathcal{H}_{mn}$  est l'ensemble des termes de degré  $m$  en opérateurs vibrationnels ( $p_k$  ou  $q_k$ ) et de degré  $n$  en opérateurs rotationnels ( $J_\alpha$ ) :  $\mathcal{H}_{mn} \sim \{q, p\}^m J^n$ . Dans cette notation, les trois premières conditions d'Eckart 3.6 sont équivalentes à  $H_{11} = 0$ , de sorte que le premier terme d'interaction de Coriolis est  $H_{21}$  dans le repère d'Eckart.

Dans le schéma d'Amat-Nielsen<sup>157</sup> (cf. chapitre 6), l'ordre de grandeur des opérateurs quantiques permet de définir un développement perturbatif en ordre pour l'Hamiltonien  $\mathcal{H}_{vr}$  tel que<sup>a</sup> :

$$\mathcal{H}_{vr} = \sum_k \mathcal{H}_k \quad \text{où } k = m + n - 2 \quad (3.66)$$

soit

$$\mathcal{H}_k = \mathcal{H}_{k+2,0} + \mathcal{H}_{k,2} + \mathcal{H}_{k+1,1}. \quad (3.67)$$

où la provenance de chaque terme de  $\mathcal{H}_k$  est la suivante :

- $\mathcal{H}_{k+2,0}$  : terme purement vibrationnel lié à l'anharmonicité du potentiel,
- $\mathcal{H}_{k,2}$  : terme de distorsion centrifuge ( $k \neq 0$ ),
- $\mathcal{H}_{k+1,1}$  : terme d'interaction de Coriolis.

---

a. Pour la forme, les contributions provenant du terme de Watson  $U$ , et qui représentent de faibles corrections du type  $\mathcal{H}_{k-2,0}$ , sont omises, bien qu'elles soient effectivement calculées en pratique.

On détaille dans ce qui suit les termes intervenants dans les Hamiltoniens d'ordre  $k = 0, 1, 2$ .

**Hamiltonien d'ordre zéro** L'Hamiltonien d'ordre zéro est le seul à n'être composé que de deux types de termes différents :

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{2,0} + \mathcal{H}_{0,2}, \quad (3.68)$$

où

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{2,0} &= \frac{1}{2} \sum_k \omega_k (p_k^2 + q_k^2) && \text{oscillateur harmonique,} \\ \mathcal{H}_{0,2} &= \sum_{\alpha} B_{\alpha} \mathcal{J}_{\alpha}^2 && \text{rotateur rigide.} \end{aligned}$$

L'Hamiltonien d'ordre zéro est donc composé d'une partie purement vibrationnelle  $\mathcal{H}_{2,0}$  –  $3N - 6$  oscillateurs harmoniques unidimensionnels découplés – et d'une partie purement rotationnelle  $\mathcal{H}_{0,2}$  – approximation du rotateur rigide de moment d'inertie  $I_{\alpha\alpha}^e = 1/B_{\alpha}$  – agissant dans des espaces différents, et donc commutant. Ces deux termes, indépendants l'un de l'autre, s'avèrent extrêmement importants lors du choix des bases pour l'application de méthodes perturbatives (cf. chapitre 6) ou variationnelles, pour lesquelles les fonctions primitives peuvent être choisies comme fonctions propres de  $\mathcal{H}_0$  (cf. section 3.3).

**Hamiltonien d'ordre un** L'Hamiltonien d'ordre un, première correction à l'Hamiltonien d'ordre zéro, fait apparaître les premiers termes d'interaction de Coriolis et de distorsion centrifuge, ainsi que l'anharmonicité du potentiel – par les constantes de force cubiques  $K_{klm}$  :

$$\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_{3,0} + \mathcal{H}_{2,1} + \mathcal{H}_{1,2}, \quad (3.69)$$

où

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{3,0} &= \frac{1}{6} \sum_{k,l,m} K_{klm} q_k q_l q_m && \text{anharmonicité du potentiel,} \\ \mathcal{H}_{2,1} &= -2 \sum_{k,l} \frac{\omega_l^{1/2}}{\omega_k} q_k p_l \sum_{\alpha} B_{\alpha} \zeta_{kl}^{\alpha} \mathcal{J}_{\alpha} && \text{interaction de Coriolis,} \\ \mathcal{H}_{1,2} &= \sum_{\alpha\beta} \sum_k B_k^{\alpha\beta} q_k \mathcal{J}_{\alpha} \mathcal{J}_{\beta} && \text{distorsion centrifuge.} \end{aligned}$$

**Hamiltonien d'ordre deux** L'Hamiltonien d'ordre deux fait apparaître la première contribution du moment vibrationnel  $\pi_{\alpha}$  :

$$\mathcal{H}_2 = \mathcal{H}_{4,0} + \mathcal{H}_{3,1} + \mathcal{H}_{2,2}, \quad (3.70)$$



où

$$\mathcal{H}_{4,0} = \frac{1}{24} \sum_{k,l,m} K_{klmn} q_k q_l q_m q_n + \sum_{\alpha} B_{\alpha} \pi_{\alpha}^2 \quad \text{anharmonicité vibrationnelle,}$$

$$\mathcal{H}_{3,1} = \sum_{klm} \left( \frac{\omega_m}{\omega_k \omega_l} \right)^{1/2} \sum_{\alpha\beta} \left( \omega_k^{3/2} C_k^{\alpha\beta} \zeta_{lm}^{\beta} + \omega_l^{3/2} C_l^{\alpha\beta} \zeta_{km}^{\beta} \right) q_k p_m q_l \mathcal{J}_{\alpha} \quad \text{interaction de Coriolis,}$$

$$\mathcal{H}_{2,2} = \frac{3}{8} \sum_{\alpha\beta\gamma} \sum_{k,l} B_{\gamma}^{-1} (B_k^{\alpha\gamma} B_l^{\gamma\beta} + B_l^{\alpha\gamma} B_k^{\gamma\beta}) q_k q_l \mathcal{J}_{\alpha} \mathcal{J}_{\beta} \quad \text{distorsion centrifuge,}$$

où  $C_k^{\alpha\beta} = -B_k^{\alpha\beta} / \omega_k$ .

### 3.2.4.2 Passage en seconde quantification

Il est souvent avantageux d'utiliser les opérateurs *création* et *annihilation*, du fait de la simplicité de l'algèbre de Heisenberg-Weyl, commode pour le calcul des éléments matriciels de l'Hamiltonien de vibration-rotation, mais aussi pour les règles de sélection directes. Rappelons que les opérateurs d'échelle, non hermitiques,  $a^{\dagger}$  et  $a$ , définis à partir des coordonnées normales

$$a_k = \frac{q_k + ip_k}{\sqrt{2}} \quad a_k^{\dagger} = \frac{q_k - ip_k}{\sqrt{2}} \quad (3.71)$$

et appelés, respectivement, opérateurs d'annihilation et de création, obéissent aux relations de commutation

$$[a_k, a_l^{\dagger}] = \delta_{kl}. \quad (3.72)$$

Notons que l'Hamiltonien de Watson-Eckart  $\mathcal{H}(q, p, J_{\alpha})$  comprend de façon générale des termes du type  $p^n q^{n'} p^{n''}$ . Il est donc nécessaire de pouvoir exprimer tout ensemble arbitraire de puissances  $\{n, n', n''\}$ , caractérisant la partie vibrationnelle de l'Hamiltonien, en fonction des opérateurs d'échelle  $a^{\dagger}$ ,  $a$ , afin d'effectuer la transformation  $\mathcal{H}(q, p, J_{\alpha}) \longrightarrow \mathcal{H}(a^{\dagger}, a, J_{\alpha})$ . Pour cela, on dispose en premier lieu des formules suivantes<sup>158-160</sup> :

$$[a^{\dagger} + \eta a]^m = \sum_{l=0}^{[m/2]} \sum_{M=0}^{m-2l} d_{M, m-2l-M}^m(\eta) a^{\dagger M} a^{m-2l-M}, \quad (3.73)$$

où  $[k]$  désigne la partie entière de  $k$ , et  $d_{g,f}^e(\eta)$  est donné par

$$d_{g,f}^e(\eta) = \frac{e!}{g! f! (e-g-f)!} \eta^{(e-g+f)/2}, \quad (3.74)$$

et

$$a^r a^{\dagger m} = \sum_{h=0}^{\min(r,m)} \frac{m! r!}{h!} a^{\dagger m-h} a^{r-h}, \quad (3.75)$$

avec  $x^y = x(x-1)(x-2)\dots(x-y+1) = x! / (x-y)!$ .

Finalement, les opérateurs  $p^n q^{n'} p^{n''}$  peuvent se transformer comme<sup>161</sup>

$$p^n q^{n'} p^{n''} = \frac{i^{n+n''}}{\sqrt{2}^{n+n'+n''}} \sum_{lM,l'M',l''M''} d_{M',r_q}^{n'}(1) d_{M,r_p}^n(-1) d_{M'',r_p'}^{n''}(-1) \sum_{h=0}^{\min(r_p,M')} \frac{M^h r_p^h}{h!} \\ \times \sum_{h'=0}^{\min(t-h,M'')} \frac{(t-h)^{h'} M'^{h'}}{h'!} a^{\dagger M+M'+M''-h-h'} a^{t+r_p'-h-h'}, \quad (3.76)$$

avec

$$\begin{aligned} 0 \leq l \leq [n/2] & & 0 \leq l' \leq [n'/2] & & 0 \leq l'' \leq [n''/2] \\ 0 \leq M \leq n - 2l & & 0 \leq M' \leq n' - 2l' & & 0 \leq M'' \leq n'' - 2l'' \\ r_p = n - 2l - M & & r_q = n' - 2l' - M' & & r_p' = n'' - 2l'' - M'' \\ & & t = r_q + r_p. & & \end{aligned}$$

Il devient cependant évident que les paramètres d'interaction vibration-rotation (termes de Coriolis) deviennent purement imaginaires par le biais de cette transformation. Bien que mathématiquement correct, un tel ensemble de paramètres n'est évidemment pas optimal pour les analyses spectroscopiques. Ce problème peut néanmoins être contourné en introduisant une nouvelle représentation rotationnelle. On verra alors dans le chapitre 6 que la partie imaginaire de l'Hamiltonien (3.19) peut être transformée sous forme réelle en employant les représentations<sup>68</sup>  $\mathcal{V}$  et  $\mathcal{R}$ , pour la vibration et la rotation, respectivement.

### 3.2.5 Troncation-réduction pour le développement de l'Hamiltonien WE

L'utilisation de l'Hamiltonien développé en série de Taylor des modes normaux simplifie grandement le calcul des éléments matriciels, mais elle induit deux problèmes spécifiques. En effet, afin d'assurer une bonne convergence des calculs de spectre, il est avant tout nécessaire de représenter avec une bonne précision l'opérateur d'énergie cinétique et la surface d'énergie potentielle par un développement tronqué, dans la gamme des configurations nucléaires considérées  $R$ . L'expérience a montré que pour faire converger des calculs faisant intervenir cinq ou six quanta vibrationnels, avec une précision d'environ  $1 \text{ cm}^{-1}$ , il est nécessaire de développer l'Hamiltonien  $\mathcal{H}_{mn}$  jusqu'à l'ordre vibrationnel  $m = 8 - 10$  au minimum, si la fonction de potentiel est elle-même suffisamment précise.

– La première difficulté qui apparaît est due au fait que, bien évidemment, le nombre d'opérateurs impliqués dans le développement complet de l'Hamiltonien en modes normaux explose littéralement à mesure que l'on considère des ordres  $m$  de plus en plus élevés. Cela pose donc un problème quant au coût du calcul des niveaux d'énergie convergés, qui devient considérable (en fonction du nombre d'atomes et de la précision cherchée), voire inenvisageable pour des applications pratiques (plusieurs millions pour  $\text{CH}_4$  par exemple).

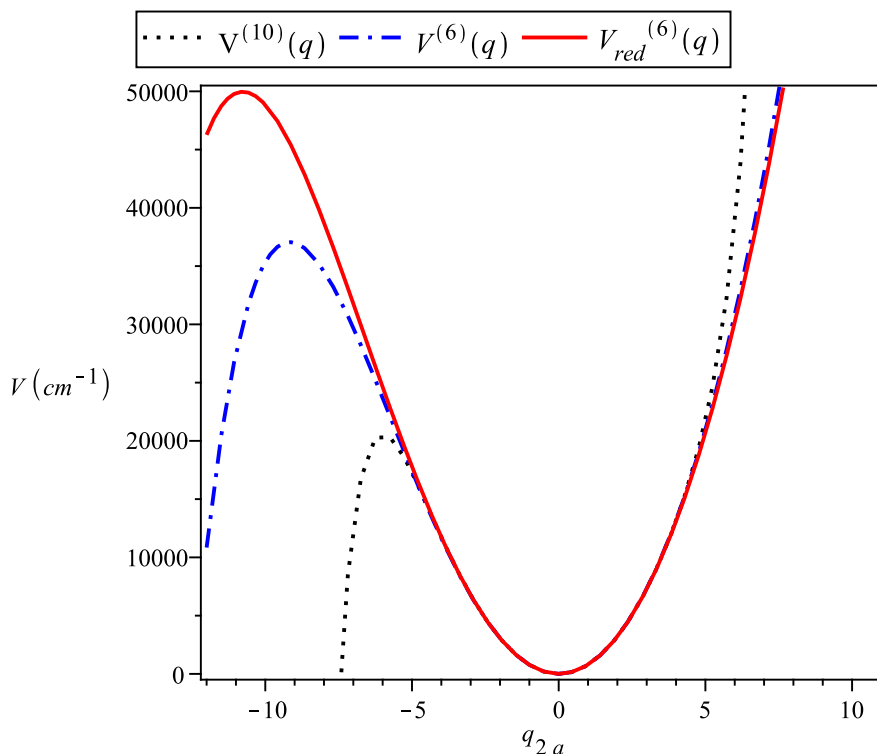


FIGURE 3.1 – Coupe unidimensionnelle en coordonnées normales des potentiels  $\mathcal{V}_{\text{red}}^{(6)}(q)$ ,  $\mathcal{V}^{(6)}(q)$  et  $\mathcal{V}^{(10)}(q)$  de la molécule de méthane en fonction de la coordonnée d'élongation  $q_{2a}$ , référence 148.

– La seconde difficulté provient du manque de fiabilité de la représentation polynomiale de la SEP, dont le comportement asymptotique se révèle incorrect. En effet, il est bien connu que les développements polynomiaux peuvent présenter de faux minima ou des barrières artificielles, et tendre vers  $-\infty$  de plus en plus brusquement avec l'augmentation de l'ordre du développement (voir Figure 3.1). Si ces artefacts apparaissent au-delà de la gamme  $\mathbf{R}$  des configurations nucléaires, ils n'impactent pas les calculs vibrationnels si les fonctions d'ondes utilisées pour représenter la fonction d'onde exacte (voir section suivante) décroissent rapidement en dehors de la gamme  $\mathbf{R}$ . Cependant, afin de faire converger des calculs pour un nombre élevé de quanta vibrationnels, il n'est pas improbable que ces fonctions sondent des régions  $\mathbf{R}$  pour lesquelles des artefacts dus aux séries de Taylor tronquées apparaissent<sup>162</sup>. Dans ce cas, la qualité des calculs se détériore rapidement à mesure que la taille de la base de fonctions d'onde, représentant la fonction d'onde exacte, augmente.

Pour contourner ces difficultés, Rey *et al.*<sup>148</sup> ont mis au point une procédure modifiée pour le calcul des séries de Taylor tronquées, permettant une réduction des termes au mauvais comportement dans le développement de l'Hamiltonien. Cette procédure de réduction-troncature présente trois avantages : elle permet (i) d'avoir affaire à des ordres

moins élevés et donc de réduire le nombre d'opérateurs, rendant la matrice Hamiltonienne creuse, (ii) de décrire les états moléculaires dans le puits de potentiel principal avec presque aucune perte en précision, et (iii) de mieux calculer les niveaux d'énergie convergés en utilisant un potentiel au comportement plus lisse dans une large gamme de configurations nucléaires (en raison de l'ordre moins élevé). Cette procédure avait été mise au point pour l'étude des toupies symétriques<sup>70</sup> (PH<sub>3</sub>) et sphériques<sup>148</sup> (CH<sub>4</sub>), et a été étendue aux toupies asymétriques récemment<sup>163</sup>.

L'élément clé de cette méthode est l'introduction d'un cut-off intermédiaire, par le biais d'un critère  $n$  pour un développement de Taylor à l'ordre  $m$ ,  $n \leq m$ . L'idée est alors de ne conserver que les termes  $(a^\dagger, a)^n$ , représentant des couplages entre états vibrationnels suffisamment proches avec  $\Delta v \leq n$  raisonnable, et de supprimer les termes  $(a^\dagger, a)^k$ ,  $n < k \leq m$ , représentant des couplages faibles entre états très éloignés avec  $n < \Delta v \leq m$ . Notre expérience a ainsi montré que ce sont ces derniers termes qui sont majoritairement responsables des artefacts spécifiques aux développements de Taylor tronqués, tandis que les premiers termes permettent d'améliorer la précision du modèle à un ordre  $n$ .

Schématiquement, cette procédure de troncation-réduction est appliquée en trois étapes :

- (i) L'Hamiltonien de Watson-Eckart  $\mathcal{H}_{vr}(p, q, J)$  est développé jusqu'à un ordre  $m$ , noté  $\mathcal{H}^{(m)}(p, q, J)$ .
- (ii) Cet Hamiltonien  $\mathcal{H}^{(m)}(p, q, J)$  est converti en représentation  $(a^\dagger, a)$  (3.76) pour tous les modes normaux, puis seuls les termes dont les puissances maximales en  $(a^\dagger, a)$  sont inférieures ou égales à un seuil donné  $n$  sont conservés.
- (iii) Une transformation inverse en termes d'opérateurs  $(p, q)$  aboutit à un développement réduit tronqué de l'Hamiltonien, noté  $\mathcal{H}_{\text{red}}^{(n)}(p, q, J)$ .

Ainsi, une partie de l'information provenant des termes de haut degré  $\mathcal{H}^{(m)}$  est prise en compte dans les termes  $\mathcal{H}_{\text{red}}^{(0)}, \mathcal{H}_{\text{red}}^{(1)}, \dots, \mathcal{H}_{\text{red}}^{(n)}$ . Cette procédure peut être résumée selon le schéma suivant<sup>148</sup> :

$$\begin{aligned} \text{Ordre } m : \mathcal{H}^{(m)}(p, q) &= \mathcal{T}^{(m)}(p, q, J) + \mathcal{V}^{(m)}(q) \\ &\quad \text{Seconde } \downarrow \text{ quantification} \\ &\underbrace{\underbrace{a^{+2}, a^+ a, a^2; \dots; a^{+n}, a^{+n-1} a, \dots; \dots}_{\text{op. commun à } p^2, q^2, \dots, p^r q^{m-r}}; \underbrace{a^{+m}, \dots}_{\text{op. commun à } p^r q^{m-r}}}_{\text{op. commun à } p^r q^{n-r}, \dots, p^r q^{m-r}} \end{aligned}$$

$$\text{Ordre } m \rightarrow n : \mathcal{H}_{\text{red}}^{(n)}(p, q, J) = \mathcal{T}_{\text{red}}^{(n)}(p, q) + \mathcal{V}_{\text{red}}^{(n)}(q).$$

L'Hamiltonien d'ordre réduit  $n$  est composé du développement de Taylor initial à l'ordre  $n$ , corrigé par certaines contributions  $\Delta\mathcal{H}^{(m \rightarrow n)}(p, q, J)$  provenant de l'ordre plus élevé  $m$  :

$$\mathcal{H}_{\text{red}}^{(n)}(p, q, J) = \mathcal{H}^{(n)}(p, q, J) + \Delta\mathcal{H}^{(m \rightarrow n)}(p, q, J). \quad (3.77)$$

Concernant la partie potentielle de l'Hamiltonien, ces contributions sont écrites comme :

$$\mathcal{V}_{\text{red}}^{(n)}(q) = \mathcal{V}^{(n)}(q) + \Delta\mathcal{V}^{(m \rightarrow n)}(q). \quad (3.78)$$

En plus de réduire drastiquement le nombre d'opérateurs intervenant dans le développement de l'Hamiltonien, et donc le temps de calcul des niveaux rovibrationnels, l'autre avantage de cette procédure est que le potentiel réduit  $\mathcal{V}_{\text{red}}^{(n)}(q)$  est bien défini sur une plus large gamme de configurations nucléaires  $\mathbf{R}$  que les développements en séries de Taylor tronquées  $\mathcal{V}^{(m)}(q)$ ,  $m \geq n$ , comme on peut clairement le voir sur la Figure 3.1. En conséquence, les calculs variationnels peuvent être convergés pour des excitations vibrationnelles plus élevées sans être affectés par les artefacts introduits par les séries de Taylor tronquées.

En conclusion, on peut affirmer que le coût d'un calcul variationnel avec les potentiels  $\mathcal{V}_{\text{red}}^{(n)}(q)$  et  $\mathcal{V}^{(n)}(q)$  est le même, mais la prise en compte des corrections  $\Delta\mathcal{V}^{(m \rightarrow n)}(q)$  rend le modèle d'Hamiltonien  $\mathcal{H}_{\text{red}}^{(n)}(p, q, J)$  bien plus précis que  $\mathcal{H}^{(n)}(p, q, J)$ .

*L'ensemble des procédures permettant la construction de l'Hamiltonien de Watson-Eckart à partir de surfaces de potentiel, ainsi que de ce schéma de troncation-réduction de l'Hamiltonien, est implémenté dans notre code "maison" NMMod, développé au sein de l'équipe PMT du GSMA. La succession de ces étapes est résumée selon la Figure 3.2.*

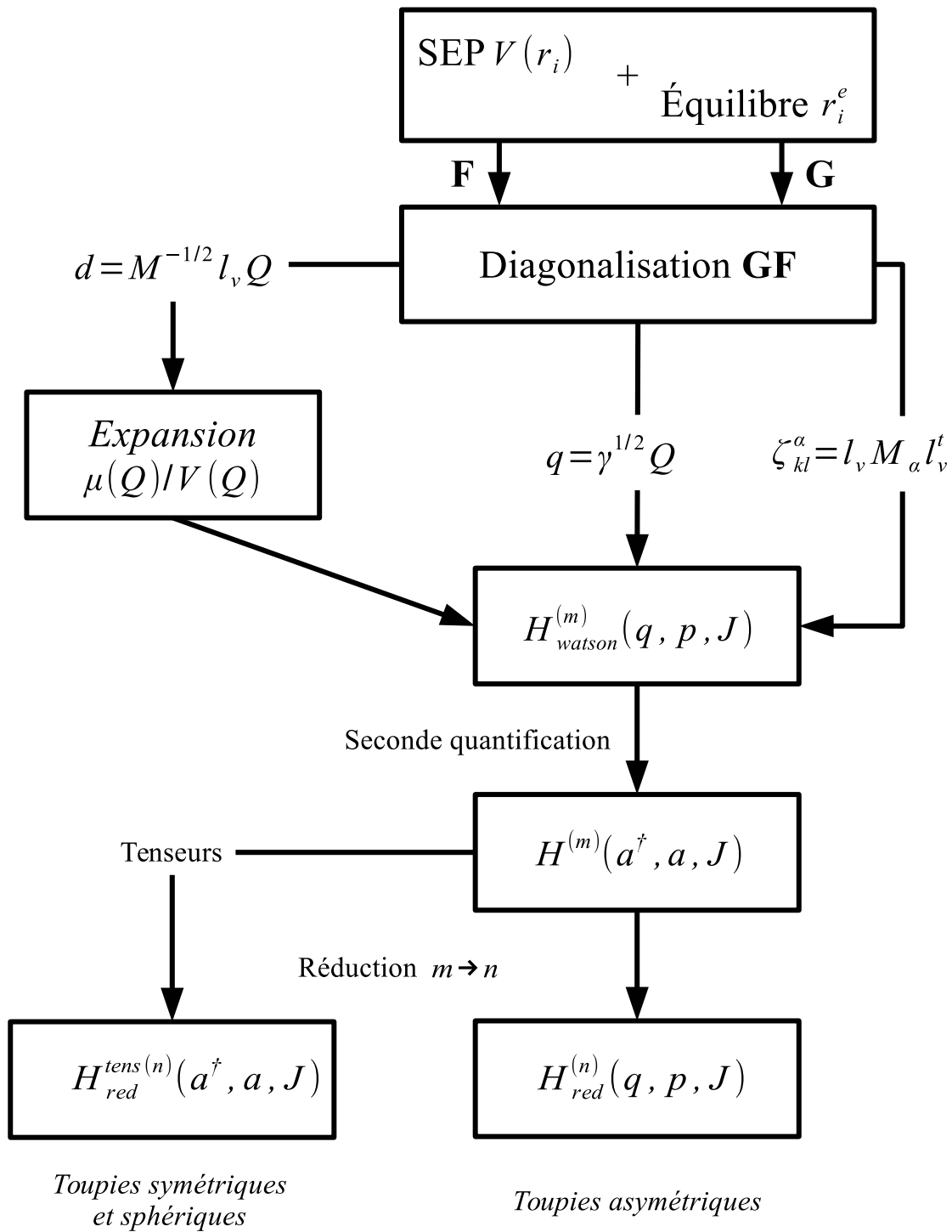


FIGURE 3.2 – Diagramme des procédures implémentées dans NMod pour le calcul de l'Hamiltonien de Watson-Eckart à partir de la fonction d'énergie potentielle.

### 3.3 Résolution de l'équation nucléaire par la méthode variationnelle

Comme évoqué plus tôt, la méthode variationnelle est l'un des outils les plus importants en chimie quantique, mais également pour la résolution de l'équation nucléaire. L'approche généralement utilisée pour sa résolution est appelée méthode de Ritz, nommée ainsi d'après Walter Ritz, et permet de trouver une solution approchée à un problème aux limites (équation aux dérivées partielles).

#### 3.3.1 Méthode de Ritz

La méthode de Ritz<sup>164</sup> est basée sur le théorème des variations. Ce dernier exprime le fait que la valeur moyenne de l'énergie pour une fonction d'onde arbitraire est toujours supérieure ou égale à l'énergie de l'état de base (énergie la plus basse), l'égalité étant réalisée si la fonction est fonction propre de l'Hamiltonien du système. Ce principe offre alors un moyen très puissant pour obtenir une borne supérieure de la véritable énergie de l'état fondamental<sup>b</sup>. La preuve de ce théorème est simple.

Soit  $|i\rangle$  un ensemble complet de  $n$  fonctions propres (inconnues) de  $\mathcal{H}$  associées aux valeurs propres  $E_i$ ,  $i = 0, 1, 2, \dots, n$ , et constituant une base orthonormée

$$\langle i|\mathcal{H}|i'\rangle = E_i\delta_{ii'}. \quad (3.79)$$

Soit  $|a\rangle$  une fonction d'essai quelconque, normalisée et vérifiant les conditions aux limites. On peut développer cette fonction d'onde sur la base des fonctions  $|i\rangle$

$$|a\rangle = \sum_{i=0}^n c_i|i\rangle. \quad (3.80)$$

La valeur moyenne de l'énergie est donnée par

$$\langle E \rangle = \langle a|\mathcal{H}a \rangle = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle i|\mathcal{H}|j \rangle = \sum_i \sum_j c_i^* c_j E_j \langle i|j \rangle = \sum_{i=0}^n |c_i|^2 E_i. \quad (3.81)$$

Puisque  $E_i \geq E_0$ , alors

$$\langle E \rangle = \sum_{i=0}^n |c_i|^2 E_i \geq \sum_{i=0}^n |c_i|^2 E_0 = E_0 \sum_{i=0}^n |c_i|^2 = E_0. \quad (3.82)$$

Ce résultat nous apporte donc une méthode pour calculer une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental, simplement en estimant une fonction d'onde  $|a\rangle$  et en calculant son énergie.

b. Bien que le théorème variationnel soit démontré uniquement pour l'énergie de l'état fondamental  $E_0$ , on constate en pratique que les énergies des états excités suivent également une loi asymptotique.

Remarque : Dans le cas où la fonction  $|a\rangle$  n'est pas normalisée, l'équation (3.82) devient simplement

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi_a^* \mathcal{H} \Psi_a d\tau}{\int \Psi_a^* \Psi_a d\tau} = \frac{\sum_{i=0}^n |c_i|^2 E_i}{\sum_{i=0}^n |c_i|^2} \geq E_0. \quad (3.83)$$

De plus, si la fonction d'essai se trouve être orthogonale à l'état fondamental, alors elle fournira une borne supérieure de l'énergie de certains états excités.

L'idée de Ritz<sup>164</sup> est de construire une fonction d'essai  $\Phi$  comme combinaison linéaire de  $N$  fonctions de base connues  $\{\varphi_i\}$ , paramétrée par des coefficients  $c_i$  inconnus

$$\Phi = \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i. \quad (3.84)$$

On définit une intégrale de recouvrement  $S_{ij}$

$$S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle, \quad (3.85)$$

qui n'est pas nécessairement égale à  $\delta_{ij}$ , dépendant du choix des fonctions de base (et de leur orthogonalité). On définit de façon similaire les éléments matriciels de l'Hamiltonien

$$H_{ij} = \langle \varphi_i | \mathcal{H} | \varphi_j \rangle. \quad (3.86)$$

La valeur moyenne de l'énergie s'écrit alors

$$\langle E \rangle = \varepsilon = \frac{\langle \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i | \mathcal{H} | \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i \rangle}{\langle \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i | \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i \rangle} = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i^* c_j S_{ij}} \equiv \frac{N}{D}. \quad (3.87)$$

$\varepsilon$  est alors une fonctionnelle dépendante de la fonction d'essai  $\Phi : \varepsilon = \varepsilon[\Phi]$ .

Les coefficients  $\{c_i\}$  ou  $\{c_i^*\}$  peuvent l'un ou l'autre être considérés pour minimiser la valeur moyenne de l'énergie. Par exemple, en calculant les dérivées partielles de l'énergie moyenne par rapport aux coefficients  $\{c_i^*\}$ , et en posant comme condition que ces dérivées soient nulles pour minimiser  $\langle E \rangle$ , on obtient l'égalité suivante, pour chaque  $k = 1, 2, \dots, N$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_k^*} = \frac{\sum_{j=1}^N c_j (H_{kj} - \varepsilon S_{kj})}{D} = 0, \quad (3.88)$$

qui aboutit à un ensemble de  $N$  équations séculaires

$$\sum_{j=1}^N c_j (H_{kj} - \varepsilon S_{kj}) = 0 \text{ pour } k = 1, 2, \dots, N. \quad (3.89)$$

Cet ensemble d'équations possède donc  $N + 1$  inconnues,  $\varepsilon$  et  $\{c_i\}$ . Par rapport à  $\mathbf{c} = |c_1 \ c_2 \ \dots \ c_N|$ , c'est un ensemble homogène d'équations linéaires, qui possède une



solution non triviale lorsque le déterminant des coefficients de ces inconnues est nul

$$|\mathbf{H} - \varepsilon \mathbf{S}| = 0, \quad (3.90)$$

et donc  $N$  racines  $\varepsilon_i$  réelles si les matrices sont hermitiques. La valeur la plus basse parmi l'ensemble  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_1$ , constitue la meilleure approximation de l'état fondamental, dans la base de fonctions considérée. Les  $N - 1$  énergies restantes sont des estimations des énergies des états excités. Une approximation de la fonction d'onde de l'état  $i$  peut être obtenue en déterminant les coefficients  $\{c_j\}$  à partir des  $\varepsilon_i$  et de la condition de normalisation de la base

$$\sum_i^N |c_i|^2 = 1. \quad (3.91)$$

En pratique, on considère souvent une fonction d'essai  $\Phi(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$  dépendant (non linéairement) des paramètres  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ . L'énergie  $\langle E \rangle$  est minimisée par rapport à ces paramètres. De plus, les fonctions de base<sup>c</sup> (appelées *fonctions primitives*) sur lesquelles la fonction d'essai est développée sont choisies, la plupart du temps, comme étant les fonctions propres d'un problème connexe plus simple. Dans notre cas, les éléments matriciels sont calculés analytiquement, ce qui requiert l'utilisation de modèles exactement solubles.

### 3.3.2 Fonctions primitives de modèles exactement solubles

Un modèle exactement soluble désigne un modèle physique ou un ensemble d'équations différentielles dont la solution exacte peut être calculée analytiquement en termes de fonctions élémentaires ou de fonctions spéciales. Les fonctions d'essai vibrationnelles les plus courantes sont développées sur les fonctions propres de l'Hamiltonien d'ordre zéro  $\mathcal{H}_0$  (3.68), qui sont aisément calculables si la vibration et la rotation sont découplées.

#### 3.3.2.1 Fonctions vibrationnelles

On a vu dans la section 3.2.4.1 que la plus simple approximation de la partie vibrationnelle de l'Hamiltonien de Watson-Eckart est le modèle de l'oscillateur harmonique. Ses fonctions d'onde sont fonctions propres de l'Hamiltonien vibrationnel d'ordre zéro  $\mathcal{H}_{2,0}$

$$\mathcal{H}_{2,0} = \frac{1}{2} \sum_k \omega_k (p_k^2 + q_k^2), \quad (3.92)$$

somme de  $3N - 6$  oscillateurs harmoniques de fréquence  $\omega_k$ . L'équation de Schrödinger stationnaire de cet Hamiltonien se sépare donc en  $3N - 6$  équations indépendantes

$$-\frac{1}{2} \omega_k \frac{\partial^2 \Psi_{vk}}{\partial q_k^2} + \frac{1}{2} \omega_k q_k^2 \Psi_{vk} = E_v^k \Psi_{vk}, \quad (3.93)$$

---

c. La base de fonction utilisée n'est pas nécessairement complète.

qui sont les équations différentielles d'Hermite<sup>139</sup>.

### Énergies propres

Il est bien connu que les solutions de ces équations aboutissent à des niveaux d'énergie vibrationnels (non dégénérés) exprimés par :

$$E_v = \sum_{k=1}^{3N-6} \omega_k \left( v_k + \frac{1}{2} \right). \quad (3.94)$$

Chaque niveau vibrationnel peut être étiqueté par un ensemble de nombres quantiques  $v_1, v_2, \dots$ . Dans le cas où l'un des nombres quantiques  $v_k = 1$  et tous les autres  $v_l = 0, l \neq k$ , le niveau d'énergie est appelé *fundamental* (ou première harmonique). De manière générale si  $v_k = n$  et tous les  $v_l = 0, l \neq k$ , le niveau d'énergie est appelé  $n^{\text{ième}}$  harmonique (en anglais  $n^{\text{th}}$  *overtone*). Si plusieurs nombres quantiques sont non nuls, on qualifera les niveaux d'énergie de *niveau de combinaison*. Enfin, si tous les nombres quantiques sont nuls, le niveau correspondant est appelé état de base vibrationnel, d'énergie non nulle  $E_v(0, 0, \dots, 0) = \frac{1}{2} \sum_k \omega_k$  et dénommée énergie de point zéro (*EPZ* ou *ZPE*).

### Fonctions propres

Les fonctions propres des équations d'Hermite, orthogonales, s'écrivent sous la forme

$$\Psi_{v_k} = N_{v_k} e^{-q_k^2/2} H_{v_k}(q_k), \quad (3.95)$$

où  $H_{v_k}(q_k)$  est un polynôme d'Hermite de la forme

$$H_{v_k}(q_k) = (-1)^{v_k} e^{q_k^2} \frac{d^{v_k}}{dq_k^{v_k}} e^{-q_k^2}, \quad (3.96)$$

et  $N_{v_k}$  une facteur de normalisation

$$N_{v_k} = \left( \frac{1}{2^{v_k} (v_k)!} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.97)$$

La fonction d'onde totale solution de  $\mathcal{H}_{2,0}$  est le produit des  $3N - 6$  fonctions propres unidimensionnelles

$$\Psi_v = \Psi_{v_1}(q_1) \Psi_{v_2}(q_2) \Psi_{v_3}(q_3) \dots \Psi_{v_{3N-6}}(q_{3N-6}). \quad (3.98)$$

Les fonctions primitives  $|v\rangle_i$ , sur lesquelles la fonction d'essai est développée, s'écrivent alors

$$|v\rangle_i = |v_1 v_2 \dots v_{3N-6}\rangle, \quad (3.99)$$

et la base de ces fonctions est appelée base OH.

Remarque : Nous n'avons considéré ici que le cas de l'oscillateur harmonique unidimensionnel. Afin de décrire des états vibrationnels dégénérés (toupies symétriques ou sphériques), il est nécessaire de considérer les fonctions d'ondes associées aux modèles de l'oscillateur harmonique à deux et trois dimensions (deux et trois oscillateurs couplés).

### Éléments matriciels dans la base OH

L'avantage de l'utilisation de la base de primitive OH est que les éléments matriciels des opérateurs élémentaires sont simples à calculer analytiquement. Quelques exemples d'éléments matriciels dans la base de l'oscillateur harmonique linéaire sont regroupés dans la Table 3.1.

TABLE 3.1 – Exemples d'éléments matriciels des opérateurs vibrationnels  $\{q, \mathbf{p}\}$  dans la base de l'oscillateur harmonique linéaire.

Éléments matriciels		Valeurs
$\langle v q v+1\rangle$	$= i\langle v \mathbf{p} v+1\rangle$	$\sqrt{\frac{v+1}{2}}$
$\langle v q v-1\rangle$	$= -i\langle v \mathbf{p} v-1\rangle$	$\sqrt{\frac{v}{2}}$
$\langle v q^2 v+2\rangle$	$= -\langle v \mathbf{p}^2 v+2\rangle$	$\sqrt{\frac{(v+1)(v+2)}{4}}$
$\langle v q^2 v\rangle$	$= \langle v \mathbf{p}^2 v\rangle$	$v + \frac{1}{2}$
$\langle v q^2 v-2\rangle$	$= -\langle v \mathbf{p}^2 v-2\rangle$	$\sqrt{\frac{v(v-1)}{4}}$
$\langle v q\mathbf{p} v+2\rangle$	$= -\langle v \mathbf{p}q v+2\rangle$	$-i\sqrt{\frac{(v+1)(v+2)}{4}}$
$\langle v q\mathbf{p} v\rangle$	$= -\langle v \mathbf{p}q v\rangle$	$i\sqrt{\frac{v(v-1)}{4}}$
$\langle v q\mathbf{p} v-2\rangle$	$= -\langle v \mathbf{p}q v-2\rangle$	$\frac{i}{2}$

De plus, ces éléments matriciels sont encore plus simples à calculer dans la représentation  $(a^\dagger, a)$  de la seconde quantification. Par définition, les opérateurs d'échelle  $a^\dagger$  et  $a$  créent ou annihilent un quanta de vibration, respectivement, de telle sorte que les éléments matriciels sont déterminés par les relations<sup>160,165</sup> :

$$\langle v_k + r - m | (a_k^\dagger)^r a_k^m | v_k \rangle = v_k^{[m]} \sqrt{(v_k + r - m)^{[r-m]}}, \quad (r \geq m) \quad (3.100)$$

$$\langle v_k | (a_k^\dagger)^r a_k^m | v_k + m - r \rangle = v_k^{[r]} \sqrt{(v_k + m - r)^{[m-r]}}, \quad (r \leq m) \quad (3.101)$$

avec  $v_k^{[m]} = v_k(v_k - 1)(v_k - 2)\dots(v_k - m + 1)$ .

La matrice d'un opérateur vibrationnel quelconque  $(a^\dagger)^r a^m$  ne possède qu'une seule diagonale, correspondant à  $\Delta v = [r - m]$ .

### Bases anharmoniques

La base harmonique est bien adaptée pour le calcul de niveaux vibrationnels fai-

blement excités, et donc proches du fond de la surface de potentiel. Pour des niveaux plus excités, des modèles de potentiel plus réalistes présentent certains avantages, car ils peuvent comprendre de manière explicite les effets de rupture de liaison (états non liés), et peuvent prendre en compte l'anharmonicité des liaisons réelles. Les bases de développement associées à ces modèles sont appelées *bases anharmoniques*. Leur emploi pour des niveaux même faiblement excités permettrait en principe de faire converger les calculs vibrationnels plus rapidement qu'avec une base harmonique. En contrepartie, leurs éléments matriciels sont plus complexes, faisant intervenir des fonctions spéciales (gamma, bêta, séries hypergéométriques, etc.), et l'extension aux vibrations dégénérées est moins évidente.

L'exemple le plus connu de modèle de potentiel anharmonique est le potentiel de Morse<sup>137</sup> pour les modes d'élongation des liaisons, mais d'autres modèles existent également :

- Oscillateur de Kratzer<sup>166</sup> (élongation)
- Oscillateur de Pöschl-Teller<sup>167</sup> (hyperbolique<sup>168</sup>, trigonométrique<sup>169</sup>) (angle, élongation)
- Oscillateur pseudo-harmonique<sup>170,171</sup> (Coulomb) (élongation)...

Une représentation de l'oscillateur de Morse, ainsi qu'une comparaison avec l'oscillateur harmonique sont données sur la Figure 3.3.

La base de l'oscillateur harmonique, mais également celles des oscillateurs de Morse, Kratzer, Pöschl-Teller (trigonométrique), et des bases "shiftées", basées sur les états cohérents de OH<sup>159,172,173</sup>, sont implémentées dans notre code variationnel NMVar, développé par M. Rey. Cependant, l'ensemble des résultats présentés dans ce manuscrit a été obtenu dans la base harmonique. L'utilisation de bases anharmoniques et les comparaisons avec la base harmonique pourront faire l'objet d'études futures pour les molécules considérées ici, mais sortent du cadre de ce travail.

### 3.3.2.2 Fonctions rotationnelles

Comme pour l'oscillateur harmonique dans le cas des fonctions vibrationnelles, on a vu dans la section 3.2.4.1 que la plus simple approximation de la partie rotationnelle de l'Hamiltonien de Watson-Eckart est le modèle du rotateur rigide. Ses fonctions d'onde sont fonctions propres de l'Hamiltonien rotationnel d'ordre zéro  $\mathcal{H}_{0,2}$

$$\mathcal{H}_{0,2} = \sum_{\alpha} B_{\alpha} \mathcal{J}_{\alpha}^2. \quad (3.102)$$

Ce sont les fonctions propres solutions de l'équation de Schrödinger pour l'Hamiltonien  $\mathcal{H}_{0,2}$  qui serviront de base pour les fonctions rotationnelles (sauf dans le cas des toupies

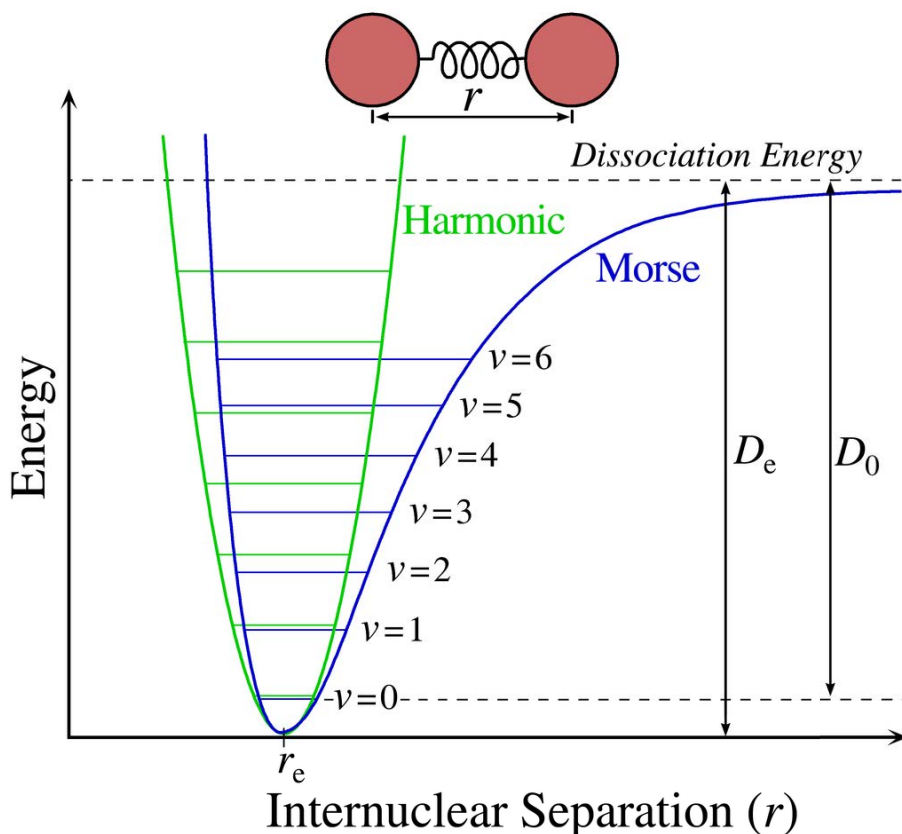


FIGURE 3.3 – Représentation graphique du potentiel de Morse ainsi qu'un potentiel harmonique pour comparaison. Created by Mark Somoza. Licensed under Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 via Wikimedia Commons - <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Morse-potential.png>

asymétriques où l'on utilise la base de Wang (voir section suivante)). Rappelons que dans l'approximation du rotateur rigide, les molécules peuvent être classées en quatre catégories, selon les relations entre leurs moments d'inertie à l'équilibre  $I_A, I_B, I_C$  :

1. Molécule toupie sphérique si  $I_A = I_B = I_C$  (ex. :  $\text{CH}_4$ ),
2. Molécule toupie symétrique prolata si  $I_B = I_C > I_A$  (ex. :  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ ) ou oblate si  $I_A = I_B < I_C$  (ex. :  $\text{PH}_3$ ),
3. Molécule toupie linéaire si  $I_B = I_C$  et  $I_A = 0$  (ex. :  $\text{C}_2\text{H}_2$ ),
4. Molécule toupie asymétrique si  $I_A \neq I_B \neq I_C$  (ex. :  $\text{C}_2\text{H}_4$ ).

Les fonctions propres rotationnelles  $|J, K, M\rangle$  d'une toupie symétrique, dans l'approximation du rotateur rigide, sont les fonctions propres de l'ECOC (ensemble complet d'opérateurs qui commutent)  $\{J^2, J_Z, J_z\}$ , telles que<sup>174</sup>

$$|J, K, M\rangle = \left(\frac{2J+1}{8\pi^2}\right)^{1/2} D_{MK}^{J*}(\phi, \theta, \chi) = (-1)^{M-K} \left(\frac{2J+1}{8\pi^2}\right)^{1/2} D_{-M-K}^J(\phi, \theta, \chi), \quad (3.103)$$

où  $D_{MK}^J(\phi, \theta, \chi)$  est la matrice  $D$  de Wigner. Ces fonctions satisfont aux relations :

$$\begin{aligned} J^2|J, K, M\rangle &= \hbar^2 J(J+1)|J, K, M\rangle \\ J_z|J, K, M\rangle &= \hbar K|J, K, M\rangle \\ J_Z|J, K, M\rangle &= \hbar M|J, K, M\rangle \end{aligned} \quad (3.104)$$

où  $J^2$  est le carré de l'opérateur moment angulaire  $J$ ,  $J_z$  la projection de  $J$  dans le repère cartésien lié à la molécule  $xyz$ , et  $J_Z$  la projection de  $J$  dans le repère cartésien fixe du laboratoire  $XYZ$ . Les nombres quantiques  $K$  et  $M$  respectent les conditions suivantes, pour un  $J$  donné

$$K = -J, -J+1, \dots, J-1, J \quad (3.105)$$

$$M = -J, -J+1, \dots, J-1, J \quad (3.106)$$

Les fonctions rotationnelles  $|J, K, M\rangle$  définissent la *base standard* pour le développement de la fonction d'onde exacte. Dans la suite on omettra le nombre quantique  $M$ , car il ne se manifeste pas en l'absence de champ magnétique externe (sauf pour l'étude du moment dipolaire).

Comme on l'a vu au chapitre 2, il n'existe pas de solution analytique pour l'équation de Schrödinger stationnaire de l'Hamiltonien  $\mathcal{H}_{0,2}$  si la molécule est une toupie asymétrique. En effet,  $\mathcal{H}_{0,2}$  peut alors se mettre sous la forme

$$\mathcal{H}_{0,2} = \frac{1}{2}(B_e + C_e)J^2 + \frac{1}{2}(2A_e - B_e - C_e)J_z^2 + \frac{1}{4}(B_e - C_e)(J_+^2 + J_-^2) \quad (3.107)$$

où les opérateurs d'échelle  $J_{\pm}$  sont définis de façon standard :

$$\begin{aligned} J_+|J, K\rangle &= (J_x - iJ_y)|J, K\rangle = \sqrt{J(J+1) - K(K+1)}|J, K+1\rangle, \\ J_-|J, K\rangle &= (J_x + iJ_y)|J, K\rangle = \sqrt{J(J+1) - K(K-1)}|J, K-1\rangle. \end{aligned}$$

Le dernier terme de (3.107) est alors non diagonal. Dans ce cas, il est nécessaire de diagonaliser  $\mathcal{H}_{0,2}$  pour chaque nombre quantique  $J$  considéré. Il est alors d'usage d'introduire les nombres quantiques de rotation  $K_a$  et  $K_c$ , qui correspondent à des grandeurs observables. Ils correspondent aux cas limites de toupies symétriques prolates ( $|K| = K_a$  pour une toupie prolate) et oblates ( $|K| = K_c$  pour une toupie oblate), et vérifient alors les relations suivantes :

$$\begin{aligned} K_a &= 0, 1, 1, 2, 2, \dots, J, J, \\ K_c &= J, J, \dots, 2, 2, 1, 1, 0, \\ K_a + K_c &= J \text{ ou } J+1. \end{aligned} \quad (3.108)$$

Bien qu'admis comme n'étant pas de bons nombres quantiques, l'ensemble des trois nombres quantiques  $J, K_a, K_c$  permet d'étiqueter de façon univoque les états propres de  $\mathcal{H}_{0,2}$  :

$$\mathcal{H}_{0,2}|J, K_a, K_c\rangle = E_{JK_aK_c}|J, K_a, K_c\rangle. \quad (3.109)$$

Les toupies asymétriques peuvent être considérée comme des cas intermédiaires entre les toupies symétriques oblate et prolata. La symétrie des états propres  $E_{JK_aK_c}$  est dès lors déterminée par la parité des pseudo-nombres quantiques  $K_a, K_c$ , comme indiqué dans la Table 3.2

TABLE 3.2 – Types de symétrie des états rotationnels en fonction de la parité des nombres quantiques  $K_a, K_c$  (représentation  $I^r$ ).

$J$ pair		$J$ impair	
$K_aK_c^a$	Type de symétrie <sup>b</sup>	$K_aK_c^a$	Type de symétrie <sup>b</sup>
$ee$	$A$	$eo$	$B_1$
$eo$	$B_1$	$ee$	$A$
$oo$	$B_3$	$oe$	$B_2$
$oe$	$B_2$	$oo$	$B_3$

<sup>a</sup>  $e$  pour *even* (pair),  $o$  pour *odd* (impair).

<sup>b</sup> Types de symétries des fonctions  $|J, K_a, K_c\rangle$  correspondants aux irreps du groupe  $D_2$ .

En ce qui concerne la molécule d'éthylène, les types de symétrie des fonctions rotationnelles correspondant aux irreps du groupe  $D_{2h}$  sont obtenus en ajoutant l'indice par rapport à l'inversion, soit  $A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$ .

Finalement, pour une molécule du type toupie asymétrique, les valeurs propres de l'Hamiltonien d'ordre zéro  $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{2,0} + \mathcal{H}_{0,2}$  sont données par

$$E_0 = E_v + E_{JK_aK_c}, \quad (3.110)$$

correspondant aux fonctions propres

$$|v_1, v_2, \dots, v_{3N-6}, J, K_a, K_c\rangle = |v_1, v_2, \dots, v_{3N-6}\rangle \otimes |J, K_a, K_c\rangle. \quad (3.111)$$

### 3.3.3 Calcul des niveaux rovibrationnels avec NMVar

La première étape dans le calcul de spectres complets est une détermination précise des niveaux d'énergie de vibration-rotation pour des nombres quantiques de rotation  $J$  élevés. Dans notre cas, cela se fait au moyen de calculs variationnels pour les états sta-

tionnaires des mouvements nucléaires à partir d'une SEP. Nous avons implémenté au sein du code NMVar un ensemble de procédures visant à réduire la dimension des matrices hamiltoniennes et à minimiser le coût du calcul variationnel, en utilisant des techniques de réduction-troncation. Le premier point est l'utilisation de la symétrie complète de la molécule, qui est un aspect fondamental de notre approche. En conséquence, la matrice hamiltonienne est divisée en blocs correspondant aux irreps du groupe de symétrie considéré. Le deuxième point est l'utilisation d'un Hamiltonien réduit, tel que décrit à la section 3.2.5, ce qui permet de réduire drastiquement le nombre d'opérateurs de l'Hamiltonien tout en conservant une bonne description du potentiel. Le troisième point est l'utilisation d'une procédure de compression de la base variationnelle. Nous utilisons des fonctions propres de vibration anharmoniques, avec un cut-off en énergie approprié, comme base tronquée pour les calculs de vibration-rotation. Cette procédure peut être résumée en trois étapes<sup>d</sup> :

- (i) Une base de fonctions primitives vibrationnelles  $\{\Psi_v^{(C_v)}\}$  est construite comme produit tensoriel (toupies symétriques et sphériques) ou produit direct (toupies asymétriques) de fonctions propres d'un modèle exactement soluble (typiquement l'oscillateur harmonique OH pour l'ensemble des résultats présentés dans ce travail). Dans le cas de la molécule d'éthylène, les fonctions  $\{\Psi_v^{(C_v)}\}$  sont construites comme produit direct de douze fonctions OH,

$$\left| \Psi_v^{(C_v)} \right\rangle = \left| (\Psi_{v_1}^{(A_g)} \times \Psi_{v_2}^{(A_g)} \times \dots \times \Psi_{v_{12}}^{(B_{1u})})^{(C_v)} \right\rangle, \quad (3.112)$$

où  $v_1, v_2, \dots, v_{12}$  sont les nombres quantiques OH et  $C_v$  est la symétrie de la partie vibrationnelle dans le groupe  $D_{2h}$ , donnée par la règle de multiplication suivante :

$$\begin{aligned} C_v &= B_{2g}^{v_5+v_6} \times B_{3g}^{v_8} \times A_u^{v_4} \\ &\times B_{1u}^{v_{11}+v_{12}} \times B_{2u}^{v_7} \times B_{3u}^{v_9+v_{10}}. \end{aligned} \quad (3.113)$$

Un des avantages de l'approche des modes normaux est qu'elle permet d'introduire un critère simple de coupure pour sélectionner un ensemble limité de fonctions primitives :

$$F_\kappa(v_{max}) = \sum_i \kappa_i v_i \leq v_{max} \quad (3.114)$$

avec  $v_i = 0, \dots, v_{max}$ . Par défaut le cut-off est homogène, de sorte que  $\kappa_i = 1$  pour chaque mode  $i$ . Dans ce cas, on peut considérer une notation concise des fonctions  $F_{\kappa=1}(v_{max}) \equiv F(v_{max})$ . L'avantage du critère  $\kappa_i$  est de pouvoir moduler les fonctions de base en fonction du type de système considéré. En ce qui concerne la molécule d'éthylène  $C_2H_4$ , compte tenu de la gamme d'énergie étendue couverte par les fondamentales (entre 825 et 3100  $cm^{-1}$ ), il est très important de sélectionner correc-

d. Une présentation technique complète est discutée dans la Référence 149.



tement les fonctions à considérer en définissant des coefficients de poids  $\kappa_i$  de façon pertinente, et inclure ainsi un nombre de fonctions de base décrivant les mouvements d'élongation, de pliage et de torsion, différents.

- (ii) L'équation de Schrödinger stationnaire qui tient compte de l'anharmonicité des vibrations  $\mathcal{H}_v \Psi_v = E_v \Psi_v$  est résolue variationnellement pour une base vibrationnelle donnée, à partir d'un Hamiltonien réduit. Les valeurs propres et vecteurs propres  $\{E_v, \Psi_v\}$  correspondants sont alors stockés en mémoire.
- (iii) Lors de l'étape précédente, l'Hamiltonien a été séparé en deux parties distinctes  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_v + \mathcal{H}_{rv}$ , de telle sorte qu'une partie du problème, correspondant à l'Hamiltonien de vibration, a déjà été résolue dans la partie (ii). En pratique, l'utilisation de la base vibrationnelle totale, au cut-off maximal  $v_{max}$ , se révèle impossible pour les grands nombres quantiques  $J$ , car le coût du calcul devient rapidement prohibitif. Dans ce cas, on applique une technique de réduction de la base : les coefficients variationnels intervenants dans le développement des fonctions d'ondes sont d'abord optimisés avec le cut-off  $v_{max}$ , puis transférés aux termes correspondants d'une base plus petite  $F_{\kappa_r}(r)$  avec  $r < v_{max}$ . Cela revient à ne sélectionner que les termes qui participent le plus à la description des fonctions d'ondes. Mathématiquement, les fonctions sont projetées sur un sous-espace plus petit  $\mathcal{F}_r$  dans lequel sont définies les fonctions  $F_{\kappa_r}(r)$ . Enfin, en définissant un cut-off  $E_{max}$  sur l'énergie vibrationnelle totale, on effectue une compression de la base anharmonique  $\{\Psi_v\}$ , équivalente à la sélection d'un sous-espace vibrationnel (VSS) couvert par les solutions propres variationnelles de l'étape (ii), tel que  $E_v < E_{max}$ . Cet ensemble compact de fonctions propres vibrationnelles est utilisé pour résoudre le problème rovibrationnel total pour chaque bloc  $(J, C)$ , où le nombre quantique  $J$  et la symétrie totale  $C = C_v \times C_r$  sont utilisés pour étiqueter les niveaux. Le sous-espace vibrationnel dépend bien entendu de la troncation  $v_{max}$  – et, le cas échéant, de la réduction  $r$  – de la base primitive de l'étape (i). Ce schéma de troncation-compression s'est révélé très efficace pour le calcul du spectre du méthane chaud jusqu'à  $J = 50^{77}$ . Les bases  $F(r)$  ainsi obtenues sont appelées *bases réduites*. Les niveaux d'énergie rovibrationnels sont alors déterminés en diagonalisant la matrice hamiltonienne correspondant à  $\mathcal{H}_{rv}$ , et exprimée dans cette base propre vibrationnelle réduite. L'avantage principal est de pouvoir manipuler de plus petites matrices pour les solutions du problème rovibrationnel, et donc d'augmenter la convergence des calculs variationnels des spectres.

Un autre avantage de l'approche VSS, au-delà d'une compression drastique de la taille de la base, est de permettre d'introduire des corrections empiriques pour les centres de bandes dans les calculs rovibrationnels. Il suffit pour cela de remplacer les  $E_v$  connues par les valeurs observées, les fonctions d'onde vibrationnelles et les couplages des éléments matriciels étant très peu affectés par ce remplacement. Ils restent ainsi d'origine pure-

ment *ab initio*, mais les résonances de vibration-rotation sont alors mieux décrites lors de l'étape (iii). Ce modèle peut fournir une description plus réaliste des perturbations rovibrationnelles dans les spectres.

Pour résumer, en pratique le problème purement vibrationnel est résolu dans la base la plus précise possible, afin d'obtenir un ensemble de solutions propres  $\{E_v, \Psi_v\}$  bien convergées. Les centres de bandes connus sont introduits dans le fichier des énergies propres  $E_v$ , puis le problème rovibrationnel est résolu dans une base réduite et compressée par l'introduction d'un cut-off en énergie  $E_{max}$  et d'un nombre quantique vibrationnel maximal réduit  $r$  :

$$\langle \mathcal{H} \rangle_{vv', J, C} = E_v \delta_{vv'} + \langle \mathcal{H}_{rv} \rangle_{vv', J, C}. \quad (3.115)$$

Les éléments matriciels de l'Hamiltonien  $\mathcal{H}_{rv}$  sont calculés dans la base couplée, produit entre les fonctions vibrationnelles et les fonctions rotationnelles

$$\left| (\Psi_v^{C_v} \otimes \Psi_r^{J, nC_r})^{(C)} \right\rangle, \quad (3.116)$$

où  $\Psi_r^{J, nC_r}$  est la base rotationnelle, reliée à la base standard par

$$\left| \Psi_r^{J, nC_r} \right\rangle = \sum_K^{(J)} G_{nC}^K |J, K, M\rangle. \quad (3.117)$$

$C_v$ ,  $C_r$  et  $C$  sont les symétries vibrationnelle, rotationnelle et rovibrationnelle dans le groupe de symétrie de la molécule (ex. :  $D_{2h}$ ), respectivement. La matrice  $G$  correspond à la matrice de transformation du groupe  $SO(3)$  à  $D_{2h}$ <sup>97</sup>, permettant d'orienter la base standard dans un sous-groupe (ici  $D_{2h}$ ). Cette transformation n'est rien d'autre qu'une transformation de Wang<sup>175</sup> :

$$|J, nC\rangle = (-1)^\beta .2^{-1/2} (|J, K, M\rangle \pm |J, -K, M\rangle), \quad (3.118)$$

où  $\beta$  est un facteur de phase, généralement choisi afin de rendre réelle la matrice hamiltonienne. Dans ce formalisme, tous les niveaux rovibrationnels sont décrits par les étiquettes  $(J, nC)$ , où  $n$  est l'indice de multiplicité de la représentation irréductible  $C$ , associé à  $|K|$ . La correspondance avec les pseudo-nombres quantiques  $K_a, K_c$  est simple : par exemple, pour la molécule d'éthylène, toupie asymétrique plutôt prolata car  $I_A < I_B, I_C$ , soit  $|K| = K_a$ , et  $K_c = J - K_a$  ou  $K_c = J + 1 - K_a$  d'après la relation 3.108. La symétrie  $C_r$  de la fonction rotationnelle permet alors de trancher sur la valeur de  $K_c$  à partir de la parité de  $K_a, K_c$  (cf. Table 3.2).

*Remarque : Nous présentons dans l'annexe C une application à la molécule d'éthylène de la procédure implémentée dans NMod pour la construction de l'Hamiltonien de Watson-Eckart. On y trouvera également une table comparative des potentiels en coordonnées normales avant et après réduction.*

## 3.4 Résumé du chapitre

### Les notions à retenir...

Dans ce chapitre, nous avons rappelé l'expression de l'Hamiltonien de Watson-Eckart (WE), exprimé en terme de modes normaux de vibration, ainsi que les étapes nécessaires à sa construction. La méthode variationnelle pour le calcul de spectres rovibrationnels a été présentée. Ces notions sont indispensables à la bonne compréhension des chapitres à venir.

- L'Hamiltonien WE est particulièrement adapté pour l'étude des vibrations de molécules ayant un puits de potentiel suffisamment profond (molécules semi-rigides).
- La méthode de troncation-réduction de cet Hamiltonien permet d'améliorer la précision du modèle tout en limitant le nombre d'opérateurs dans le développement de l'Hamiltonien.
- La résolution de l'équation nucléaire par la méthode variationnelle permet de prédire à la fois les niveaux vibrationnels fondamentaux, mais également un grand nombre d'états excités (calcul global).
- La réduction des bases rovibrationnelles et l'utilisation d'un sous-espace vibrationnel permettent à la fois de répondre aux exigences de convergence des niveaux vibrationnels et de réduire drastiquement le coût du calcul des niveaux rovibrationnels.

### Les références en lien avec ce chapitre...

Voici une liste non exhaustive des principaux articles ou ouvrages auxquels ce chapitre fait référence.

J.K.G. WATSON. *Simplification of the molecular vibration-rotation Hamiltonian*, Mol. Phys., **15**, 479 (1968).

E.B.J WILSON, J.C. DECIUS ET P.C. CROSS. *Molecular Vibrations : The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover Publications Inc. (1980).

M. REY, A.V. NIKITIN ET V.G. TYUTEREV. *Complete nuclear motion Hamiltonian in the irreducible normal mode tensor operator formalism for the methane molecule*, J. Chem. Phys., **136**, 244106 (2012).

M. REY, A.V. NIKITIN ET V.G. TYUTEREV. *First principles intensity calculations of the methane rovibrational spectra in the infrared up to 9300  $\text{cm}^{-1}$* , Phys. Chem. Chem. Phys., **15**, 10049 (2013).

# Détermination des positions rovibrationnelles de l'éthylène

*Points essentiels :*

- Centres de bandes vibrationnels de l'isotopologue principal  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$
- Spectre rovibrationnel : positions de  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$
- Étude du spectre et des "shifts" isotopiques

## Sommaire

---

<b>4.1 Propriétés de convergence</b> . . . . .	<b>158</b>
4.1.1 Étude de convergence de l'Hamiltonien . . . . .	158
4.1.2 Étude de convergence de la base vibrationnelle . . . . .	161
<b>4.2 Niveaux vibrationnels</b> . . . . .	<b>164</b>
4.2.1 Isotopologue principal $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ . . . . .	164
4.2.2 Isotopologues $D_{2h}$ $^{12}\text{C}_2\text{D}_4$ et $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$ . . . . .	167
4.2.3 Isotopologue $C_{2v}$ $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ . . . . .	170
<b>4.3 Niveaux rovibrationnels <math>^{12}\text{C}_2\text{H}_4</math></b> . . . . .	<b>170</b>
4.3.1 Niveaux de l'état de base . . . . .	172
4.3.2 La tétrade $\nu_{10}/\nu_7/\nu_4/\nu_{12}$ . . . . .	174
4.3.3 La "diade" $\nu_9/\nu_{11}$ . . . . .	176
<b>4.4 Résumé du chapitre</b> . . . . .	<b>179</b>

---

*Comme nous l'avons évoqué au chapitre 3, la première étape pour le calcul du spectre complet d'une molécule est la détermination précise des niveaux d'énergie vibrationnels et rovibrationnels, pour de grandes valeurs du nombre quantique de rotation  $J$ . Une étude des positions de raies rovibrationnelles de la molécule d'éthylène par calcul variationnel est présentée dans ce chapitre. La méthode employée a été décrite au chapitre précédent et nous indiquerons ici les détails techniques propres à ce système. De plus, les résultats obtenus pour divers isotopologues de l'éthylène, à savoir  $^{12}\text{C}_2\text{D}_4$ ,  $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$  et  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ , beaucoup moins étudiés dans la littérature, seront présentés brièvement en fin de chapitre.*

## 4.1 Propriétés de convergence

Le propos de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus pour la prédiction des positions de raies de différents isotopomères de la molécule d'éthylène par calcul variationnel. Notre méthode de calcul, ainsi que les différentes techniques de réduction-troncation ont été présentées en détail au chapitre 3. Nous nous intéressons donc ici aux spécificités propres aux calculs de l'éthylène et présentons diverses études de convergence, pour la base vibrationnelle et le modèle d'Hamiltonien utilisés.

### 4.1.1 Étude de convergence de l'Hamiltonien

Comme évoqué au chapitre précédent, un développement polynomial d'ordre relativement élevé est nécessaire pour atteindre une certaine précision dans les prédictions de spectre, et être capable de faire correctement converger des niveaux à plusieurs quanta vibrationnels. Ceci est d'autant plus vrai pour la molécule d'éthylène, à cause de la grande dispersion des centres de bandes des fondamentales (entre 825 et 3200  $\text{cm}^{-1}$ ). Ainsi les bandes fondamentales d'énergie plus élevée sont observées dans des domaines de fréquences où des harmoniques ou bandes de combinaisons à trois ou quatre quanta interviennent également. Le développement à un ordre élevé de la surface de potentiel peut cependant poser un certain nombre de problèmes, en partie contourné par notre méthode de réduction-troncation (cf. chapitre 3). Le choix de l'ordre de réduction doit cependant être fait avec précaution, sous peine de considérer un modèle de l'Hamiltonien insuffisamment précis.

La Table 4.1 permet de résumer les tests de convergence des niveaux vibrationnels effectués, impliquant les effets de l'ordre de développement et de réduction-troncation de l'Hamiltonien. Cette étude comprend la comparaison des calculs vibrationnels effectués avec les modèles  $H_8$ ,  $H_6$ ,  $H_{10 \rightarrow 8}$ ,  $H_{10 \rightarrow 6}$ ,  $H_{8 \rightarrow 6}$  et le modèle combiné  $H_{10 \rightarrow 6}^{a16 \rightarrow 8}$ , aux calculs impliquant l'Hamiltonien  $H_{10}$ . Le modèle que l'on appelle *modèle combiné* a été construit à partir du potentiel réduit  $V_{red}^{(16 \rightarrow 8)}$ , pour lequel une contribution angulaire augmentée  $V_{red}^{a(16 \rightarrow 8)}$  a été ajoutée au potentiel réduit  $V_{red}^{(10 \rightarrow 6)}$  :

$$V_{red}^{(16 \rightarrow 8)} = V_{red}^{(10 \rightarrow 6)} + V_{red}^{a(16 \rightarrow 8)}. \quad (4.1)$$

Cette contribution a été obtenue comme suit : (i) tout d'abord la surface d'énergie potentielle a été développée à l'ordre 16 en fonction des coordonnées angulaires (pliages et torsions), en fixant les coordonnées d'élongation à leur géométrie de référence, (ii) puis les termes de couplage angulaire provenant des ordres 11 à 16 ont été isolés, et finalement (iii) ces contributions supplémentaires ont été réduites à l'ordre 8 en utilisant notre technique de réduction en représentation  $(a^\dagger, a)$ .

Comme on l'a vu, un des problèmes majeurs des calculs variationnels des niveaux

TABLE 4.1 – Propriétés de convergence et dimension du modèle de l’Hamiltonien de  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ , comparé au modèle de référence  $H_{10}$ .

	$H_6$	$H_{8 \rightarrow 6}$	$H_8$	$H_{10 \rightarrow 6}$	$H_{10 \rightarrow 6}^{a16 \rightarrow 8}$	$H_{10 \rightarrow 8}$	$H_{10}$
<b>dim</b> <sup>a</sup>	9537	10865	48556	10877	11300	65646	184246
<b>facteur tps</b> <sup>b</sup>	1	1.1	5	1.1	1.3	7	19
<b>rms</b> <sup>c</sup>	2.21	0.48	0.41	0.29	0.28	0.025	-
<b>rms</b> <sup>d</sup>	2.62	0.98	0.85	0.82	0.66	0.065	-

Voir chapitre 3 pour la description de la réduction de l’Hamiltonien.

<sup>a</sup> Dimension du modèle de l’Hamiltonien (nombre de termes dans la représentation  $\{q, p, J\}$ ).

<sup>b</sup> Facteur de temps CPU par rapport à  $H_6$ , base  $F(9)$ .

<sup>c,d</sup> Moyenne quadratique (en  $\text{cm}^{-1}$ ) jusqu’à  $3200 \text{ cm}^{-1}$  (<sup>c</sup>) et  $6400 \text{ cm}^{-1}$  (<sup>d</sup>), en comparaison du modèle  $H_{10}$ , base  $F(9)$ .

rovibrationnels est la présence éventuelle de caractéristiques non physiques dans la SEP (artefacts de troncation) dans l’intervalle défini par les fonctions d’onde des états considérés. Dans le cas de l’éthylène, et comme c’est généralement le cas pour tout autre système, nous n’avons pas rencontré de problème particulier concernant les degrés de liberté d’élongation (qui sont plutôt bien décrits par un développement à l’ordre 10 au-delà de  $50\,000 \text{ cm}^{-1}$ ). Cela n’a pas été le cas en revanche pour les coordonnées angulaires, dont la description correcte pose souvent des problèmes plus difficiles. La Figure 4.1 présente des coupes unidimensionnelles de la SEP en coordonnées normales pour un degré de liberté de pliage ( $q_{10}$ ) et un degré de liberté de torsion ( $q_8$ ). Elle permet de faire apparaître clairement l’amélioration du développement de Taylor tronqué en utilisant le schéma de réduction-troncation du potentiel. Cet exemple permet de voir qu’en choisissant un schéma de réduction approprié, il est possible de repousser les caractéristiques non physiques dues au développement tronqué de la SEP ( $V_{red}^{(10 \rightarrow 6)}$ , courbe en tirets bleus), voire éviter l’apparition de trous dans le développement de la SEP ( $V_{red}^{(16 \rightarrow 8)}$ , courbe en pointillés rouges). Les résultats présentés dans la Table 4.1 semblent indiquer que l’écart entre les niveaux de vibration de ces deux dernières versions de la SEP est marginal dans la gamme d’énergie considérée. Cette table montre clairement que la précision augmente avec l’ordre de développement de l’Hamiltonien, et que le schéma de réduction améliore considérablement le rapport précision/coût, ce qui permet de confirmer les résultats précédemment obtenus pour la molécule de méthane <sup>148,149</sup>.

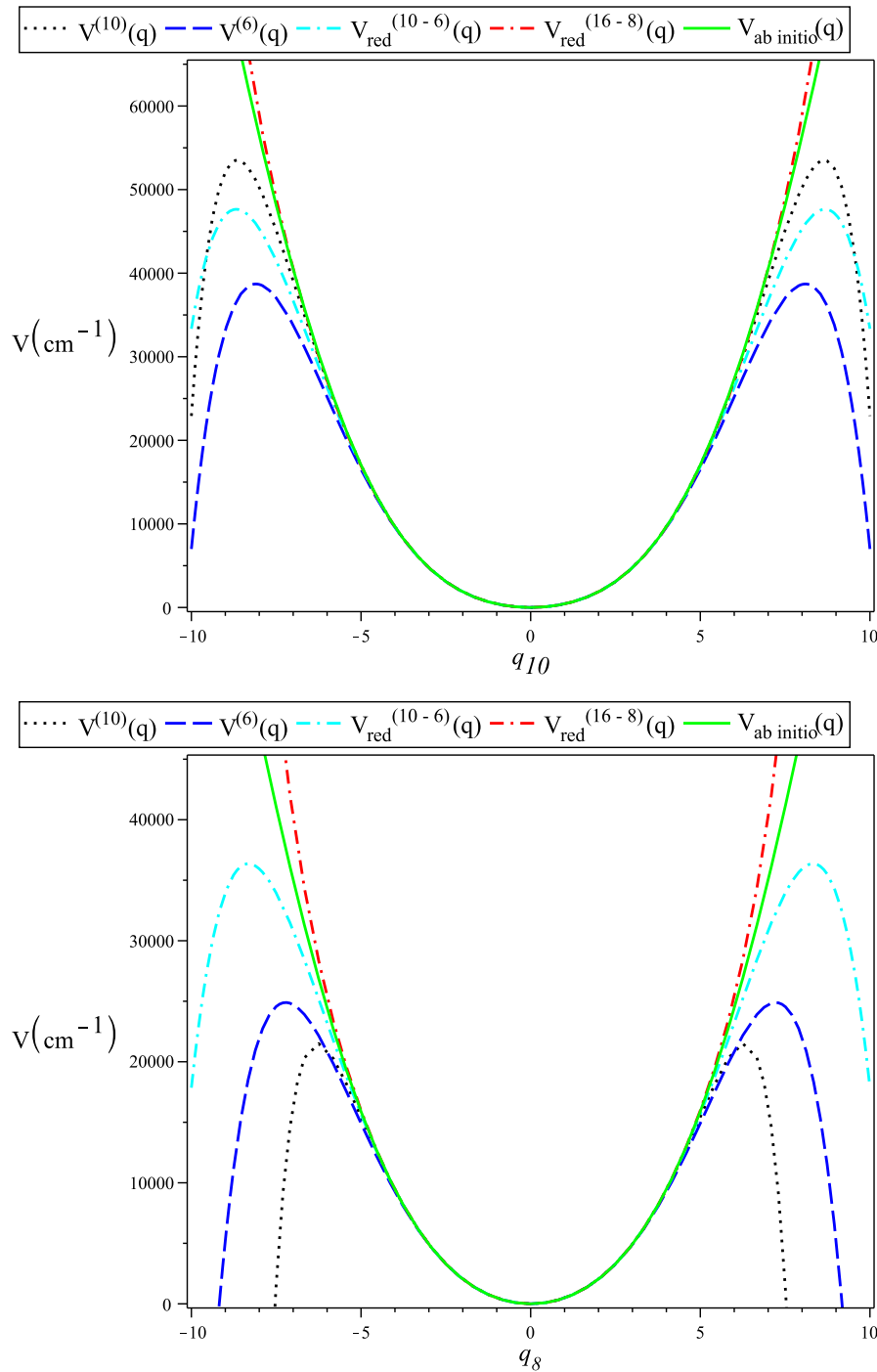


FIGURE 4.1 – Coupes unidimensionnelles des potentiels  $\mathcal{V}_{red}^{(16 \rightarrow 8)}(q)$ ,  $\mathcal{V}_{red}^{(10 \rightarrow 6)}(q)$ ,  $\mathcal{V}^{(10)}(q)$ ,  $\mathcal{V}^{(6)}(q)$  et  $\mathcal{V}_{ab\ initio}(q)$  pour la coordonnée de pliage  $q_{10}$  (figure du haut) et la coordonnée de torsion  $q_8$  (figure du bas) de l'éthylène.  $\mathcal{V}_{ab\ initio}(q)$  est obtenu en transformant les coordonnées internes en coordonnées normales dans le développement initial du potentiel (sans développement de Taylor).  $\mathcal{V}_{red}^{(16 \rightarrow 8)}(q)$  correspond à l'Hamiltonien  $H_{10 \rightarrow 6}^{a\ 16 \rightarrow 8}$  de la Table 4.1. On voit clairement qu'un choix optimal du schéma de réduction améliore sensiblement les développements de Taylor tronqués en repoussant les comportements non physiques de la SEP.



### 4.1.2 Étude de convergence de la base vibrationnelle

Après avoir testé la convergence de l'Hamiltonien réduit en utilisant la base vibrationnelle  $F(9)$  de taille modérée, nous avons étendu nos calculs finaux à de plus grandes bases  $F_{\kappa 1}(13)$  et  $F_{\kappa 2}(13)$ . Nous avons optimisé la taille de ces bases en appliquant un critère individuel supplémentaire  $v_i \leq v_{i_{max}}$  sur les nombres quantiques de vibration maximums pour chaque mode  $i$ . Cette contrainte, ainsi que les coefficients de poids  $\kappa_i$  auxquels les  $v_{i_{max}}$  sont liés, sont rassemblés dans la Table 4.2.

Une étude de convergence de la base vibrationnelle est présentée sur la Figure 4.2 et dans la Table 4.3. Cette dernière fait apparaître l'écart moyen (moyenne quadratique) et l'écart maximum constatés entre les niveaux vibrationnels calculés avec une base donnée et la base de référence  $F_{\kappa 2}(13)$ , qui est également la plus grande base calculée. Cette table rassemble également les dimensions des blocs symétrisés avant et après réduction de la base, le cas échéant. Afin de pouvoir calculer les niveaux vibrationnels avec la plus grande base possible, et sans affecter foncièrement leur précision, nous avons choisi d'utiliser l'Hamiltonien réduit  $H_{10 \rightarrow 6}$  qui présente le meilleur rapport précision/coût. En considérant ce schéma de réduction, une grande partie des éléments matriciels deviennent nuls. En effet, tous les éléments calculés entre deux états tels que  $\sum \Delta v_i > 6$  sont alors nuls. Par exemple, en considérant une base  $F(9)$ , seulement environ 9% des éléments matriciels de  $H_{10 \rightarrow 6}$  sont différents de zéro.

Dans le cadre de notre approche, l'avantage d'utiliser une base de fonctions primitives provenant de l'oscillateur harmonique est donc de rendre les blocs vibrationnels de la matrice hamiltonienne creux, mais également de simplifier les règles de sélection pour les termes de l'Hamiltonien et du moment dipolaire (cf. chapitre 5). Il faut cependant préciser que, comme on l'a évoqué au chapitre 3, lors du calcul rovibrationnel final, nos bases sont anharmoniques, et comprennent des termes de couplage entre les modes et de résonance. Le schéma  $F_{\kappa}(N)$ , appelé usuellement "pruning scheme", permet une optimisation très flexible du rapport convergence/coût, en prenant en compte chaque mode vibrationnel de façon individuelle. Rey *et al.*<sup>161</sup> ont montré que ce schéma pouvait apporter une meilleure précision pour les faibles vibrations que le schéma en polyade classique, avec un nombre

TABLE 4.2 – Nombres quantiques de vibration maximums et coefficients de poids pour les bases  $F_{\kappa 1}(13)$  et  $F_{\kappa 2}(13)$ .

Base	Mode $i$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$F_{\kappa 1}(13)$	$(v_i)_{max}$	9	10	10	13	9	10	11	11	9	11	9	10
	$\kappa_i$	1.45	1.30	1.30	1.00	1.45	1.30	1.19	1.19	1.45	1.19	1.45	1.30
$F_{\kappa 2}(13)$	$(v_i)_{max}$	9	10	11	13	9	11	13	13	9	13	9	10
	$\kappa_i$	1.45	1.30	1.19	1.00	1.45	1.19	1.00	1.00	1.45	1.00	1.45	1.30

TABLE 4.3 – Dimensions des blocs d'irreps et propriétés de convergence des bases  $F(v_{max})$  par rapport à la base de référence  $F_{\kappa 2}(13)$ , en considérant le modèle de l'Hamiltonien  $H_{10 \rightarrow 6}$ <sup>a</sup> pour  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ .

Base	$F(8)$	$F(9)$	$F_{\kappa 1}(13 \rightarrow 5)$	$F_{\kappa 2}(13 \rightarrow 5)$	$F_{\kappa 1}(13 \rightarrow 6)$	$F_{\kappa 2}(13 \rightarrow 6)$	$F_{\kappa 1}(13)$	$F_{\kappa 2}(13)$
$N_{A_g}$	17000	38970	922	922	2654	2654	66039	106889
$N_{A_u}$	14890	35120	690	690	2122	2122	61814	101265
$N_{B_{1g}}$	14650	34670	646	646	2050	2050	61087	100366
$N_{B_{1u}}$	16550	38310	850	850	2498	2498	65008	105518
$N_{B_{2g}}$	16550	38310	850	850	2498	2498	65084	105643
$N_{B_{2u}}$	14890	35120	690	690	2122	2122	61697	101145
$N_{B_{3g}}$	14890	35120	690	690	2122	2122	61729	101255
$N_{B_{3u}}$	16550	38310	850	850	2498	2498	65121	105697
<b>rms<sup>b</sup></b>	1.51	0.54	0.20	-	0.20	-	0.20	-
<b>rms<sup>c</sup></b>	6.66	1.96	0.71	-	0.71	-	0.71	-
<b>max<sup>d</sup></b>	19.07	6.83	1.52	-	1.52	-	1.52	-

$N_{\Gamma}$  correspond aux dimensions des blocs d'irreps  $\Gamma = A_g, A_u, B_{1g}, B_{1u}, B_{2g}, B_{2u}, B_{3g}$  et  $B_{3u}$ .

<sup>b,c,d</sup> Écart maximum (<sup>d</sup>) et écarts moyens jusqu'à 3200  $\text{cm}^{-1}$  (<sup>b</sup>) et 6400  $\text{cm}^{-1}$  (<sup>c</sup>), en  $\text{cm}^{-1}$ , par rapport aux calculs effectués avec la base  $F_{\kappa 2}(13)$ .

Par construction, les valeurs propres vibrationnelles associées aux bases  $F_{\kappa}(N \rightarrow r)$  et  $F_{\kappa}(N)$  sont considérées comme égale lors de la procédure VSS. En conséquence, pour  $J = 0$ , l'écart moyen entre ces valeurs propres est nul.

de fonctions de base identique, mais réparties différemment sur les différents modes. Pour comparaison dans les sections suivantes, le schéma  $F_{\kappa}(N)$  présente des caractéristiques proches de celui utilisé par le code MULTIMODE sur les fonctions de base VSCF dans la référence 73.

Le temps de calcul total pour la prédiction des niveaux rovibrationnels dépend bien évidemment de la taille de la base et du nombre quantique de rotation  $J$  maximum. Ainsi, pour la base  $F_{\kappa 2}(13)$ , un calcul à  $J = 0$  nécessite environ 50 heures par bloc (8 blocs en tout), ce qui inclut le calcul des énergies propres avec  $F_{\kappa 2}(13)$  et la construction de la base réduite  $F_{\kappa 2}(13 \rightarrow r)$ , sur un nœud entier du supercalculateur IBM "ADA" IBM au centre informatique de l'IDRIS (32 processeurs Intel Sandy Bridge et 100 Go de mémoire). Cela représente un calcul relativement important, autant par le temps de calcul nécessaire que par les ressources mobilisées, mais qui se révèle primordial pour obtenir une bonne convergence des niveaux de vibration. Les bases réduites  $F_{\kappa 2}(13 \rightarrow r)$  ont été utilisées pour les calculs rovibrationnels tels que  $J > 0$ . Ainsi, pour la base  $F_{\kappa 2}(13 \rightarrow 5)$  avec un nombre quantique de rotation maximum  $J = 25$ , un calcul nécessite environ 65 heures (taille maximale du bloc  $A_g$  de 40 000), alors qu'il faut environ 60 heures pour calculer les niveaux jusqu'à  $J = 10$  avec la base  $F_{\kappa 2}(13 \rightarrow 6)$  (taille maximale du bloc  $A_g$  : 50 000). Les vecteurs propres et valeurs propres résultants sont calculés avec les routines standards des bibliothèques BLAS/LAPACK pour l'algèbre linéaire.

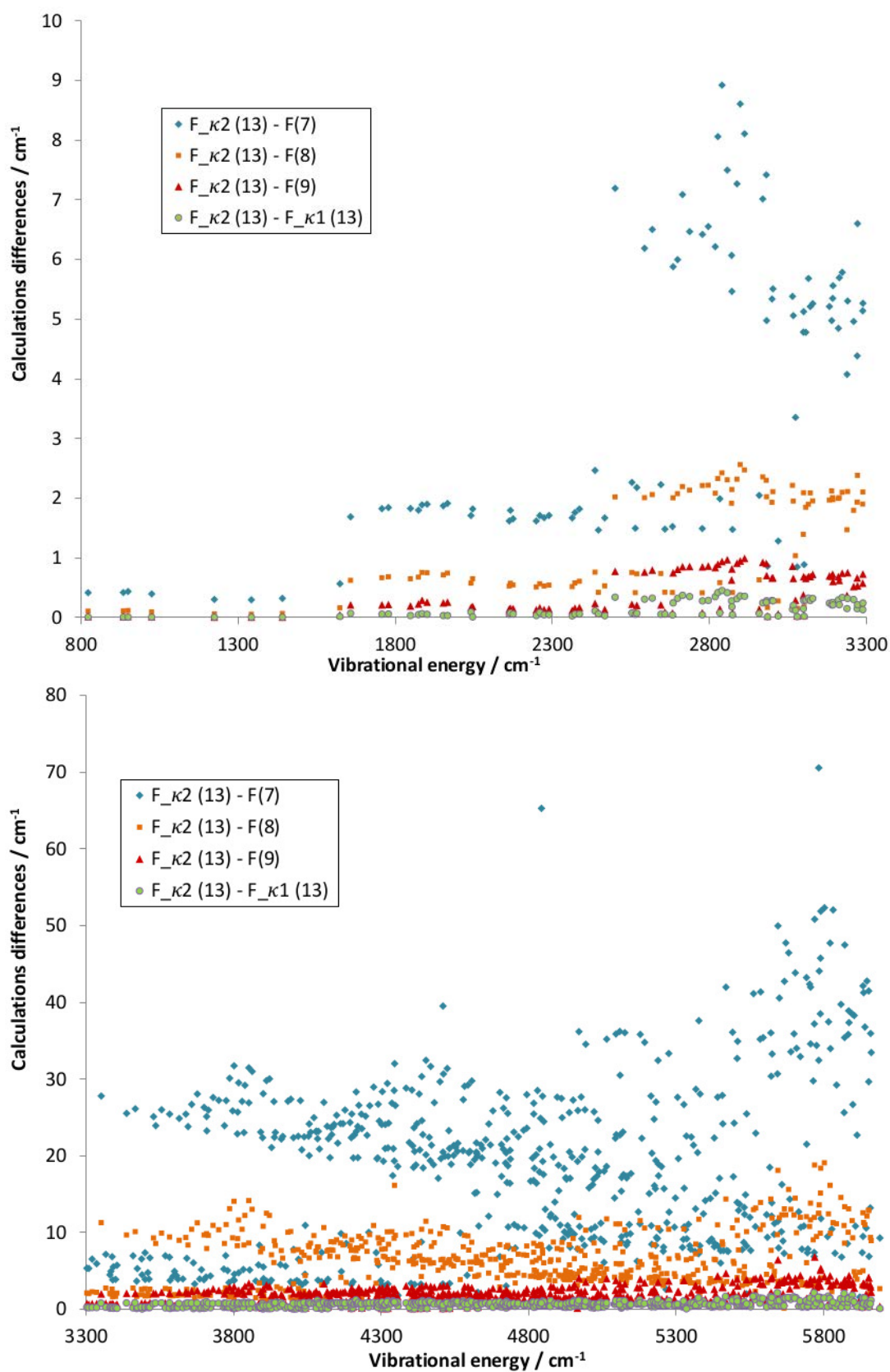


FIGURE 4.2 – Convergence des niveaux de vibration de la molécule d'éthylène en fonction de diverses bases vibrationnelles. Les écarts constatés (valeur absolue) entre les bases  $F(7)$ ,  $F(8)$ ,  $F(9)$  et  $F_{\kappa 1}(13)$ , et la base de référence  $F_{\kappa 2}(13)$  apparaissent en fonction des centres de bande calculés.

## 4.2 Niveaux vibrationnels

### 4.2.1 Isotopologue principal $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$

Les résultats des calculs variationnels pour les niveaux de vibration sont présentés dans la Table 4.4. Nous comparons nos calculs aux travaux précédents de Avila et Carrington<sup>73</sup> et Carter *et al.*<sup>74</sup>, tous deux basés sur la surface CCSD(T)/cc-pVTZ de Martin, “morsifiée” par Avila et Carrington. Ces trois études sont également comparées aux données expérimentales disponibles pour l’isotopologue principal  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ , et issues de la référence 176. Comme indiqué dans la Table 4.3, la réduction de la base  $F_{\kappa 2}(13)$  aux bases  $F_{\kappa 2}(13 \rightarrow 6)$  et  $F_{\kappa 2}(13 \rightarrow 5)$  permet une réduction drastique de la taille des blocs de la matrice hamiltonienne, par un facteur 40 et 115 respectivement. De plus, la Figure 4.2 permet d’attester qu’une bonne convergence des fondamentales et des premières harmoniques est atteinte avec la base  $F_{\kappa 2}(13)$ . Les deux bases  $F_{\kappa 1}(13)$  et  $F_{\kappa 2}(13)$ , dont les caractéristiques sont spécifiées dans la Table 4.2, diffèrent par le nombre quantique de vibration maximal des deux modes de pliage  $\nu_3$  et  $\nu_6$  les plus bas en énergie, augmenté à  $v_{max} = 11$  dans la base  $F_{\kappa 2}(13)$ , et de tous les modes de torsion, ajustés à  $v_{max} = 13$ . Comme la taille des blocs augmente considérablement avec le nombre quantique  $J$ , nous avons adopté une stratégie qui consiste à diviser le problème rovibrationnel comme suit : les calculs vibrationnels  $J = 0$  sont effectués avec la base  $F_{\kappa 2}(13)$ , puis, comme on le verra dans les sections suivantes, les calculs rovibrationnels sont réalisés avec la base réduite  $F_{\kappa 2}(13 \rightarrow 6)$  pour  $1 \leq J \leq 10$  et avec  $F_{\kappa 2}(13 \rightarrow 5)$  pour  $11 \leq J \leq 20$ .

La comparaison des centres de bande vibrationnels avec ceux prédits à partir de la surface d’énergie potentielle de Martin *et al.*<sup>96</sup>, calculée au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ, montre une amélioration significative des bandes fondamentales et des harmoniques en particulier, et de façon plus générale de l’ensemble des bandes dans la région considérée. Cela peut être en partie expliqué par l’augmentation de nombre cardinal de la base électronique, mais également par le nombre important de configurations nucléaires constituant notre grille *ab initio*. On peut ainsi prendre en compte des termes de plus haut ordre dans la représentation analytique de la SEP, primordiaux pour décrire correctement les bandes harmoniques et de combinaison, et assurer leur bonne convergence. En comparant à présent les résultats obtenus avec notre SEP aux données expérimentales, il apparaît que nos résultats purement *ab initio* sont en bon accord avec les bandes observées, avec un écart moyen inférieur à  $2.7 \text{ cm}^{-1}$  pour les bandes fondamentales, et à  $4 \text{ cm}^{-1}$  pour les premières harmoniques. Sur l’ensemble des niveaux jusqu’à  $4100 \text{ cm}^{-1}$  l’écart moyen, inférieur à  $5 \text{ cm}^{-1}$ , est un bon indicateur de la précision de notre surface de potentiel, la grande majorité des niveaux étant correctement convergés dans cette région. Au-delà, l’écart moyen augmente quelque peu, mais on peut douter en partie de la précision des calculs dans ces régions puisqu’une grande partie des niveaux paraît n’être pas totalement convergés (cf. Figure 4.2).

## 4.2. Niveaux vibrationnels

TABLE 4.4: Comparaison entre les calculs *ab initio* des niveaux vibrationnels de  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  (notre travail = NT) avec notre base  $F_{\kappa 2}(13)$ , les calculs effectués par Avila et Carrington<sup>73</sup> et Carter et *al.*<sup>74</sup> à partir de la surface de Martin, et les données expérimentales disponibles<sup>176</sup>, jusqu'à  $7800\text{ cm}^{-1}$ .

Bande	Réf. 73	Réf. 74	NT <sup>a</sup>	Exp. <sup>b</sup>	Bande	Réf. 73	Réf. 74	NT <sup>a</sup>	Exp. <sup>b</sup>
$zpe$	11004.79	11003.98	11014.91						
$\nu_{10}$	821.74	821.15	822.42	825.92	$\nu_8$	926.81	926.13	934.29	939.86
$\nu_7$	947.22	946.49	949.51	948.77	$\nu_4$	1025.93	1025.28	1024.94	1025.58
$\nu_6$	1223.76	1223.46	1224.26	1225.41	$\nu_3$	1341.37	1341.42	1342.46	1343.31
$\nu_{12}$	1440.20	1439.67	1441.11	1442.44	$\nu_2$	1623.53	1623.17	1624.43	1626.17
$2\nu_{10}$	1655.51	1654.22	1658.39	1664.16	$\nu_8 + \nu_{10}$	1751.09	1750.05	1757.70	1765.78
$\nu_7 + \nu_{10}$	1775.36	1774.18	1778.34	1781.01	$\nu_4 + \nu_{10}$	1849.44	1848.32	1848.61	1851.51
$2\nu_8$	1855.72	1854.04	1873.73	1879.72	$\nu_7 + \nu_8$	1869.38	1866.06	1885.12	1888.63
$2\nu_7$	1895.21	1893.58	1901.61	1899.74	$\nu_4 + \nu_8$	1949.81	1946.54	1953.27	1958.27
$\nu_4 + \nu_7$	1964.46	1961.19	1966.50	1965.44	$\nu_6 + \nu_{10}$	2040.33	2038.34	2041.34	2047.76
$2\nu_4$	2049.11	2047.54	2046.44	2046.40	$\nu_6 + \nu_8$	2158.35	2157.66	2163.12	
$\nu_3 + \nu_{10}$	2165.84	2164.88	2167.19	2172.50	$\nu_6 + \nu_7$	2173.18	2172.44	2175.40	
$\nu_4 + \nu_6$	2250.59	2249.87	2249.08	2251.50	$\nu_{10} + \nu_{12}$	2259.26	2256.73	2260.75	
$\nu_3 + \nu_8$	2264.23	2263.77	2273.84		$\nu_3 + \nu_7$	2285.87	2285.37	2289.89	2291.50
$\nu_8 + \nu_{12}$	2362.40	2361.04	2363.49		$\nu_3 + \nu_4$	2363.47	2363.20	2372.52	
$\nu_7 + \nu_{12}$	2381.19	2379.82	2387.10		$\nu_2 + \nu_{10}$	2435.60	2434.08	2436.64	2439.00
$2\nu_6$	2447.67	2446.56	2447.25		$\nu_4 + \nu_{12}$	2468.14	2467.01	2467.42	
$3\nu_{10}$	2494.40	2492.97	2500.38	2504.00	$\nu_2 + \nu_8$	2542.41	2542.01	2553.41	
$\nu_3 + \nu_6$	2562.94	2562.51	2564.39		$\nu_2 + \nu_7$	2564.38	2564.04	2569.48	2571.00
$\nu_8 + 2\nu_{10}$	2585.30	2583.95	2593.75		$\nu_7 + 2\nu_{10}$	2612.42	2610.83	2618.33	
$\nu_2 + \nu_4$	2646.03	2645.42	2646.09		$\nu_6 + \nu_{12}$	2659.38	2658.13	2659.40	
$2\nu_3$	2680.89	2680.54	2683.05	2685.30	$\nu_4 + 2\nu_{10}$	2683.77	2682.43	2685.01	
$2\nu_8 + \nu_{10}$	2683.88	2682.68	2698.44		$\nu_7 + \nu_8 + \nu_{10}$	2699.66	2699.05	2714.55	
$2\nu_7 + \nu_{10}$	2729.95	2728.67	2737.25		$\nu_3 + \nu_{12}$	2774.95	2774.10	2778.00	
$\nu_4 + \nu_8 + \nu_{10}$	2776.23	2775.76	2778.04		$3\nu_8$	2784.91	2782.78	2796.68	
$\nu_7 + 2\nu_8$	2791.98	2786.59	2818.31	2829.80	$\nu_4 + \nu_7 + \nu_{10}$	2794.08	2793.63	2826.52	
$2\nu_7 + \nu_8$	2812.72	2808.06	2833.87		$\nu_2 + \nu_6$	2832.77	2831.56	2840.09	
$3\nu_7$	2843.78	2842.37	2856.80	2854.00	$\nu_6 + 2\nu_{10}$	2867.62	2864.92	2871.07	
$2\nu_{12}$	2872.07	2870.54	2871.68	2877.30	$2\nu_4 + \nu_{10}$	2874.62	2873.11	2874.66	
$\nu_4 + 2\nu_8$	2875.25	2868.85	2887.43		$\nu_4 + \nu_7 + \nu_8$	2883.78	2874.24	2898.17	
$\nu_4 + 2\nu_7$	2903.83	2899.08	2911.66		$\nu_2 + \nu_3$	2957.97	2957.84	2959.07	2961.60
$2\nu_4 + \nu_8$	2970.01	2964.47	2969.57		$\nu_6 + \nu_8 + \nu_{10}$	2977.94	2979.52	2980.94	
$2\nu_4 + \nu_7$	2979.46	2973.80	2982.16		$\nu_{11}$	2983.94	2985.64	2985.38	2988.63
$\nu_6 + \nu_7 + \nu_{10}$	2996.74	2997.95	2999.83		$\nu_3 + 2\nu_{10}$	3000.26	2998.82	3002.86	
$\nu_1$	3019.66	3020.15	3018.99	3021.85	$\nu_4 + \nu_6 + \nu_{10}$	3068.90	3069.92	3064.61	
$3\nu_4$	3069.56	3067.66	3067.58		$\nu_2 + \nu_{12}$	3072.84	3070.71	3074.92	3078.46
$\nu_5$	3076.72	3079.79	3079.86	3082.36	$\nu_3 + \nu_8 + \nu_{10}$	3091.06	3093.47	3099.87	
$2\nu_{10} + \nu_{12}$	3094.98	3092.90	3100.04	3104.33	$\nu_6 + 2\nu_8$	3095.86	3095.34	3101.69	
$\nu_9$	3098.04	3098.70	3101.69	3104.87	$\nu_6 + \nu_7 + \nu_8$	3105.14	3107.71	3115.43	
$\nu_3 + \nu_7 + \nu_{10}$	3117.04	3119.23	3121.54		$\nu_6 + 2\nu_7$	3123.62	3122.88	3129.32	
$\nu_4 + \nu_6 + \nu_8$	3182.06	3181.95	3181.95		$\nu_8 + \nu_{10} + \nu_{12}$	3184.69	3185.11	3189.86	
$\nu_3 + 2\nu_8$	3189.21	3188.39	3192.49		$\nu_3 + \nu_4 + \nu_{10}$	3189.56	3192.03	3193.74	
$\nu_4 + \nu_6 + \nu_7$	3191.15	3191.34	3210.44		$\nu_3 + \nu_7 + \nu_8$	3203.64	3204.24	3214.14	

(Suite...)

Bande	Réf. 73	Réf. 74	NT <sup>a</sup>	Exp. <sup>b</sup>	Bande	Réf. 73	Réf. 74	NT <sup>a</sup>	Exp. <sup>b</sup>
$\nu_7 + \nu_{10} + \nu_{12}$	3207.28	3207.48	3222.96		$\nu_3 + 2\nu_7$	3230.99	3230.61	3238.79	
$2\nu_2$	3238.35	3236.77	3240.19	3239.00	$2\nu_6 + \nu_{10}$	3259.31	3255.55	3259.58	
$\nu_2 + 2\nu_{10}$	3267.96	3266.22	3270.53	3276.20	$2\nu_4 + \nu_6$	3274.61	3273.40	3272.06	
$\nu_3 + \nu_4 + \nu_8$	3283.44	3284.04	3288.87		$2\nu_8 + \nu_{12}$	3285.89	3284.30	3289.05	
$\nu_4 + \nu_{10} + \nu_{12}$	3289.40	3289.81	3303.16		$\nu_7 + \nu_8 + \nu_{12}$	3297.05	3296.89	3309.51	3327.30
$\nu_3 + \nu_4 + \nu_7$	3299.32	3300.35	3320.87		$2\nu_7 + \nu_{12}$	3322.38	3320.95	3336.46	
$4\nu_{10}$	3340.58	3341.94	3351.50		$\nu_2 + \nu_8 + \nu_{10}$	3357.40	3359.81	3367.05	
$\nu_3 + \nu_6 + \nu_{10}$	3382.29	3381.94	3381.07		$\nu_3 + 2\nu_4$	3382.80	3382.51	3384.25	
$\nu_2 + \nu_7 + \nu_{10}$	3383.76	3386.10	3388.90		$\nu_4 + \nu_8 + \nu_{12}$	3387.16	3385.90	3390.74	
$2\nu_6 + \nu_8$	3390.24	3389.20	3393.14		$2\nu_6 + \nu_7$	3399.30	3398.20	3400.15	
$\nu_4 + \nu_7 + \nu_{12}$	3399.91	3398.95	3405.46		$\nu_8 + 3\nu_{10}$	3426.08	3426.54	3437.52	
$\nu_7 + 3\nu_{10}$	3456.40	3456.41	3459.91		$\nu_2 + \nu_4 + \nu_{10}$	3459.82	3461.79	3466.76	
$\nu_2 + 2\nu_8$	3462.02	3462.25	3472.04	3496.90	$\nu_6 + \nu_{10} + \nu_{12}$	3473.49	3470.48	3474.54	3480.10
$\nu_4 + 2\nu_6$	3475.38	3474.25	3488.05		$\nu_2 + \nu_7 + \nu_8$	3476.20	3478.08	3490.41	3504.59
$2\nu_4 + \nu_{12}$	3493.21	3491.55	3500.06		$\nu_3 + \nu_6 + \nu_8$	3493.69	3496.31	3500.53	
$\nu_2 + 2\nu_7$	3504.29	3504.74	3516.66	3514.40	$\nu_2 + 2\nu_4$	3665.61	3664.92	3664.37	3658.70
$\nu_8 + 2\nu_{12}$	3790.03	3788.11	3801.87	3810.97	$\nu_{10} + \nu_{11}$	3800.77	3801.88	3803.51	3808.97
$\nu_6 + \nu_8 + 2\nu_{10}$	3806.95	3808.66	3816.58	3825.05	$\nu_1 + \nu_{10}$	3833.64	3833.74	3833.27	3842.00
$\nu_2 + \nu_{10} + \nu_{12}$	3885.22	3885.02	3888.34	3892.46	$\nu_8 + \nu_{11}$	3903.97	3907.97	3912.73	3920.50
$\nu_9 + \nu_{10}$	3918.63	3923.58	3921.08	3928.00	$\nu_7 + \nu_{11}$	3924.07	3925.56	3927.84	3931.22
$\nu_3 + \nu_8 + 2\nu_{10}$	3926.66	3931.07	3936.52	3946.82	$\nu_6 + \nu_7 + \nu_8 + \nu_{10}$	3929.21	3954.66	3938.84	3948.58
$3\nu_{10} + \nu_{12}$	3929.63	3926.65	3941.16	3944.31	$\nu_1 + \nu_8$	3939.54	3941.01	3946.68	3953.81
$\nu_7 + \nu_9$	4039.00	4043.92	4042.51	4046.94	$\nu_2 + 2\nu_6$	4042.32	4040.76	4043.91	4049.49
$\nu_7 + 2\nu_{10} + \nu_{12}$	4043.17	4043.91	4054.67	4057.72	$4\nu_4$	4087.53	4086.85	4079.89	4076.00
$\nu_4 + \nu_9$	-	-	4119.87	4129.40	$\nu_6 + \nu_{11}$	-	-	4199.86	4206.59
$\nu_2 + \nu_6 + \nu_{12}$	-	-	4284.02	4288.41	$\nu_2 + 2\nu_8 + \nu_{10}$	-	-	4303.53	4297.50
$\nu_5 + \nu_6$	-	-	4302.81	4310.10	$\nu_3 + 2\nu_4 + \nu_7$	-	-	4314.32	4311.40
$\nu_6 + 2\nu_{10} + \nu_{12}$	-	-	4308.11	4312.67	$\nu_6 + \nu_9$	-	-	4316.23	4321.77
$\nu_3 + \nu_{11}$	-	-	4323.42	4328.65	$\nu_3 + \nu_6 + \nu_8 + \nu_{10}$	-	-	4322.80	4332.40
$\nu_{11} + \nu_{12}$	-	-	4401.84	4407.70	$\nu_2 + \nu_3 + \nu_{12}$	-	-	4409.99	4411.00
$\nu_3 + \nu_9$	-	-	4435.67	4439.79	$\nu_1 + \nu_{12}$	-	-	4455.94	4460.03
$\nu_4 + \nu_6 + \nu_{10} + \nu_{12}$	-	-	4503.39	4508.90	$\nu_5 + \nu_{12}$	-	-	4509.94	4514.65
$2\nu_3 + \nu_7 + \nu_8$	-	-	4559.26	4567.60	$\nu_2 + \nu_{11}$	-	-	4592.11	4596.89
$\nu_1 + \nu_2$	-	-	4628.01	4631.80	$\nu_2 + 2\nu_{10} + \nu_{12}$	-	-	4698.07	4700.00
$\nu_2 + \nu_9$	-	-	4724.45	4729.75	$\nu_7 + \nu_{10} + \nu_{11}$	-	-	4751.01	4748.70
$\nu_9 + 2\nu_{10}$	-	-	4754.97	4764.24	$\nu_1 + 2\nu_8$	-	-	4874.67	4887.10
$2\nu_4 + \nu_{11}$	-	-	5022.36	5025.00	$\nu_1 + \nu_6 + \nu_{10}$	-	-	5044.42	5058.50
$\nu_5 + \nu_6 + \nu_{10}$	-	-	5115.20	5124.00	$\nu_5 + \nu_6 + \nu_7$	-	-	5236.39	5245.00
$2\nu_6 + \nu_{11}$	-	-	5411.16	5425.00	$\nu_4 + \nu_9 + \nu_{12}$	-	-	5554.21	5556.00
$\nu_1 + \nu_6 + \nu_{12}$	-	-	5667.51	5672.00	$\nu_5 + \nu_6 + \nu_{12}$	-	-	5727.70	5735.00
$\nu_1 + \nu_3 + \nu_{12}$	-	-	5782.24	5788.00	$3\nu_8 + \nu_{11}$	-	-	5789.08	5792.00
$\nu_2 + \nu_6 + \nu_{11}$	-	-	5791.86	5800.00	$\nu_2 + \nu_6 + \nu_9$	-	-	5923.64	5918.77
$\nu_2 + \nu_3 + \nu_{11}$	-	-	5914.00	5927.57	$2\nu_{11}$	-	-	5934.83	5939.40
$\nu_5 + \nu_6 + 2\nu_{10}$	-	-	5947.13	5953.70	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	-	-	5952.03	5960.30
$\nu_5 + \nu_{11}$	-	-	5989.60	5994.79	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_{12}$	-	-	6065.39	6071.58
$2\nu_5$	-	-	6131.67	6138.00	$\nu_5 + \nu_9$	-	-	6144.92	6150.98

(Suite...)

Bande	Réf. 73	Réf. 74	NT <sup>a</sup>	Exp. <sup>b</sup>	Bande	Réf. 73	Réf. 74	NT <sup>a</sup>	Exp. <sup>b</sup>
$\nu_3 + \nu_5 + \nu_8 + \nu_{10}$	-	-	6174.83	6165.10	$2\nu_9$	-	-	6190.78	6197.00
$\nu_2 + 2\nu_3 + \nu_{11}$	-	-	7240.66	7232.00	$\nu_1 + \nu_3 + \nu_{11}$	-	-	7273.39	7277.00
$\nu_1 + \nu_3 + \nu_9$	-	-	7421.74	7417.00	$\nu_3 + \nu_5 + \nu_9$	-	-	7472.40	7474.00
$2\nu_5 + \nu_{12}$	-	-	7557.03	7561.00	$2\nu_9 + \nu_{12}$	-	-	7611.25	7620.00
$\nu_2 + \nu_5 + \nu_9$	-	-	7766.14	7763.00	$\nu_5 + \nu_9 + 2\nu_{10}$	-	-	7796.64	7800.00
<b>rms<sup>† c</sup></b>	5.12	4.98	<b>2.68</b>						
<b>rms<sup>† d</sup></b>	12.85	13.05	<b>4.84</b>						
<b>rms<sup>† e</sup></b>	14.14	14.38	<b>5.24</b>						
<b>rms<sup>† f</sup></b>	-	-	<b>5.86</b>						

Toutes les valeurs sont en  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>a</sup> NT : calculs effectués avec notre nouvelle SEP et notre code NMVar avec la base  $F_{\kappa 2}(13)$ .<sup>b</sup> Données expérimentales, référence 176.<sup>†</sup> Écart moyen  $\text{Obs}-E_v[i]$  pour les niveaux <sup>c</sup> fondamentaux, <sup>d</sup> jusqu'à  $4100 \text{ cm}^{-1}$ , <sup>e</sup> jusqu'à  $4100 \text{ cm}^{-1}$  sans tenir compte des fondamentales et <sup>f</sup> jusqu'à  $7800 \text{ cm}^{-1}$ .

## 4.2.2 Isotopologues $D_{2h}$ $^{12}\text{C}_2\text{D}_4$ et $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$

Afin de tester la précision de notre nouvelle SEP, nous avons étendu l'étude des centres de bande à quelques isotopologues de l'éthylène  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ . Dans un premier temps, nous avons considéré les deux espèces  $^{12}\text{C}_2\text{D}_4$  et  $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$ , qui présentent le double avantage de conserver la symétrie  $D_{2h}$  du système, et d'avoir été partiellement étudiés expérimentalement, et donc pour lesquels nous possédons quelques centres de bande observés. Pour le calcul des niveaux vibrationnels de ces deux espèces, une technique similaire à celle employée pour l'isotopologue principal a été appliquée : nous avons utilisé la même surface d'énergie potentielle *ab initio*, exprimée en coordonnées internes symétrisées, que celle employée pour  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ , et nous avons substitué les masses atomiques de l'isotopologue considéré lors de la construction de l'opérateur Hamiltonien. Nous avons également considéré la même structure d'équilibre que celle optimisée pour  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ . Enfin, l'Hamiltonien initial calculé à l'ordre dix a été réduit à l'ordre six, et employé dans NMVar pour le calcul des niveaux d'énergie.

Les résultats que nous présentons pour ces deux espèces isotopiques ont été obtenus avec la base vibrationnelle de taille modérée  $F(9)$ , qui n'est certes pas suffisante pour converger correctement les niveaux vibrationnels excités, et donc servir de base pour un calcul rovibrationnel, mais qui permet de converger correctement les fondamentales à  $J = 0$  des deux isotopologues, et donc d'envisager une comparaison avec les données observées disponibles. Notons que nous nous limitons à cette simple base, car les deux isotopologues  $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$  et surtout  $^{12}\text{C}_2\text{D}_4$  ont une abondance isotopique très faible. Ainsi, les espèces  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  et  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$  présentent, respectivement, une abondance de 97.73% et 2.20%, soit 99.93% cumulés. L'ensemble des autres espèces isotopiques, entre autres  $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$  et  $^{12}\text{C}_2\text{D}_4$ , représentent donc une part d'environ 0.07%. Pour cette raison, ces

TABLE 4.5 – Comparaison entre les centres de bande de la molécule  $^{12}\text{C}_2\text{D}_4$  calculés dans ce travail (Calc., base  $F(9)$ ) et observés (Obs.). Les “shifts” isotopiques calculés et observés sont également rapportés.

Bande	$^{12}\text{C}_2\text{D}_4$			$^{12}\text{C}_2\text{H}_4$		Shifts isotopiques $\Delta$		
	Obs. <sup>a</sup>	Calc.	Obs.-Calc.	Obs.	Calc.	$\Delta$ Calc. <sup>b</sup>	$\Delta$ Obs. <sup>b</sup>	$\Delta$ Obs.-Calc.
$\nu_{10}$	593.34 <sup>177</sup>	590.79	2.55	825.92	822.23	231.44	232.58	1.14
$\nu_7$	719.77 <sup>177</sup>	720.45	-0.68	948.77	949.51	229.06	229.00	-0.06
$\nu_4$	729.96 <sup>177</sup>	729.33	0.63	1025.58	1024.93	295.60	295.62	0.02
$\nu_8$	780.00 <sup>96</sup>	774.06	5.94	939.86	934.42	160.36	159.86	-0.50
$\nu_3$	984.60	984.48	0.12	1343.31	1342.28	357.80	358.71	0.91
$\nu_6$	1001.10 <sup>178</sup>	1001.51	-0.41	1225.41	1224.09	222.58	224.31	1.73
$\nu_{12}$	1076.98 <sup>91</sup>	1075.70	1.28	1442.44	1440.68	364.99	365.46	0.47
$\nu_2$	1518.00 <sup>96</sup>	1516.55	1.45	1626.17	1624.18	107.64	108.17	0.53
$\nu_{11}$	2201.00	2198.44	2.56	2988.63	2985.35	786.91	787.63	0.72
$\nu_1$	2261.60	2260.21	1.39	3021.85	3019.06	758.85	760.25	1.40
$\nu_5$	2315.40	2312.47	2.93	3082.36	3079.78	767.31	766.96	-0.35
$\nu_9$	2341.84 <sup>179</sup>	2339.24	2.60	3104.33	3101.65	762.41	762.49	0.08
$\nu_3 + \nu_{12}$	2060.00	2054.96	5.04		2777.46	722.50		
$\nu_{11} + 2\nu_{12}$	4342.00	4334.58	7.41		5813.59	1479.01		
$\nu_1 + \nu_3 + \nu_{12}$	4316.00	4308.38	7.62	5788.00	5781.40	1473.01	1472.00	-1.01
$\nu_1 + \nu_{11}$	4428.60	4426.55	2.05		5945.79	1519.24		
$\nu_5 + \nu_{11}$	4476.20	4471.45	4.75	5994.79	5989.45	1518.00	1518.59	0.59
$\nu_5 + \nu_9$	4626.82 <sup>180</sup>	4621.54	5.28	6150.98	6144.84	1523.31	1524.16	0.85
$2\nu_{11} + \nu_3 + \nu_{12}$	6424.00	6418.04	5.96					
$3\nu_{11}$	6538.00	6535.51	2.49					
$2\nu_1 + \nu_3 + \nu_{12}$	6542.00	6549.89	-7.89					
$\nu_9 + 2\nu_{11}$	6625.30	6623.65	1.65					
$2\nu_1 + \nu_{11}$	6640.00	6639.66	0.34					
$2\nu_5 + \nu_3 + \nu_{12}$	6649.00	6640.97	8.03					
$2\nu_9 + \nu_3 + \nu_{12}$	6710.00	6699.69	10.31					
$2\nu_5 + \nu_{11}$	6742.30	6738.56	3.74					
$\nu_5 + \nu_9 + 2\nu_{12}$	6755.50	6750.97	4.53					
$2\nu_9 + \nu_{11}$	6805.10	6800.93	4.17					
$\nu_1 + \nu_5 + \nu_9$	6864.50	6861.65	2.85					
$2\nu_5 + \nu_9$	6889.00	6881.49	7.51					
$3\nu_9$	6987.0	6979.80	7.70					
<b>rms<sup>c</sup></b>			<b>2.42</b>					
<b>rms<sup>d</sup></b>			<b>4.81</b>					

Toutes les valeurs sont en  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>a</sup> Niveaux observés rapportés dans la référence 181 si aucune autre précisée.

<sup>b</sup> Shifts isotopiques déterminés comme  $\Delta = E(^{12}\text{C}_2\text{H}_4) - E(^{12}\text{C}_2\text{D}_4)$ .

<sup>c</sup> Moyenne quadratique (Obs.-Calc.) pour les bandes fondamentales.

<sup>d</sup> Moyenne quadratique (Obs.-Calc.) sur l'ensemble des bandes observées.

isotopologues sont très peu étudiés dans la littérature, et l'on ne dispose pas de données sur les niveaux rovibrationnels. De plus, d'un point de vue pratique, les deux espèces  $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$  et  $^{12}\text{C}_2\text{D}_4$ , puisqu'elles ne brisent pas la symétrie  $D_{2h}$  du système, sont d'un intérêt moindre, contrairement à l'isotopologue  $C_{2v}$   $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$  par exemple.

Nous donnons dans les Tables 4.5 et 4.6 les niveaux de vibration calculés ainsi que la comparaison avec les centres de bandes observés correspondants disponibles. Pour les



TABLE 4.6 – Comparaison entre les centres de bande de la molécule  $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$  calculés dans ce travail (Calc., base  $F(9)$ ) et observés (Obs.)<sup>89,90</sup>. Les shifts isotopiques calculés et observés sont également rapportés.

Bande	$^{13}\text{C}_2\text{H}_4$		$^{12}\text{C}_2\text{H}_4$		Shifts isotopiques $\Delta$			
	Obs.	Calc.	Obs-Cal.	Obs.	Calc.	$\Delta$ Calc.	$\Delta$ Obs.	$\Delta$ Obs-Cal.
$\nu_{10}$		821.22		825.92	822.23	1.01		
$\nu_8$		921.49		939.86	934.42	12.92		
$\nu_7$		944.50		948.77	949.51	5.01		
$\nu_4$		1025.14		1025.58	1024.93	-0.21		
$\nu_6$		1206.51		1225.41	1224.09	17.58		
$\nu_3$		1328.31		1343.31	1342.28	13.96		
$\nu_{12}$	1436.65 <sup>89</sup>	1434.90	1.75	1442.44	1440.68	5.78	5.79	0.01
$\nu_2$		1583.97		1626.17	1624.18	40.21		
$\nu_{11}$	2969.60 <sup>90</sup>	2966.46	3.14	2988.63	2985.35	18.88	19.03	0.15
$\nu_1$		3008.22		3021.85	3019.06	10.84		
$\nu_5$		3068.79		3082.36	3079.78	10.98		
$\nu_9$		3090.52		3104.33	3101.65	11.13		
<b>rms</b>			<b>2.54</b>					

Toutes les valeurs sont en  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>a</sup> Les shifts isotopiques sont déterminés comme  $\Delta = E(^{12}\text{C}_2\text{H}_4) - E(^{13}\text{C}_2\text{H}_4)$ .

deux espèces, un nombre très limité de niveaux est donc connu. Concernant l’isotopologue  $^{12}\text{C}_2\text{D}_4$ , Duncan *et al.*<sup>86</sup> et plus tard Tan *et al.*<sup>91,179,182,183</sup> ont analysé la plupart des bandes fondamentales, mais aussi quelques bandes de combinaison. Pour l’isotopologue  $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$  en revanche, la situation est très différente, car seules quelques bandes fondamentales ont été analysées par Tan *et al.*<sup>89,90</sup>.

D’une manière générale, l’accord avec les observations est plutôt bon pour les deux espèces, bien que des informations manquent pour  $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$ . Cela confirme donc la validité de notre SEP pour le calcul du spectre des isotopologues de l’éthylène. L’écart moyen entre les niveaux calculés *ab initio* et les bandes observées est du même ordre que pour l’isotopologue principal  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ , à savoir inférieur à  $3 \text{ cm}^{-1}$  pour les fondamentales ( $2.4 \text{ cm}^{-1}$  pour  $^{12}\text{C}_2\text{D}_4$  et pour  $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$ ) et à  $5 \text{ cm}^{-1}$  pour les premières harmoniques et bandes de combinaison ( $4.8 \text{ cm}^{-1}$  pour  $^{12}\text{C}_2\text{D}_4$ ). Cependant, l’information la plus importante de ces tables n’est pas l’écart entre les bandes calculées et les bandes observées, mais l’écart entre les “shifts” isotopiques calculés et déduits des enregistrements expérimentaux. En effet, il est apparent dans les deux Tables que l’écart entre les “shifts” isotopiques, pour les deux espèces, est très inférieur à l’écart entre les centres de bande (car les “shifts” sont souvent d’un ou deux ordres de grandeur plus faibles que les énergies des niveaux). Ainsi, typiquement, la précision sur le calcul des “shifts” isotopiques est inférieure à  $0.4 - 0.5\%$ . Nous possédons donc une méthode très efficace et précise pour prédire les centres de bande des isotopologues de l’éthylène, dont les spectres sont bien moins connus que celui

de  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  : à partir des centres de bande analysés ou observés, il suffit d'ajouter le "shift" isotopique calculé correspondant pour obtenir une estimation des centres de bande de l'isotopologue considéré, avec une précision supérieure à la précision absolue de la SEP. Ainsi, pour des "shifts" inférieurs à  $100\text{ cm}^{-1}$ , la précision sur la prédiction des centres de bande sera inférieure à  $0.5\text{ cm}^{-1}$ , voire inférieure à  $0.05\text{ cm}^{-1}$  pour des "shifts" faibles (inférieurs à  $10\text{ cm}^{-1}$ ). Cette approche peut donc permettre, de façon rapide et peu coûteuse, de fournir un spectre *ab initio* très précis pour des isotopologues peu ou pas étudiés.

### 4.2.3 Isotopologue $C_{2v}$ $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$

Comme nous l'avons évoqué auparavant, l'isotopologue  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$  est le deuxième plus abondant après  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ . Pourtant, très peu d'études, théoriques ou expérimentales, existent dans la littérature au sujet de cette molécule. Seuls Tan *et al.*<sup>184</sup> (pour la bande  $\nu_{12}$ ) et Flaud *et al.* (pour les niveaux<sup>92</sup> de la pentade  $\nu_{10}/\nu_8/\nu_7/\nu_4/\nu_6$  entre 700 et 1190  $\text{cm}^{-1}$ , mais également pour les intensités<sup>185</sup>) ont analysé quelques bandes de cet isotopologue de l'éthylène. D'un point de vue théorique, la substitution isotopique  $^{13}\text{C} \rightarrow ^{12}\text{C}$  brise la symétrie  $D_{2h}$  du système. Le calcul des niveaux vibrationnels par l'approche variationnelle devient donc plus fastidieux, car le nombre de termes dans le développement de l'Hamiltonien augmente (multiplié par trois par rapport aux espèces  $D_{2h}$ ) et la matrice hamiltonienne se divise en blocs deux fois plus gros (quatre blocs au lieu de huit dans le groupe  $C_{2v}$ ). Cela nous oblige à considérer une base vibrationnelle plus petite que celle utilisée pour converger les niveaux de  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ . Nous donnons dans la Table 4.7 les niveaux de vibration calculés avec la base  $F(9)$ , ainsi que la comparaison avec les centres de bandes observés correspondants disponibles. Les "shifts" isotopiques pour des niveaux jusqu'à  $3300\text{ cm}^{-1}$  sont également présentés. D'une manière générale, les prédictions *ab initio* sont en bon accord avec les centres de bandes analysées, et la précision sur les niveaux vibrationnels est du même ordre que pour  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  et les isotopologues  $D_{2h}$ . On constate à nouveau que la précision sur les "shifts" isotopiques est supérieure à celle des niveaux vibrationnels. Ces "shifts" permettront de déterminer les centres de bandes encore non analysés avec une meilleure précision, pour être utilisés lors du calcul des positions et intensités de raies rovibrationnelles de  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$  (chapitre 5).

## 4.3 Niveaux rovibrationnels $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$

La prédiction théorique des niveaux rotationnels et rovibrationnels de molécules penta- et hexa-atomiques au moyen de calculs variationnels, et avec la précision requise par la spectroscopie à haute résolution, représente encore aujourd'hui un vrai défi. Dans cette section nous présentons les résultats obtenus pour les niveaux purement rotationnels de

TABLE 4.7 – Comparaison entre les centres de bande de la molécule  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$  calculés dans ce travail (Calc., base  $F(9)$ ) et observés (Obs.)<sup>92,184</sup>. Les shifts isotopiques calculés et observés sont également rapportés.

Bande	$^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$			$^{12}\text{C}_2\text{H}_4$		Shifts isotopiques $\Delta$		
	Obs.	Calc.	Obs.-Calc.	Obs.	Calc.	$\Delta$ Calc.	$\Delta$ Obs.	$\Delta$ Obs.-Calc.
$\nu_{10}$	825.41	822.09	3.32	825.93	822.41	0.32	0.52	-0.20
$\nu_8$	932.20	927.21	4.98	939.86	934.60	7.39	7.66	-0.28
$\nu_7$	947.44	948.03	-0.58	948.77	949.69	1.67	1.33	0.34
$\nu_4$	1025.70	1025.22	0.48	1025.59	1025.10	-0.12	-0.11	-0.01
$\nu_6$	1215.00	1215.65	-0.65	1225.41	1224.22	8.57	10.41	-1.84
$\nu_3$		1336.02		1343.31	1342.41	6.39		
$\nu_{12}$	1439.35 <sup>184</sup>	1438.17	1.18	1442.44	1440.83	2.66	3.09	-0.44
$\nu_2$		1605.08		1626.17	1624.42	19.34		
$2\nu_{10}$		1656.42		1664.16	1658.87	2.45		
$\nu_8 + \nu_{10}$		1751.07		1765.78	1758.59	7.51		
$\nu_7 + \nu_{10}$		1776.93		1781.01	1779.11	2.18		
$\nu_4 + \nu_{10}$		1849.10		1851.51	1849.35	0.25		
$2\nu_8$		1860.10		1879.72	1874.93	14.83		
$\nu_7 + \nu_8$		1877.67		1888.63	1886.23	8.56		
$2\nu_7$		1899.21		1899.74	1902.60	3.38		
$\nu_4 + \nu_8$		1947.06		1958.27	1954.36	7.30		
$\nu_4 + \nu_7$		1966.04		1965.44	1967.49	1.45		
$\nu_6 + \nu_{10}$		2032.99		2047.76	2041.85	8.86		
$2\nu_4$		2047.59		2051.17	2047.36	-0.23		
$\nu_3 + \nu_{10}$		2160.84		2172.50	2167.69	6.85		
$\nu_4 + \nu_6$		2241.28		2251.50	2249.72	8.44		
$\nu_3 + \nu_7$		2282.46		2291.50	2290.55	8.09		
$\nu_2 + \nu_{10}$		2417.67		2439.00	2437.23	19.56		
$3\nu_{10}$		2499.47		2504.00	2502.07	2.60		
$\nu_2 + \nu_7$		2548.04		2571.00	2570.22	22.18		
$2\nu_3$		2670.21		2685.30	2683.43	13.21		
$\nu_7 + 2\nu_8$		2813.88		2829.80	2829.39	15.51		
$3\nu_7$		2854.41		2854.00	2859.35	4.94		
$\nu_2 + \nu_3$		2933.21		2961.60	2959.53	26.32		
$\nu_{11}$		2978.01		2988.63	2985.83	7.82		
$\nu_1$		3014.12		3021.85	3019.64	5.52		
$\nu_2 + \nu_{12}$		3061.21		3078.46	3075.65	14.45		
$\nu_5$		3071.74		3082.36	3080.30	8.56		
$2\nu_{10} + \nu_{12}$		3093.44		3104.87	3100.85	7.42		
$\nu_9$		3096.46		3104.87	3102.17	5.71		
$2\nu_2$		3204.80		3239.00	3239.95	35.15		
$\nu_2 + 2\nu_{10}$		3249.02		3276.20	3274.03	25.01		
<b>rms</b>			<b>2.52</b>					

Toutes les valeurs sont en  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>a</sup> Niveaux observés rapportés dans la référence 92 si aucune autre précisée.

<sup>b</sup> Les shifts isotopiques sont déterminés comme  $\Delta = E(^{12}\text{C}_2\text{H}_4) - E(^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4)$ .

l'état de base, et les niveaux rovibrationnels de deux "polyades", les bandes  $\nu_4/\nu_7/\nu_{10}/\nu_{12}$  et  $\nu_9/\nu_{11}$ , calculés jusqu'à  $J = 20$ . Ces calculs permettent à la fois de valider la SEP, notre méthode de calcul (et les différentes techniques mises en place pour réduire la taille du problème) et la procédure d'optimisation de la géométrie d'équilibre.

### 4.3.1 Niveaux de l'état de base

Il est bien connu que les énergies rotationnelles de l'état de base sont avant tout déterminées par la géométrie d'équilibre et par la forme de la SEP au fond du puits de potentiel. Les expériences précédentes de notre équipe quant au calcul des niveaux rotationnels de molécules telles que  $\text{CH}_4$  ou  $\text{PH}_3$ , à partir de diverses SEP *ab initio*<sup>70,71,186</sup>, suggère que les niveaux rotationnels à  $J = 1$  sont relativement peu sensibles à de petites variations des constantes de forces de la SEP, mais dépendent au contraire fortement de petites erreurs dans la géométrie d'équilibre. Cette observation a été confirmée dans le cas de la molécule d'éthylène au cours du chapitre 2.

Comme indiqué dans la Table 2.8, les calculs des niveaux d'énergie rotationnels  $J = 1$  de l'état de base, réalisés à différents niveaux de théorie *ab initio*, ont indiqué que les structures d'équilibre déterminées de façon purement *ab initio* ne permettent pas d'atteindre la précision nécessaire pour les niveaux rotationnels  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Nous avons donc procédé à une optimisation empirique de la géométrie à l'équilibre, selon la procédure détaillée au chapitre 2, afin d'améliorer les prédictions de notre SEP, selon une stratégie similaire à celle utilisée par Pawlowski et al.<sup>107</sup> pour obtenir des structures d'équilibre fiables<sup>a</sup>. Cette optimisation conduit à la détermination d'un ensemble de trois paramètres d'équilibre, utilisés par la suite lors du développement de l'Hamiltonien de Watson-Eckart.

En ce qui concerne le calcul des niveaux d'énergie rovibrationnels, les éléments matriciels de cet Hamiltonien sont calculés dans la base couplée décrite au chapitre précédent (équation (3.116)). Dans ce travail, les fonctions rovibrationnelles utilisées sont les fonctions réduites  $F_{\kappa 2}(13 \rightarrow 6)$  pour les niveaux où  $1 \leq J \leq 10$  et  $F_{\kappa 2}(13 \rightarrow 5)$  pour  $11 \leq J \leq 20$ . Pour ces deux bases, le cutoff vibrationnel  $E_{max}$  a été fixé à  $16000 \text{ cm}^{-1}$ , par rapport à l'énergie de point zéro ZPE. Bien évidemment, avec un tel cutoff nous considérons presque toutes les fonctions d'onde vibrationnelles de  $F_{\kappa 2}(13)$ , ce qui signifie qu'il n'y a pas compression de la base au cours de la procédure VSS dans ces calculs. Nous avons cependant remplacé les centres de bande calculés par leurs valeurs observées, issues de la référence 176 – hormis les bandes  $\nu_4, \nu_7, \nu_9, \nu_{10}, \nu_{11}, \nu_{12}$  pour lesquelles nous avons utilisé les centres de bande issus des analyses<sup>80</sup> – comme corrections empiriques dans la procédure VSS. Cela permet de se concentrer plus précisément sur la dépendance rotationnelle des erreurs résiduelles par rapport au nombre quantique  $J$ , erreurs tracées sur la Figure 4.3 jusqu'à  $J = 5$ .

La Figure 4.3 montre une amélioration sensible des niveaux rotationnels calculés à

---

a. Comme nous l'avons évoqué au chapitre précédent, notre méthode diffère principalement de celle de Pawlowski par la prise en compte de l'ensemble des contributions vibrationnelles à l'énergie rotationnelle, et peut donc être considérée comme plus précise.

TABLE 4.8 – Niveaux d’énergie rotationnels de l’état de base de  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ , calculés à partir de notre SEP avec notre équilibre optimisé, et comparés aux valeurs déduites de l’expérience (référence 80).

Attribution				Énergie ( $\text{cm}^{-1}$ )			Attribution				Énergie ( $\text{cm}^{-1}$ )		
$J$	$K_a$	$K_c$	$C$	Réf. 80	NT <sup>a</sup>	$\delta^b$	$J$	$K_a$	$K_c$	$C$	Réf. 80	NT <sup>a</sup>	$\delta^b$
1	0	1	$B_{1g}$	1.82910	1.82909	0.00001	5	3	2	$B_{2g}$	63.01212	63.01223	-0.00011
2	0	2	$A_g$	5.48158	5.48154	0.00004	8	0	8	$A_g$	64.71980	64.71809	0.00171
1	1	1	$B_{3g}$	5.69258	5.69253	0.00005	7	2	6	$A_g$	66.92058	66.92029	0.00029
1	1	0	$B_{2g}$	5.86554	5.86561	-0.00007	7	2	5	$B_{1g}$	67.60816	67.60873	-0.00057
2	1	2	$B_{2g}$	9.17773	9.17756	0.00017	6	3	4	$B_{2g}$	74.00917	74.00925	-0.00008
2	1	1	$B_{3g}$	9.69662	9.69661	0.00001	6	3	3	$B_{3g}$	74.01891	74.01900	-0.00009
3	0	3	$B_{1g}$	10.94607	10.94597	0.00009	4	4	1	$A_g$	81.47055	81.47041	0.00014
3	1	3	$B_{3g}$	14.40191	14.40153	0.00038	4	4	0	$B_{1g}$	81.47055	81.47041	0.00014
3	1	2	$B_{2g}$	15.43953	15.43970	-0.00017	8	2	7	$B_{1g}$	81.48091	81.48045	0.00046
4	0	4	$A_g$	18.20571	18.20551	0.00020	8	2	6	$A_g$	82.60020	82.60111	-0.00091
2	2	1	$B_{1g}$	21.28590	21.28597	-0.00007	7	3	5	$B_{3g}$	86.84975	86.84980	-0.00005
2	2	0	$A_g$	21.29158	21.29165	-0.00007	7	3	4	$B_{2g}$	86.87401	86.87410	-0.00009
4	1	4	$B_{2g}$	21.36100	21.36034	0.00066	5	4	2	$A_g$	90.62626	90.62652	-0.00026
4	1	3	$B_{3g}$	23.08966	23.09008	-0.00042	5	4	1	$B_{1g}$	90.62627	90.62654	-0.00027
3	2	2	$A_g$	26.77280	26.77284	-0.00004	6	4	3	$B_{1g}$	101.61688	101.61710	-0.00022
3	2	1	$B_{1g}$	26.80114	26.80122	-0.00008	6	4	2	$A_g$	101.61697	101.61719	-0.00022
5	0	5	$B_{1g}$	27.23881	27.23843	0.00038	7	4	4	$A_g$	114.44445	114.44462	-0.00017
5	1	5	$B_{3g}$	30.04979	30.04878	0.00101	7	4	3	$B_{1g}$	114.44477	114.44494	-0.00017
5	1	4	$B_{2g}$	32.64058	32.64126	-0.00068	5	5	1	$B_{2g}$	126.13059	126.13071	-0.00012
4	2	3	$B_{1g}$	34.08411	34.08410	0.00001	5	5	0	$B_{3g}$	126.13059	126.13071	-0.00012
4	2	2	$A_g$	34.16883	34.16893	-0.00010	8	4	5	$B_{1g}$	129.11126	129.11139	-0.00013
6	0	6	$A_g$	38.02002	38.01933	0.00069	8	4	4	$A_g$	129.11224	129.11236	-0.00012
6	1	6	$B_{2g}$	40.46218	40.46072	0.00146	6	5	1	$B_{2g}$	137.11497	137.11541	-0.00044
5	2	4	$A_g$	43.21591	43.21584	0.00007	6	5	2	$B_{3g}$	137.11497	137.11541	-0.00044
5	2	3	$B_{1g}$	43.41230	43.41248	-0.00018	7	5	3	$B_{2g}$	149.93316	149.93354	-0.00038
6	1	5	$B_{3g}$	44.08381	44.08471	-0.00090	7	5	2	$B_{3g}$	149.93317	149.93354	-0.00037
3	3	1	$B_{3g}$	46.52040	46.52057	-0.00017	6	6	0	$A_g$	180.48994	180.49065	-0.00071
3	3	0	$B_{2g}$	46.52052	46.52069	-0.00017	6	6	1	$B_{1g}$	180.48994	180.49065	-0.00071
7	0	7	$B_{1g}$	50.52235	50.52123	0.00112	7	6	2	$A_g$	193.30222	193.30290	-0.00068
7	1	7	$B_{3g}$	52.59142	52.58941	0.00201	7	6	1	$B_{1g}$	193.30222	193.30290	-0.00068
4	3	2	$B_{2g}$	53.84670	53.84683	-0.00013	8	6	3	$A_g$	207.94741	207.94799	-0.00059
4	3	1	$B_{3g}$	53.84751	53.84765	-0.00014	8	6	2	$B_{1g}$	207.94741	207.94799	-0.00059
6	2	5	$B_{1g}$	54.16334	54.16318	0.00016	7	7	0	$B_{2g}$	244.53568	244.53679	-0.00111
6	2	4	$A_g$	54.55179	54.55212	-0.00033	7	7	1	$B_{3g}$	244.53568	244.53679	-0.00111
7	1	6	$B_{2g}$	57.40855	57.40966	-0.00111	8	8	0	$A_g$	318.25260	318.25414	-0.00155
5	3	3	$B_{3g}$	63.00886	63.00897	-0.00011	8	8	1	$B_{1g}$	318.25260	318.25414	-0.00155
<b>rms<sup>c</sup></b>				<b>0.00062</b>									

Toutes les valeurs sont en  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>a</sup> NT : Notre travail, niveaux calculés avec NMVar, à partir de notre SEP.

<sup>b</sup>  $\delta$  représente l’écart avec les niveaux de l’état de base déduits de l’expérience dans la référence 80.

<sup>c</sup> Moyenne quadratique (Obs.-Calc.) des niveaux rotationnels de l’état de base jusqu’à  $J = 8$ .

partir de notre SEP, en utilisant les équilibres *ab initio* cc-pVQZ et cc-pCVQZ, par rapport à la version “morsifiée” de la surface CCSD(T)/cc-pVTZ initialement calculée par Martin<sup>96</sup>. De plus, comme nous l’attendions, l’optimisation empirique de la structure d’équilibre permet de réduire sensiblement les erreurs résiduelles par rapport aux pré-

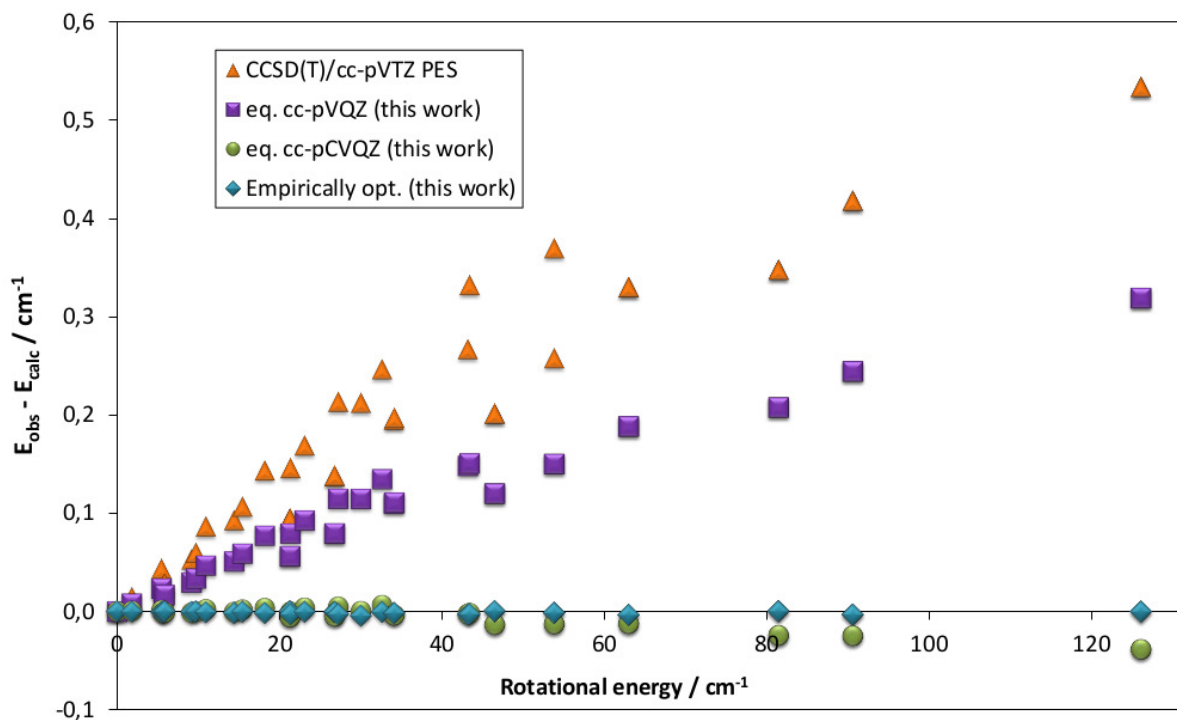


FIGURE 4.3 – Écart entre les niveaux rotationnels de l'état de base de <sup>12</sup>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> déduits de l'expérience et calculés, jusqu'à  $J = 5$ , pour trois ensembles de paramètres d'équilibre. Une comparaison avec les niveaux calculés à partir de la SEP "morsifiée" par Avila et Carrington<sup>73</sup> est présentée. "Empirically opt" correspond à l'équilibre optimisé empiriquement.

dictions purement *ab initio*, et améliore donc la précision des niveaux rotationnels. Les niveaux rotationnels de l'état de base jusqu'à  $J = 8$  sont donnés dans la Table 4.8. La comparaison avec les analyses des données expérimentales montre un très bon accord, avec un écart moyen (Obs.-Calc) de  $0.00062 \text{ cm}^{-1}$ .

### 4.3.2 La tétrade $\nu_{10}/\nu_7/\nu_4/\nu_{12}$

La région de la tétrade ( $700 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) a été analysée dans deux études indépendantes ces dernières années. Ulenikov *et al.* ont ainsi publié les paramètres de leur modèle effectif<sup>79</sup>, mais n'ont pas donné les niveaux rovibrationnels calculés. Nous avons cependant pu confronter nos prédictions aux dernières analyses effectuées par l'équipe MSA du GSMA (en collaboration avec les groupes de Bruxelles et Dijon), en cours de publication<sup>187</sup>. Les niveaux rovibrationnels des bandes  $\nu_{10}$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_4$  et  $\nu_{12}$  jusqu'à  $J = 5$  sont donnés dans la Table 4.9. La comparaison avec les analyses des données expérimentales montre à nouveau un très bon accord, avec un écart moyen (Obs.-Calc) de  $0.0043 \text{ cm}^{-1}$  jusque  $J = 10$ .

### 4.3. Niveaux rovibrationnels $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$

TABLE 4.9: Dépendance rotationnelle des niveaux d'énergie de la tétrade  $\nu_{10}/\nu_7/\nu_4/\nu_{12}$  de  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  comparée aux valeurs déduites des spectres expérimentaux (référence<sup>187</sup>).

Attribution				Énergie (cm <sup>-1</sup> )			Attribution				Énergie (cm <sup>-1</sup> )		
Bande	$J$	$K_a$	$K_c$ $C$	Obs. <sup>c</sup>	NT	$\delta^a$	Bande	$J$	$K_a$	$K_c$ $C$	Obs. <sup>c</sup>	NT	$\delta^a$
$\nu_{10}$	0	0	0 $B_{3u}$	825.92650	825.92650	0.00000	$\nu_{10}$	1	0	1 $B_{3u}$	827.73753	827.73756	-0.00003
$\nu_{10}$	2	0	2 $B_{3u}$	831.35468	831.35476	-0.00008	$\nu_{10}$	1	1	1 $B_{3u}$	831.47028	831.47032	-0.00004
$\nu_{10}$	1	1	0 $B_{3u}$	831.62770	831.62785	-0.00015	$\nu_{10}$	2	1	2 $B_{3u}$	834.93487	834.93485	0.00002
$\nu_{10}$	2	1	1 $B_{3u}$	835.40713	835.40744	-0.00031	$\nu_{10}$	3	0	3 $B_{3u}$	836.76819	836.76832	-0.00013
$\nu_{10}$	3	1	3 $B_{3u}$	840.12868	840.12858	0.00010	$\nu_{10}$	3	1	2 $B_{3u}$	841.07311	841.07367	-0.00056
$\nu_{10}$	4	0	4 $B_{3u}$	843.96357	843.96375	-0.00018	$\nu_{10}$	2	2	1 $B_{3u}$	846.60665	846.60701	-0.00036
$\nu_{10}$	2	2	0 $B_{3u}$	846.61153	846.61190	-0.00036	$\nu_{10}$	4	1	4 $B_{3u}$	847.04817	847.04794	0.00023
$\nu_{10}$	4	1	3 $B_{3u}$	848.62173	848.62260	-0.00087	$\nu_{10}$	3	2	2 $B_{3u}$	852.03949	852.03992	-0.00043
$\nu_{10}$	3	2	1 $B_{3u}$	852.06387	852.06434	-0.00047	$\nu_{10}$	5	0	5 $B_{3u}$	852.92208	852.92225	-0.00017
$\nu_{10}$	5	1	5 $B_{3u}$	855.68882	855.68841	0.00041	$\nu_{10}$	5	1	4 $B_{3u}$	858.04752	858.04878	-0.00126
$\nu_{10}$	4	2	3 $B_{3u}$	859.27934	859.27987	-0.00053	$\nu_{10}$	4	2	2 $B_{3u}$	859.35225	859.35289	-0.00064
$\nu_{10}$	5	2	4 $B_{3u}$	868.32284	868.32349	-0.00065	$\nu_{10}$	5	2	3 $B_{3u}$	868.49200	868.49289	-0.00089
$\nu_{10}$	3	3	1 $B_{3u}$	871.10605	871.10683	-0.00078	$\nu_{10}$	3	3	0 $B_{3u}$	871.10614	871.10693	-0.00079
$\nu_{10}$	4	3	2 $B_{3u}$	878.35896	878.35987	-0.00091	$\nu_{10}$	4	3	1 $B_{3u}$	878.35963	878.36053	-0.00090
$\nu_{10}$	5	3	3 $B_{3u}$	887.42886	887.42991	-0.00105	$\nu_{10}$	5	3	2 $B_{3u}$	887.43151	887.43257	-0.00106
$\nu_{10}$	4	4	1 $B_{3u}$	905.04732	905.04871	-0.00139	$\nu_{10}$	4	4	0 $B_{3u}$	905.04732	905.04871	-0.00139
$\nu_{10}$	5	4	2 $B_{3u}$	914.11182	914.11336	-0.00154	$\nu_{10}$	5	4	1 $B_{3u}$	914.11184	914.11337	-0.00153
$\nu_{10}$	5	5	0 $B_{3u}$	948.43911	948.44131	-0.00220	$\nu_{10}$	5	5	1 $B_{3u}$	948.43911	948.44131	-0.00220
$\nu_7$	0	0	0 $B_{2u}$	948.77091	948.77091	0.00000	$\nu_7$	1	0	1 $B_{2u}$	950.59558	950.59559	-0.00001
$\nu_7$	2	0	2 $B_{2u}$	954.23991	954.23994	-0.00003	$\nu_7$	1	1	1 $B_{2u}$	954.62549	954.62544	0.00005
$\nu_7$	1	1	0 $B_{2u}$	954.79083	954.79089	-0.00006	$\nu_7$	2	1	2 $B_{2u}$	958.10933	958.10918	0.00015
$\nu_7$	2	1	1 $B_{2u}$	958.60533	958.60555	-0.00022	$\nu_7$	3	0	3 $B_{2u}$	959.69391	959.69396	-0.00005
$\nu_7$	3	1	3 $B_{2u}$	963.33197	963.33168	0.00029	$\nu_7$	3	1	2 $B_{2u}$	964.32384	964.32427	-0.00043
$\nu_7$	4	0	4 $B_{2u}$	966.94276	966.94280	-0.00004	$\nu_7$	4	1	4 $B_{2u}$	970.28979	970.28930	0.00049
$\nu_7$	2	2	1 $B_{2u}$	970.69142	970.69144	-0.00002	$\nu_7$	2	2	0 $B_{2u}$	970.69640	970.69642	-0.00002
$\nu_7$	4	1	3 $B_{2u}$	971.94233	971.94305	-0.00072	$\nu_7$	5	0	5 $B_{2u}$	975.96725	975.96722	0.00003
$\nu_7$	3	2	2 $B_{2u}$	976.16447	976.16452	-0.00005	$\nu_7$	3	2	1 $B_{2u}$	976.18932	976.18941	-0.00009
$\nu_7$	5	1	5 $B_{2u}$	978.97818	978.97743	0.00076	$\nu_7$	5	1	4 $B_{2u}$	981.45521	981.45628	-0.00106
$\nu_7$	4	2	3 $B_{2u}$	983.45788	983.45798	-0.00010	$\nu_7$	4	2	2 $B_{2u}$	983.53223	983.53244	-0.00021
$\nu_7$	5	2	4 $B_{2u}$	992.56824	992.56840	-0.00015	$\nu_7$	5	2	3 $B_{2u}$	992.74077	992.74118	-0.00041
$\nu_7$	3	3	1 $B_{2u}$	996.71270	996.71274	-0.00004	$\nu_7$	3	3	0 $B_{2u}$	996.71279	996.71283	-0.00004
$\nu_7$	4	3	2 $B_{2u}$	1004.01812	1004.01822	-0.00010	$\nu_7$	4	3	1 $B_{2u}$	1004.01877	1004.01888	-0.00010
$\nu_7$	5	3	3 $B_{2u}$	1013.15376	1013.15394	-0.00017	$\nu_7$	5	3	2 $B_{2u}$	1013.15638	1013.15656	-0.00018
$\nu_4$	0	0	0 $A_u$	1025.59023	1025.59023	0.00000	$\nu_4$	1	0	1 $A_u$	1027.43300	1027.43307	-0.00007
$\nu_4$	2	0	2 $A_u$	1031.11176	1031.11196	-0.00020	$\nu_4$	1	1	1 $A_u$	1031.19156	1031.19165	-0.00009
$\nu_4$	1	1	0 $A_u$	1031.37763	1031.37787	-0.00024	$\nu_7$	4	4	1 $B_{2u}$	1032.74886	1032.74895	-0.00008
$\nu_7$	4	4	0 $B_{2u}$	1032.74886	1032.74896	-0.00009	$\nu_4$	2	1	2 $A_u$	1034.69105	1034.69114	-0.00008
$\nu_4$	2	1	1 $A_u$	1035.24924	1035.24976	-0.00052	$\nu_4$	3	0	3 $A_u$	1036.61300	1036.61337	-0.00037
$\nu_4$	3	1	3 $A_u$	1039.93608	1039.93614	-0.00006	$\nu_4$	3	1	2 $A_u$	1041.05221	1041.05314	-0.00093
$\nu_7$	5	4	2 $B_{2u}$	1041.87655	1041.87669	-0.00014	$\nu_7$	5	4	1 $B_{2u}$	1041.87656	1041.87670	-0.00014
$\nu_4$	4	0	4 $A_u$	1043.91681	1043.91734	-0.00053	$\nu_4$	2	2	1 $A_u$	1046.52404	1046.52461	-0.00057
$\nu_4$	2	2	0 $A_u$	1046.53077	1046.53135	-0.00058	$\nu_4$	4	1	4 $A_u$	1046.92180	1046.92182	-0.00002
$\nu_4$	4	1	3 $A_u$	1048.78100	1048.78247	-0.00146	$\nu_4$	3	2	2 $A_u$	1052.05253	1052.05330	-0.00077
$\nu_4$	3	2	1 $A_u$	1052.08613	1052.08696	-0.00083	$\nu_4$	5	0	5 $A_u$	1052.99771	1052.99838	-0.00067
$\nu_4$	5	1	5 $A_u$	1055.64210	1055.64205	0.00005	$\nu_4$	5	1	4 $A_u$	1058.42788	1058.42999	-0.00211
$\nu_4$	4	2	3 $A_u$	1059.41841	1059.41944	-0.00103	$\nu_4$	4	2	2 $A_u$	1059.51878	1059.51996	-0.00118
$\nu_4$	5	2	4 $A_u$	1068.61701	1068.61836	-0.00135	$\nu_4$	5	2	3 $A_u$	1068.84930	1068.85100	-0.00170
$\nu_4$	3	3	1 $A_u$	1071.31001	1071.31126	-0.00125	$\nu_4$	3	3	0 $A_u$	1071.31017	1071.31141	-0.00124
$\nu_4$	4	3	2 $A_u$	1078.69487	1078.69641	-0.00153	$\nu_4$	4	3	1 $A_u$	1078.69594	1078.69748	-0.00154
$\nu_7$	5	5	0 $B_{2u}$	1078.77819	1078.77837	-0.00018	$\nu_7$	5	5	1 $B_{2u}$	1078.77819	1078.77837	-0.00018

(Suite...)

Attribution					Énergie (cm <sup>-1</sup> )			Attribution					Énergie (cm <sup>-1</sup> )		
Bande	<i>J</i>	<i>K<sub>a</sub></i>	<i>K<sub>c</sub></i>	<i>C</i>	Obs. <sup>c</sup>	NT	δ <sup>a</sup>	Bande	<i>J</i>	<i>K<sub>a</sub></i>	<i>K<sub>c</sub></i>	<i>C</i>	Obs. <sup>c</sup>	NT	δ <sup>a</sup>
ν <sub>4</sub>	5	3	3	A <sub>u</sub>	1087.93089	1087.93279	-0.00190	ν <sub>4</sub>	5	3	2	A <sub>u</sub>	1087.93514	1087.93705	-0.00191
ν <sub>4</sub>	4	4	0	A <sub>u</sub>	1105.63087	1105.63307	-0.00220	ν <sub>4</sub>	4	4	1	A <sub>u</sub>	1105.63087	1105.63307	-0.00220
ν <sub>4</sub>	5	4	2	A <sub>u</sub>	1114.86208	1114.86465	-0.00257	ν <sub>4</sub>	5	4	1	A <sub>u</sub>	1114.86211	1114.86467	-0.00256
ν <sub>4</sub>	5	5	0	A <sub>u</sub>	1149.48332	1149.48678	-0.00346	ν <sub>4</sub>	5	5	1	A <sub>u</sub>	1149.48332	1149.48678	-0.00346
ν <sub>12</sub>	0	0	0	B <sub>1u</sub>	1442.44256	1442.44256	0.00000	ν <sub>12</sub>	1	0	1	B <sub>1u</sub>	1444.27661	1444.27659	0.00002
ν <sub>12</sub>	2	0	2	B <sub>1u</sub>	1447.93856	1447.93849	0.00007	ν <sub>12</sub>	1	1	1	B <sub>1u</sub>	1448.19382	1448.19355	0.00027
ν <sub>12</sub>	1	1	0	B <sub>1u</sub>	1448.37481	1448.37467	0.00014	ν <sub>12</sub>	2	1	2	B <sub>1u</sub>	1451.68087	1451.68044	0.00044
ν <sub>12</sub>	2	1	1	B <sub>1u</sub>	1452.22383	1452.22377	0.00006	ν <sub>12</sub>	3	0	3	B <sub>1u</sub>	1453.41613	1453.41596	0.00017
ν <sub>12</sub>	3	1	3	B <sub>1u</sub>	1456.90762	1456.90694	0.00068	ν <sub>12</sub>	3	1	2	B <sub>1u</sub>	1457.99336	1457.99342	-0.00005
ν <sub>12</sub>	4	0	4	B <sub>1u</sub>	1460.69116	1460.69083	0.00033	ν <sub>12</sub>	4	1	4	B <sub>1u</sub>	1463.86965	1463.86862	0.00103
ν <sub>12</sub>	2	2	1	B <sub>1u</sub>	1463.97401	1463.97322	0.00079	ν <sub>12</sub>	2	2	0	B <sub>1u</sub>	1463.98014	1463.97935	0.00079
ν <sub>12</sub>	4	1	3	B <sub>1u</sub>	1465.67842	1465.67862	-0.00020	ν <sub>12</sub>	3	2	2	B <sub>1u</sub>	1469.47582	1469.47496	0.00086
ν <sub>12</sub>	3	2	1	B <sub>1u</sub>	1469.50639	1469.50558	0.00081	ν <sub>12</sub>	5	0	5	B <sub>1u</sub>	1469.74031	1469.73971	0.00061
ν <sub>12</sub>	5	1	5	B <sub>1u</sub>	1472.56135	1472.55988	0.00147	ν <sub>12</sub>	5	1	4	B <sub>1u</sub>	1475.27206	1475.27243	-0.00037
ν <sub>12</sub>	4	2	3	B <sub>1u</sub>	1476.80664	1476.80569	0.00095	ν <sub>12</sub>	4	2	2	B <sub>1u</sub>	1476.89803	1476.89721	0.00082
ν <sub>12</sub>	5	2	4	B <sub>1u</sub>	1485.96228	1485.96120	0.00108	ν <sub>12</sub>	5	2	3	B <sub>1u</sub>	1486.17402	1486.17324	0.00078
ν <sub>12</sub>	3	3	1	B <sub>1u</sub>	1489.51092	1489.50916	0.00177	ν <sub>12</sub>	3	3	0	B <sub>1u</sub>	1489.51105	1489.50929	0.00177
ν <sub>12</sub>	4	3	2	B <sub>1u</sub>	1496.85799	1496.85616	0.00183	ν <sub>12</sub>	4	3	1	B <sub>1u</sub>	1496.85890	1496.85707	0.00183
ν <sub>12</sub>	5	3	3	B <sub>1u</sub>	1506.04645	1506.04454	0.00191	ν <sub>12</sub>	5	3	2	B <sub>1u</sub>	1506.05007	1506.04817	0.00190
ν <sub>12</sub>	4	4	1	B <sub>1u</sub>	1524.88112	1524.87801	0.00311	ν <sub>12</sub>	4	4	0	B <sub>1u</sub>	1524.88112	1524.87801	0.00311
ν <sub>12</sub>	5	4	2	B <sub>1u</sub>	1534.06279	1534.05959	0.00321	ν <sub>12</sub>	5	4	1	B <sub>1u</sub>	1534.06281	1534.05961	0.00321
ν <sub>12</sub>	5	5	0	B <sub>1u</sub>	1570.07703	1570.07220	0.00483	ν <sub>12</sub>	5	5	1	B <sub>1u</sub>	1570.07703	1570.07220	0.00483
<b>rms<sup>b</sup></b>						<b>0.0043</b>									

Toutes les valeurs en cm<sup>-1</sup>.

<sup>a</sup> δ est l'écart avec la référence<sup>187</sup> ν<sub>10</sub>/ν<sub>7</sub>/ν<sub>4</sub>/ν<sub>12</sub> pour les niveaux, les centres de bandes étant ajustés aux valeurs expérimentales lors de la procédure VSS.

<sup>b</sup> Écart RMS (Obs.-Calc.) pour les bandes ν<sub>10</sub>/ν<sub>7</sub>/ν<sub>4</sub>/ν<sub>12</sub> jusqu'à *J* = 10.

<sup>c</sup> Obs. : Niveaux déduits des spectres observés, référence<sup>187</sup>.

### 4.3.3 La “diade” ν<sub>9</sub>/ν<sub>11</sub>

Les bandes ν<sub>9</sub> et ν<sub>11</sub> sont les deux bandes d'élongation fondamentales, actives en infrarouge, les plus élevées en énergie (autour de 3000 cm<sup>-1</sup>). La principale difficulté dans la détermination précise des niveaux de ces deux bandes provient du fait que des niveaux à trois ou quatre quanta interviennent également dans cette région, ce qui nécessite l'utilisation d'une base plus grande pour assurer la convergence des états vibrationnels et rovibrationnels. La précision atteinte pour le calcul des fondamentales ν<sub>9</sub> et ν<sub>11</sub> sera donc inférieure à celle des bandes fondamentales d'énergie plus basse, à cause des résonances. Elle donne cependant une bonne indication de la qualité de la surface d'énergie potentielle.

Comme pour les niveaux de l'état de base, nous avons comparé les écarts entre les énergies calculées avec différents équilibres *ab initio*, notre équilibre optimisé et la surface “morsifiée” cc-pVTZ, avec les analyses issues de données expérimentales de Loroño *et al.*<sup>80</sup>.



TABLE 4.10 – Dépendance rotationnelle des niveaux d'énergie de la diade  $\nu_9/\nu_{11}$  de  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  comparée aux valeurs déduites des spectres expérimentaux (référence<sup>80</sup>).

Attribution				Énergie (cm <sup>-1</sup> )			Attribution				Énergie (cm <sup>-1</sup> )				
Bande	<i>J</i>	<i>K<sub>a</sub></i>	<i>K<sub>c</sub></i>	<i>C</i>	Obs. <sup>c</sup>	NT	$\delta^a$	Bande	<i>J</i>	<i>K<sub>a</sub></i>	<i>K<sub>c</sub></i>	<i>C</i>	Obs. <sup>c</sup>	NT	$\delta^a$
$\nu_{11}$	0	0	0	$B_{1u}$	2988.640	2988.640	0.000	$\nu_9$	2	0	2	$B_{3u}$	3110.347	3110.344	0.003
$\nu_{11}$	1	0	1	$A_u$	2990.466	2990.466	0.000	$\nu_9$	1	1	1	$A_u$	3110.551	3110.550	0.002
$\nu_{11}$	2	0	2	$B_{1u}$	2994.113	2994.113	0.000	$\nu_9$	1	1	0	$B_{1u}$	3110.724	3110.724	0.000
$\nu_{11}$	1	1	1	$B_{2u}$	2994.321	2994.321	0.000	$\nu_9$	2	1	2	$B_{1u}$	3114.029	3114.026	0.003
$\nu_{11}$	1	1	0	$B_{3u}$	2994.497	2994.496	0.001	$\nu_{11}$	5	5	0	$B_{2u}$	3114.546	3114.539	0.006
$\nu_{11}$	2	1	2	$B_{3u}$	2997.798	2997.796	0.002	$\nu_{11}$	5	5	1	$B_{3u}$	3114.553	3114.539	0.014
$\nu_{11}$	2	1	1	$B_{2u}$	2998.326	2998.325	0.001	$\nu_9$	2	1	1	$A_u$	3114.553	3114.544	0.010
$\nu_{11}$	3	0	3	$A_u$	2999.568	2999.569	0.000	$\nu_9$	3	0	3	$B_{2u}$	3115.799	3115.792	0.007
$\nu_{11}$	3	1	3	$B_{2u}$	3003.009	3003.006	0.003	$\nu_9$	3	1	3	$A_u$	3119.242	3119.238	0.004
$\nu_{11}$	3	1	2	$B_{3u}$	3004.066	3004.064	0.001	$\nu_9$	3	1	2	$B_{1u}$	3120.275	3120.270	0.005
$\nu_{11}$	4	0	4	$B_{1u}$	3006.815	3006.815	0.000	$\nu_9$	4	0	4	$B_{3u}$	3123.043	3123.030	0.013
$\nu_{11}$	2	2	1	$A_u$	3009.891	3009.887	0.004	$\nu_9$	2	2	1	$B_{2u}$	3126.089	3126.087	0.002
$\nu_{11}$	2	2	0	$B_{1u}$	3009.897	3009.893	0.004	$\nu_9$	2	2	0	$B_{3u}$	3126.095	3126.093	0.002
$\nu_{11}$	4	1	4	$B_{3u}$	3009.950	3009.947	0.003	$\nu_9$	4	1	4	$B_{1u}$	3126.186	3126.181	0.005
$\nu_{11}$	4	1	3	$B_{2u}$	3011.711	3011.710	0.001	$\nu_9$	4	1	3	$A_u$	3127.907	3127.909	-0.001
$\nu_{11}$	3	2	2	$B_{1u}$	3015.370	3015.363	0.007	$\nu_9$	3	2	2	$B_{3u}$	3131.564	3131.557	0.007
$\nu_{11}$	3	2	1	$A_u$	3015.399	3015.392	0.007	$\nu_9$	3	2	1	$B_{2u}$	3131.592	3131.585	0.007
$\nu_{11}$	5	0	5	$A_u$	3015.830	3015.831	-0.001	$\nu_9$	5	0	5	$B_{2u}$	3132.056	3132.034	0.022
$\nu_{11}$	5	1	5	$B_{2u}$	3018.617	3018.613	0.004	$\nu_9$	5	1	5	$A_u$	3134.857	3134.851	0.006
$\nu_{11}$	5	1	4	$B_{3u}$	3021.255	3021.254	0.002	$\nu_9$	5	1	4	$B_{1u}$	3137.435	3137.432	0.003
$\nu_{11}$	4	2	3	$A_u$	3022.670	3022.663	0.007	$\nu_9$	4	2	3	$B_{2u}$	3138.858	3138.845	0.013
$\nu_{11}$	4	2	2	$B_{1u}$	3022.758	3022.751	0.007	$\nu_9$	4	2	2	$B_{3u}$	3138.943	3138.930	0.013
$\nu_{11}$	5	2	4	$B_{1u}$	3031.788	3031.780	0.007	$\nu_9$	5	2	4	$B_{3u}$	3147.969	3147.954	0.015
$\nu_{11}$	5	2	3	$A_u$	3031.992	3031.985	0.007	$\nu_9$	5	2	3	$B_{2u}$	3148.166	3148.150	0.016
$\nu_{11}$	3	3	1	$B_{2u}$	3035.083	3035.077	0.006	$\nu_9$	3	3	1	$A_u$	3151.230	3151.225	0.005
$\nu_{11}$	3	3	0	$B_{3u}$	3035.083	3035.077	0.006	$\nu_9$	3	3	0	$B_{1u}$	3151.230	3151.225	0.005
$\nu_{11}$	4	3	2	$B_{3u}$	3042.399	3042.383	0.016	$\nu_9$	4	3	2	$B_{1u}$	3158.539	3158.528	0.011
$\nu_{11}$	4	3	1	$B_{2u}$	3042.400	3042.384	0.016	$\nu_9$	4	3	1	$A_u$	3158.540	3158.529	0.011
$\nu_{11}$	5	3	3	$B_{2u}$	3051.549	3051.533	0.016	$\nu_9$	5	3	3	$A_u$	3167.680	3167.662	0.018
$\nu_{11}$	5	3	2	$B_{3u}$	3051.552	3051.536	0.016	$\nu_9$	5	3	2	$B_{1u}$	3167.684	3167.665	0.018
$\nu_{11}$	4	4	1	$A_u$	3069.973	3069.964	0.009	$\nu_9$	4	4	0	$B_{2u}$	3186.043	3186.032	0.011
$\nu_{11}$	4	4	0	$B_{1u}$	3069.973	3069.964	0.009	$\nu_9$	4	4	1	$B_{3u}$	3186.043	3186.032	0.011
$\nu_{11}$	5	4	2	$B_{1u}$	3079.116	3079.091	0.025	$\nu_9$	5	4	2	$B_{3u}$	3195.177	3195.160	0.017
$\nu_{11}$	5	4	1	$A_u$	3079.116	3079.091	0.025	$\nu_9$	5	4	1	$B_{2u}$	3195.177	3195.160	0.017
$\nu_9$	0	0	0	$B_{3u}$	3104.878	3104.878	0.000	$\nu_9$	5	5	1	$A_u$	3230.517	3230.498	0.018
$\nu_9$	1	0	1	$B_{2u}$	3106.703	3106.702	0.001	$\nu_9$	5	5	0	$B_{1u}$	3230.517	3230.498	0.018
<b>rms<sup>b</sup></b>						<b>0.010</b>									

Toutes les valeurs en cm<sup>-1</sup>.

<sup>a</sup>  $\delta$  est l'écart avec la référence<sup>80</sup>  $\nu_9/\nu_{11}$  pour les niveaux, les centres de bandes étant ajustés aux valeurs expérimentales lors de la procédure VSS.

<sup>b</sup> Écart RMS (Obs.-Calc.) pour les bandes  $\nu_9/\nu_{11}$  jusqu'à  $J = 5$ .

<sup>c</sup> Obs. : Niveaux déduits des spectres observés, référence<sup>80</sup>.

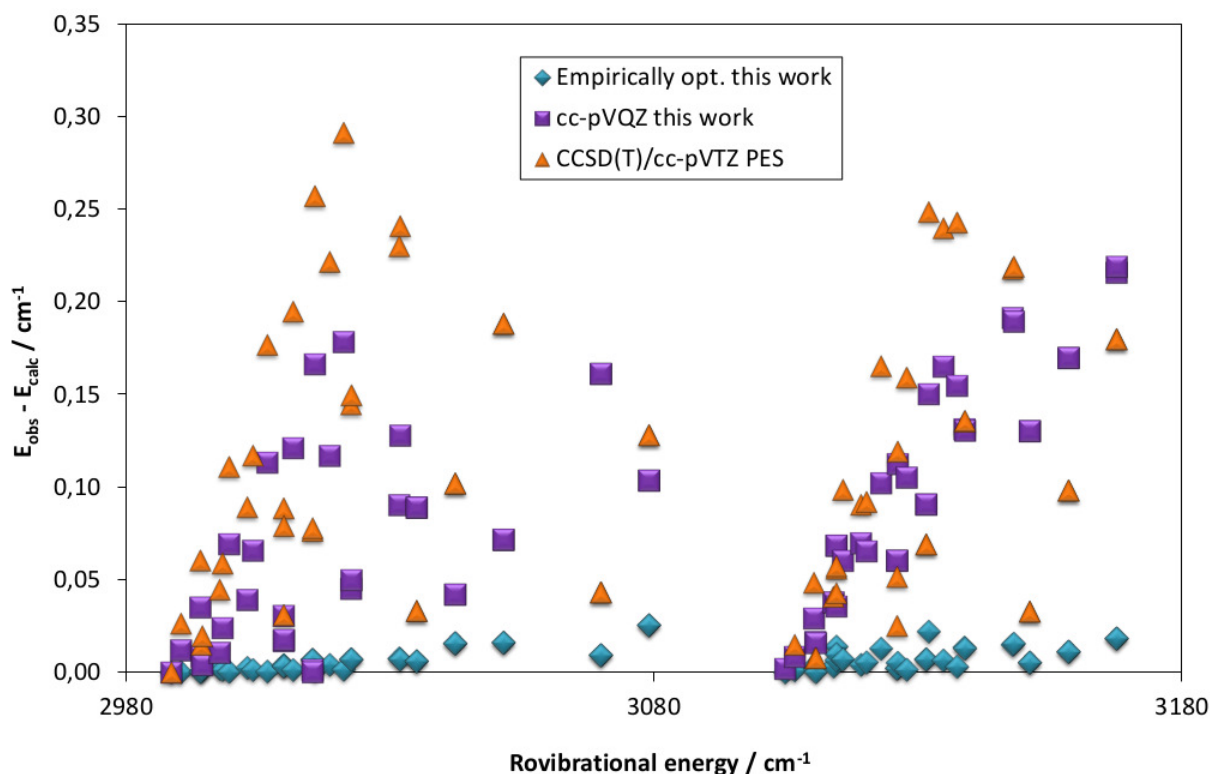


FIGURE 4.4 – Écart entre les niveaux rovibrationnels de la diade  $\nu_9/\nu_{11}$  de  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  déduits de l'expérience et calculés, jusqu'à  $J = 5$ , pour deux ensembles de paramètres d'équilibre. Les résultats "cc-pVTZ" correspondent à un calcul effectué avec notre code et la SEP "morsifiée" par Avila et Carrington. Pour l'ensemble des calculs, l'erreur purement vibrationnelle a été soustraite (voir texte). "Empirically opt" correspond à l'équilibre optimisé empiriquement.

La Figure 4.4 donne une comparaison des niveaux de vibration-rotation des bandes la  $\nu_9/\nu_{11}$ , l'erreur sur la vibration pure étant soustraite de toutes les versions de calcul lors de la procédure VSS en ajustant les centres de bandes aux données observées. À nouveau la géométrie d'équilibre optimisée donne les meilleurs résultats, en améliorant sensiblement la précision des niveaux rovibrationnels par rapport aux prédictions purement *ab initio*. Ces niveaux rovibrationnels, calculés jusqu'à  $J = 20$ , sont présentés jusqu'à  $J = 8$  dans la Table 4.10. L'accord avec les analyses rapportées par Loroño *et al.*<sup>80</sup> est également très bon, avec un écart moyen (moyenne quadratique) de  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  jusque  $J = 5$ . Notons que l'étude de Loroño *et al.* constitue une étude préliminaire de cette région, et n'inclus que deux bandes en interaction dans le modèle spectroscopique. La précision obtenue sur leur ajustement est de l'ordre de  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  sur l'ensemble des niveaux analysés. Encore une fois, cela confirme les progrès importants apportés par notre nouvelle SEP quant à la précision des niveaux vibrationnels et rovibrationnels.

## 4.4 Résumé du chapitre

### Les notions à retenir...

Les résultats de calculs variationnels en vue d'une validation de notre nouvelle SEP pour la molécule d'éthylène et ses isotopologues ont été présentés.

- Les centres de bande de la molécule principale  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  et des isotopologues  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ ,  $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$  et  $^{12}\text{C}_2\text{D}_4$  ont été calculés avec une précision inférieure à  $3\text{ cm}^{-1}$  pour les bandes fondamentales et  $5\text{ cm}^{-1}$  pour les premières harmoniques.
- Les niveaux rotationnels et rovibrationnels de  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  ont été déterminés avec une précision atteinte pour la première fois pour des calculs variationnels *ab initio* d'une molécule hexa-atomique ( $0.01\text{ cm}^{-1}$  à  $J = 10$  pour les premières fondamentales).
- Cette précision pour les niveaux rovibrationnels ne peut être atteinte que par une bonne précision sur la structure d'équilibre, déterminée à partir de notre procédure d'optimisation des paramètres d'équilibre.
- La SEP présentée au chapitre 2 représente une amélioration sensible par rapport aux précédentes surfaces *ab initio* présentes dans la littérature.

### Les références en lien avec ce chapitre...

Voici une liste non exhaustive des principaux articles ou ouvrages auxquels ce chapitre fait référence.

J.M.L. MARTIN, T.J. LEE, P.R. TAYLOR ET J.P. FRANÇOIS. *The anharmonic-force field of ethylene,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , by means of accurate ab-initio calculations*, J. Chem. Phys., **103**, 2589 (1995).

G. AVILA ET T.JR. CARRINGTON. *Using a pruned basis, a non-product quadrature grid, and the exact Watson normal-coordinate kinetic energy operator to solve the vibrational Schrodinger equation for  $\text{C}_2\text{H}_4$* , J. Chem. Phys., **111**, 2265 (2011).

M.A. LORONO GONZALEZ *et al.* *High-resolution spectroscopy and preliminary global analysis of C-H stretching vibrations of  $\text{C}_2\text{H}_4$  in the 3000 and 6000  $\text{cm}^{-1}$  regions*, J. Quant. Spectrosc. Ra., **136**, 244106 (2010).

T. DELAHAYE, A.V. NIKITIN, M. REY, P.G. SZALAY ET V.G. TYUTEREV. *A new accurate ground-state potential energy surface of ethylene and predictions for rotational and vibrational energy levels*, J. Chem. Phys., **141**, 104301 (2014).



# Prédictions variationnelles des spectres infrarouges de l'éthylène

*Points essentiels :*

- Intensités de l'éthylène  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$
- Intensités de l'isotopologue  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$
- Extension aux hautes températures

## Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Calculs des intensités de l'éthylène . . . . .</b>	<b>182</b>
5.1.1	Absorption intégrée pour les transitions dipolaires électriques . . . . .	182
5.1.2	Règles de sélection des transitions dipolaires électriques . . . . .	183
5.1.3	Comparaison des nouvelles surfaces de moment dipolaire . . . . .	184
<b>5.2</b>	<b>Prédictions des raies de l'éthylène <math>^{12}\text{C}_2\text{H}_4</math> . . . . .</b>	<b>185</b>
5.2.1	Comparaison avec les données de HITRAN . . . . .	186
5.2.2	Prédictions dans la région 1800-2300 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	191
5.2.3	Bande fondamentale $\nu_4$ . . . . .	193
5.2.4	Bande fondamentale $\nu_{10}$ . . . . .	197
<b>5.3</b>	<b>Prédictions des raies de l'éthylène <math>^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4</math> . . . . .</b>	<b>197</b>
<b>5.4</b>	<b>Extension vers les hautes températures – Perspectives . . . . .</b>	<b>200</b>
<b>5.5</b>	<b>Résumé du chapitre . . . . .</b>	<b>203</b>

---

*Au chapitre précédent, nous avons présenté les calculs variationnels pour les niveaux rovibrationnels de la molécule d'éthylène et de certains de ses isotopologues à partir de notre nouvelle SEP. Ce chapitre s'inscrit dans la continuité directe du précédent. Nous comparons dans ce chapitre les positions et intensités de raies de l'éthylène, calculées à partir des SEP et SMD présentées au chapitre 2 aux données disponibles dans HITRAN 2012 et dans la littérature. Une extension à l'isotopologue  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$  et aux calculs des transitions vers les hautes températures sera présentée en fin de chapitre.*

## 5.1 Calculs des intensités de l'éthylène

### 5.1.1 Absorption intégrée pour les transitions dipolaires électriques

Les intensités (ou coefficient d'absorption intégrée) de raies infrarouges  $S_{is}$  des transitions dipolaires rovibrationnelles  $\nu_{is}$  à une température donnée  $T$  sont exprimées, en unités HITRAN ( $\text{cm.molecule}^{-1}$ ), par

$$S_{is} = \frac{8\pi^3 \cdot 10^{-36}}{3hvQ(T)} I_0 g_{C_i} \nu_{is} e^{-c_2 E_i/T} (1 - e^{-c_2 \nu_{is}/T}) \times \mathcal{T}_{is}, \quad (5.1)$$

où  $c_2 = hc/k$ ,  $g_{C_i}$  et  $E_i$  sont les poids statistiques de spin nucléaire et l'énergie du niveau inférieur. Pour la molécule d'éthylène  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $I_0 = 0.97729$  est l'abondance isotopique et  $g_A = 7$ ,  $g_B = 3$ . La fonction de partition  $Q(T)$  est prise à partir de HITRAN 2012<sup>57</sup>, soit à température ambiante  $Q(296\text{K}) = 11041$ . La force de raie  $\mathcal{T}_{is}$  est le carré de la matrice des moments de transition

$$\mathcal{T}_{is} = \mathcal{T}_{C_i, C_s}^{J_i, J_s} = \sum_{M_i, M_s} |\langle \Phi_{\nu_s, M_i}^{(J_i, C_i)} | \mu_{\Theta}^s | \Phi_{\nu_s, M_s}^{(J_s, C_s)} \rangle|^2, \quad (5.2)$$

avec

$$|\Phi_{\nu, M}^{(J, C)}\rangle = |v; JC; M\rangle = \mathcal{U}|v\rangle |J, K, M\rangle, \quad (5.3)$$

et où la sommation est effectuée sur tous les sous-niveaux magnétiques des états supérieurs et inférieurs. Les fonctions rovibrationnelles  $\Phi$  sont obtenues après diagonalisation de l'Hamiltonien, comme décrit au chapitre précédent, lors de l'étape (iii) de la section 3.3.3. Dans l'équation (5.2),  $\mu_{\Theta}^s$  ( $\Theta = X, Y, Z$ ) sont les composantes du moment dipolaire électrique dans les axes fixes du laboratoire, obtenues à partir des composantes  $\mu_{\theta}^m$  ( $\theta = x, y, z$ ) dans le repère moléculaire d'Eckart, issues des surfaces de moment dipolaire *ab initio*, comme

$$\mu_{\Theta} = \sum_{\theta} \varphi_{\Theta\theta} \mu_{\theta}. \quad (5.4)$$

$\varphi_{\Theta\theta}$  sont les cosinus directeurs et sont des fonctions des trois angles d'Euler. Du fait de l'isotropie de l'espace, en l'absence de champ externe, on peut considérer seulement la composante  $\mu_Z^s$ , de sorte que  $\mathcal{T}_{is}$  s'écrive  $\mathcal{T}_{is} = 3\mathcal{T}_{is}^Z$ . On choisit la composante  $Z$  puisque le lien avec les composantes sphériques, qui servent à calculer facilement les éléments matriciels entre les fonctions 5.2, est direct ( $\mu_Z \equiv \mu_0^{(1)}$ ).

Dans le cas de l'isotopologue  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ , l'abondance isotopique devient  $I_0 = 0.0220$  et les poids statistiques de spin nucléaire  $g_A = 10$ ,  $g_B = 6$ . La fonction de partition est prise à partir de HITRAN 2012, soit à température ambiante  $Q(296\text{K}) = 45197.11$ .

### 5.1.2 Règles de sélection des transitions dipolaires électriques

Le couplage du moment dipolaire avec le champ électrique est responsable des transitions de type dipolaire électrique entre deux états suivant des règles de sélection précises. Les transitions permises entre l'état rovibrationnel  $|V, R\rangle \equiv |v, C_v\rangle |J, n, C_r; M\rangle$  et l'état rovibrationnel  $|V', R'\rangle$  auront lieu lorsque l'élément matriciel correspondant sera non nul. En développant le moment dipolaire dans les axes d'Eckart  $\mu_\theta$  en coordonnées normales

$$\mu_\theta = \mu_\theta^{eq.} + \sum_k \left. \frac{\partial \mu_\theta}{\partial Q_k} \right|_0 Q_k + \dots, \quad (5.5)$$

où  $\mu_\theta^{eq.}$  est le moment dipolaire permanent de la molécule à l'équilibre, cela donne

$$\langle V, R | \mu_Z | V', R' \rangle = \sum_\theta \left[ \mu_\theta^{eq.} \langle V | V' \rangle + \left. \frac{\partial \mu_\theta}{\partial Q_k} \right|_0 \langle V | Q_k | V' \rangle + \dots \right] \langle R | \varphi_{Z\theta} | R' \rangle. \quad (5.6)$$

Les transitions vibrationnelles au sein d'un même état électronique sont contrôlées par le second terme dans (5.6), puisque les fonctions d'onde vibrationnelles d'un même état électronique sont orthogonales entre elles. L'élément matriciel vibrationnel  $\langle V | Q_k | V' \rangle$  est non nul uniquement si  $\Gamma(V) \times \Gamma(V') \ni \Gamma(Q_k)$ . La relation générale pour les transitions vibrationnelles est donnée par  $\Gamma(V) \times \Gamma(V') \ni \Gamma(\mu_\theta)$ , avec  $\Gamma(\mu_\theta)$  donné dans la Table 2.2. Pour l'éthylène, les transitions fondamentales  $|V = 0\rangle, \Gamma(V) = A_g$  actives en infrarouge sont donc données par  $\Gamma(V') = B_{1_u}, B_{2_u}, B_{3_u}$ , ce qui correspond aux bandes  $\nu_7, \nu_9, \nu_{10}, \nu_{11}, \nu_{12}$ <sup>a</sup>. Les bandes actives en infrarouge et en Raman sont présentées dans la Figure 5.1.

Les transitions purement rotationnelles sont contrôlées par le premier terme de (5.6). Ainsi, aussi bien pour les bandes purement rotationnelles que rovibrationnelles, on doit considérer l'élément matriciel  $\langle R | \varphi_{Z\theta} | R' \rangle$ , soit  $\Gamma(R) \times \Gamma(R') \ni \Gamma(\mu_{\varphi_{Z\theta}})$ . La molécule d'éthylène ne possédant pas de moment dipolaire permanent, les transitions purement rotationnelles (interdites) sont induites par des couplages rovibrationnels.

Finalement, pour une molécule de type  $X_2Y_4$ , les règles de sélection pour une transition dipolaire électrique rovibrationnelle sont données, à partir de la Table 2.2, par

$$\Gamma(V'R') = \Gamma(VR) \times A_u, \quad (5.7)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1. \quad (5.8)$$

Concernant l'isotopologue  $C_{2v} \text{ }^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ , si l'axe  $C_2$  est considéré suivant l'axe ( $oz$ ), alors les règles de sélection précédentes sont simplement obtenues en tenant compte de la

a. Une relation identique est obtenue en considérant la polarisabilité  $\alpha$  au lieu du moment dipolaire  $\mu$ , donnant les relations de sélection pour les bandes actives en Raman (voir Table 2.2). Pour les bandes fondamentales, cela donne  $\Gamma(V') = A_g, B_{1_g}, B_{2_g}, B_{3_g}$ , soit les bandes  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_5, \nu_6$ . La bande  $\nu_4$  est donc inactive en infrarouge et en Raman, mais peut être autorisée en infrarouge par couplage de type Coriolis.

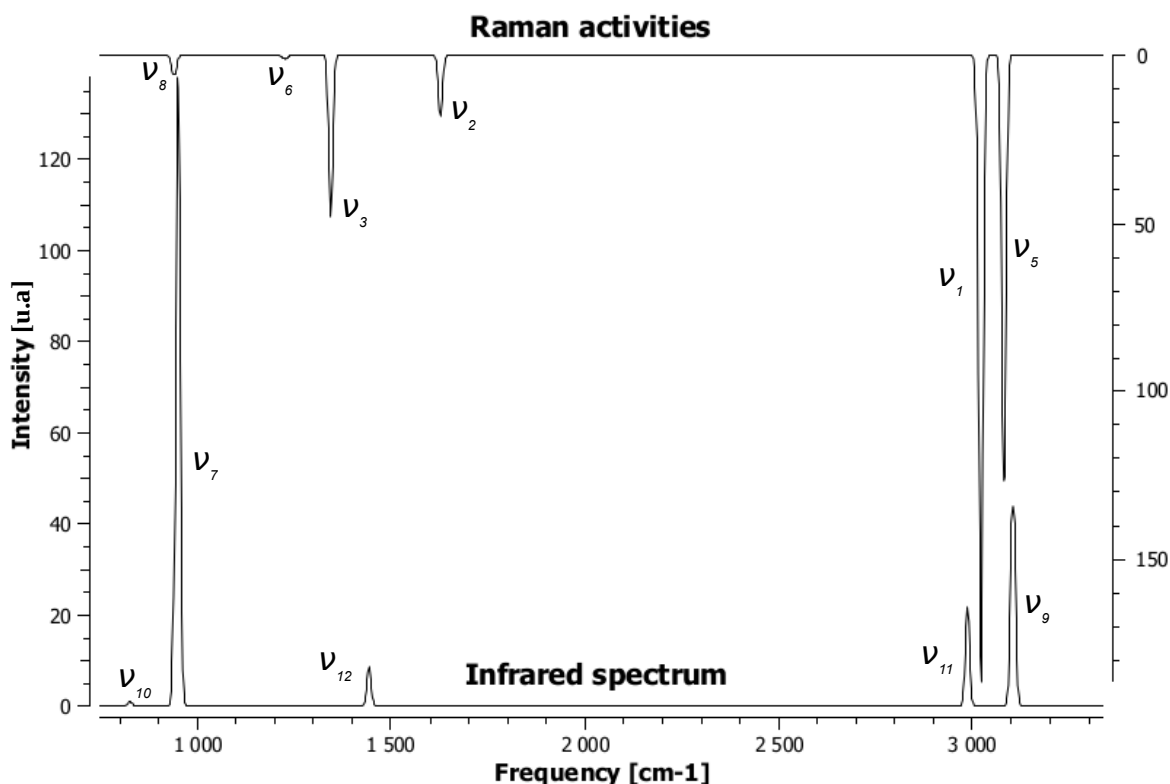


FIGURE 5.1 – Spectre vibrationnel synthétique infrarouge et Raman des modes fondamentaux de l'éthylène (calcul Molpro CCSD(T)). Le mode  $\nu_4$  est inactif.

réduction groupe-sous-groupe ( $A_g, B_{1u}$ )  $\rightarrow$  ( $A_1$ ), ( $B_{1g}, A_u$ )  $\rightarrow$  ( $A_2$ ), ( $B_{2g}, B_{3u}$ )  $\rightarrow$  ( $B_1$ ) et ( $B_{3g}, B_{2u}$ )  $\rightarrow$  ( $B_2$ ), soit  $\Gamma(V'R') = \Gamma(VR) \times A_2$ . Ainsi, pour cet isotopologue, toutes les bandes fondamentales sont actives en infrarouge sauf  $\nu_4$ .

### 5.1.3 Comparaison des nouvelles surfaces de moment dipolaire

Comme nous l'avons évoqué au chapitre 2, deux jeux de surfaces de moment dipolaire ont été calculés dans ce travail, l'une au niveau CCSD(T)/cc-pVQZ et l'autre au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ-F12. Nous donnons dans la Figure 5.2 l'écart entre les intensités calculées variationnellement à partir des deux SMD (VQZ et VTZ-F12) et les données HITRAN, pour les bandes  $\nu_4, \nu_7, \nu_{12}, \nu_{11}, \nu_9$ . Pour cela, nous comparons les intensités calculées jusque  $J = 30$  avec une base réduite  $F_{\kappa 2}(13 \rightarrow r)$ , avec  $r = 5$  sauf pour les cinq modes d'élongation  $C - H$  pour lesquels  $r_{stretch-CH} = 4$ . Dans l'absolu les deux surfaces donnent de très bons résultats, avec des écarts entre les intensités calculées et issues de HITRAN de l'ordre de 1-4%, et les écarts VQZ-VTZ-F12 sont parfois inférieurs à la précision expérimentale. La surface cc-pVQZ semble cependant donner des résultats en meilleur accord avec les données HITRAN pour les premières fondamentales ( $\nu_4, \nu_7, \nu_{12}$ ). Pour cette raison, nous avons utilisé la surface cc-pVQZ dans l'ensemble des calculs dont les résultats sont présentés dans ce qui suit. Une comparaison plus poussée des deux sur-



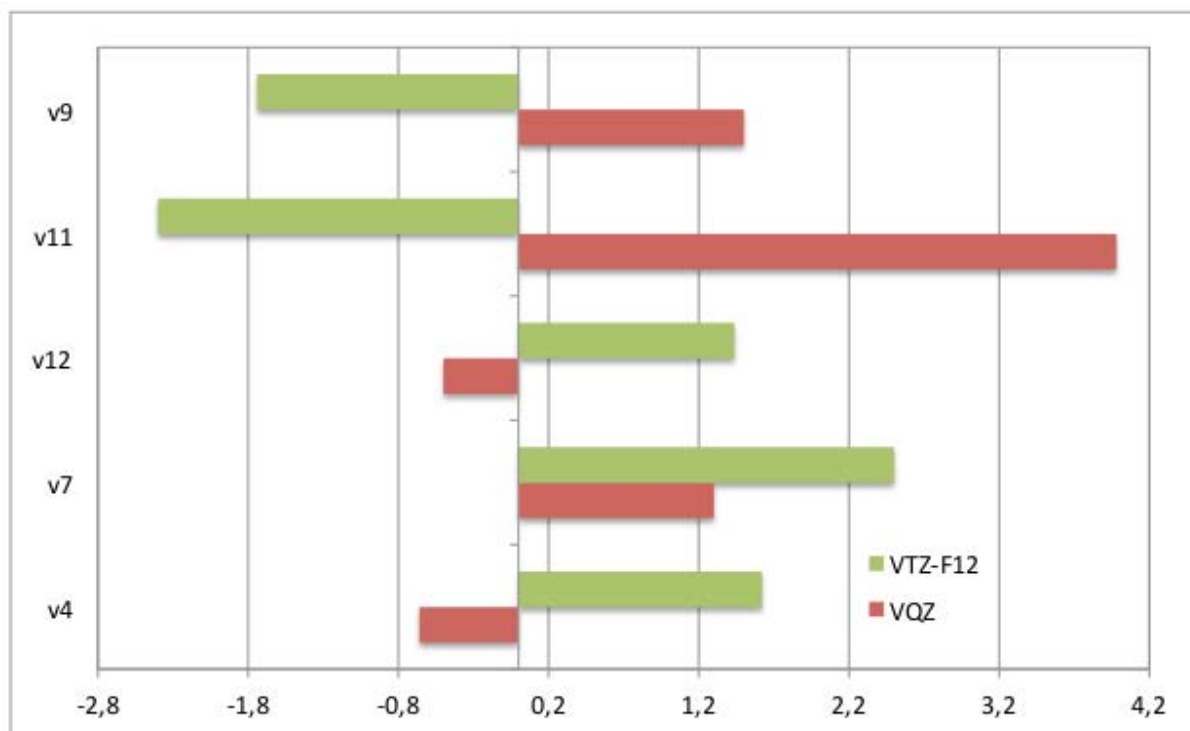


FIGURE 5.2 – Écarts (%) entre les intensités calculées variationnellement à partir de deux SMD *ab initio* (VQZ et VTZ-F12) et les données HITRAN, pour les bandes  $\nu_4, \nu_7, \nu_{12}, \nu_{11}, \nu_9$ . Pour la bande  $\nu_{12}$ , un facteur global  $\sqrt{1.12}$  a été appliqué au paramètre  $\partial\mu_z/\partial q_{12}$  (voir texte).

faces serait cependant nécessaire pour évaluer la précision réelle de chacune d'elles. Il est à noter que pour la bande  $\nu_{12}$ , nous avons remarqué qu'un simple ajustement (facteur global  $\sqrt{1.12}$ ) du paramètre linéaire  $\partial\mu_z/\partial q_{12}$  dans la SMD permettait d'améliorer l'intensité de quasiment l'ensemble des raies (fortes ou faibles). Les comparaisons qui sont proposées ici, et dans la suite du manuscrit, tiennent compte de cet ajustement global.

## 5.2 Prédiction des raies de l'éthylène $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$

Nous présentons dans cette section le résultat des prédictions variationnelles des positions et intensités de raies pour l'isotopologue principal de l'éthylène  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ . La base utilisée pour ces calculs est la même que décrite au chapitre précédent pour le calcul des niveaux rovibrationnels, à savoir  $F_{\kappa 2}(13 \rightarrow r)$  avec  $r = 6$  pour  $J \leq 10$  et  $r = 5$  pour  $10 \leq J \leq 50$ . Cependant, compte tenu de la taille importante des blocs résultants pour de grandes valeurs du nombre quantique  $J$ , nous avons introduit deux restrictions supplémentaires : pour les quatre modes d'élongation  $C - H$  nous avons limité la taille de la base réduite à seulement quatre fonctions, soit  $r_{stretch-CH} = 4$ . De plus, devant la grande difficulté que représente le calcul des transitions pour  $J > 30$ , nous avons également imposé un cutoff en énergie  $E_{max}$  lors de la procédure VSS (cf. chapitre 3) tel que

seulement 70% des fonctions soient considérées au-delà de  $J = 30$ . Avec ces restrictions, la taille d'un bloc  $A_g$  à  $J = 50$  dépasse tout de même 33000, ce qui représente un temps de calcul de plus de 100 heures sur un nœud de 16 processeurs du supercalculateur local "ROMEO" de l'URCA pour déterminer le spectre complet jusqu'à  $J = 50$  (12 heures pour  $1 \leq J \leq 20$ ). Le calcul des bandes chaudes a été limité par l'énergie maximale du niveau inférieur  $E_{inf}^{max} = 6000 \text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière valeur est bien entendu trop élevée pour les calculs à température ambiante, mais s'avère nécessaire à plus haute température (voir section 5.4)

### 5.2.1 Comparaison avec les données de HITRAN

La base de données HITRAN<sup>57</sup> contient des transitions attribuées pour  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  jusqu'à  $J = 40$ . Cependant, la plupart des transitions sont manquantes au-delà de  $J = 30$ . De même, une partie des transitions dans la région  $2900 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  n'est pas attribuée. Nous ne considérons pas les transitions des bandes froides dont l'intensité est inférieure à  $10^{-26} \text{ cm.molecule}^{-1}$ , car ces transitions proviennent pour la plupart d'extrapolations dont il est difficile de confirmer la validité. Principalement six bandes fondamentales sont référencées,

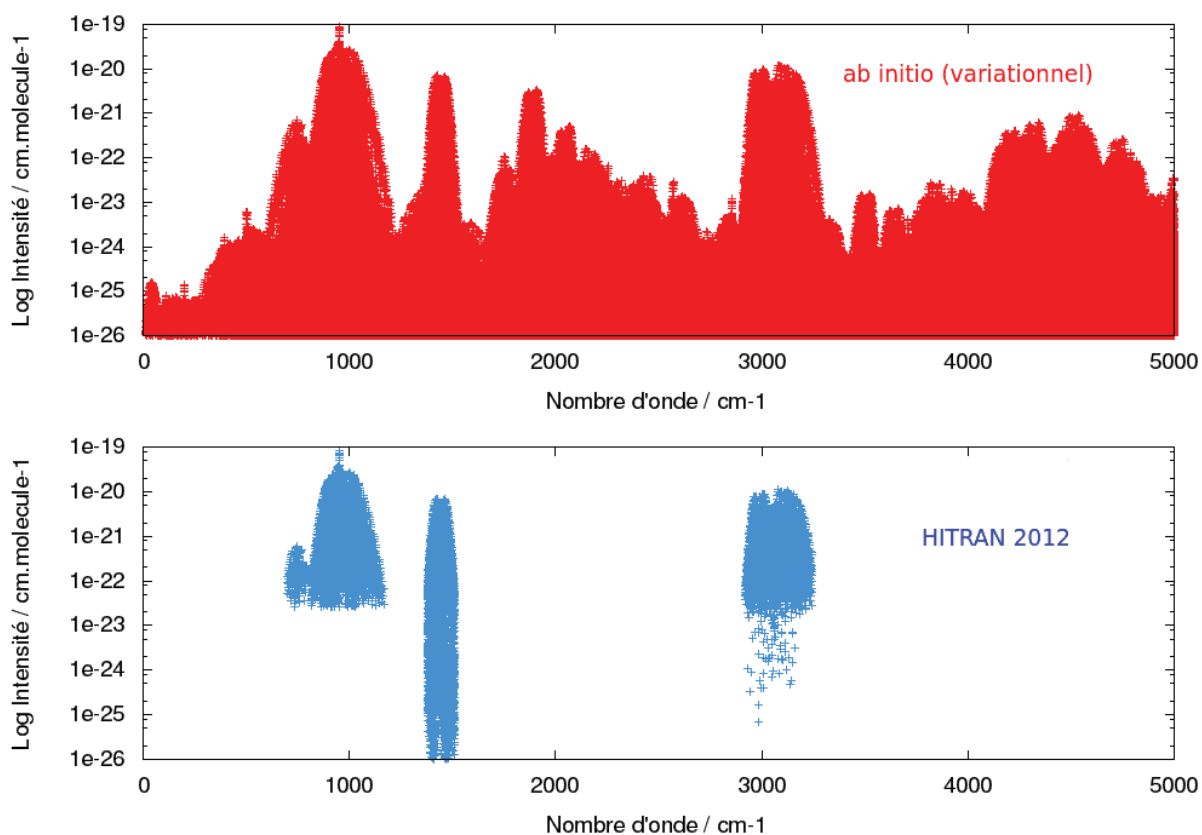


FIGURE 5.3 – Intensités en échelle logarithmique des transitions calculées variationnellement ( $J = 45$ ) et celles issues des données HITRAN pour l'éthylène entre 0 et  $5000 \text{ cm}^{-1}$

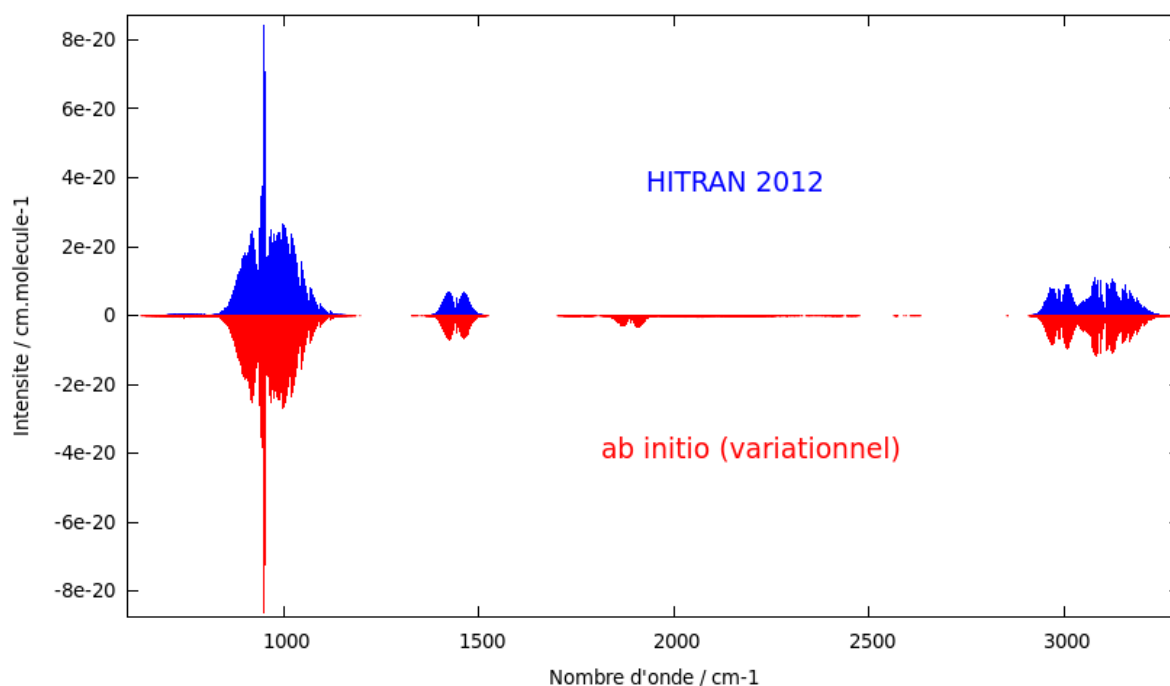


FIGURE 5.4 – Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des calculs variationnels *ab initio* (rouge) et les transitions présentes dans HITRAN 2012 (bleu) pour l'éthylène entre 0 et  $3200\text{ cm}^{-1}$ .

à savoir  $\nu_4, \nu_{10}, \nu_7, \nu_{12}, \nu_{11}, \nu_9$ , ainsi que deux bandes de combinaison  $2\nu_{10} + \nu_{12}$  et une bande chaude  $\nu_9 + \nu_{10} - \nu_{10}$  autour de  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Dans la Figure 5.3 nous présentons en échelle logarithmique pour les intensités, une comparaison entre les transitions que nous avons calculées et les données présentes dans HITRAN entre 0 et  $5000\text{ cm}^{-1}$ . Il apparaît alors qu'une grande partie de l'information est manquante dans HITRAN, en particulier des bandes intenses entre  $1800$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$ , de même que la contribution des bandes chaudes (flagrante dans la région  $0-700\text{ cm}^{-1}$ ). Dans ce qui suit, nous comparons nos résultats obtenus avec nos deux nouvelles surfaces *ab initio* (SEP et SMD CCSD(T)/VQZ) aux données de HITRAN pour les six bandes fondamentales, les informations présentes pour les autres bandes n'étant pas suffisantes pour effectuer une réelle comparaison. La Figure 5.4 représente les spectres calculés et obtenus des données HITRAN entre 0 et  $3200\text{ cm}^{-1}$ . Même si à une telle échelle des conclusions quantitatives ne peuvent être tirées, l'accord qualitatif paraît bon. Elle fait également clairement apparaître les bandes manquantes entre  $1800$  et  $2000\text{ cm}^{-1}$ .

Nous présentons sur les Figures 5.5, 5.6, 5.7 et 5.8 les spectres calculés avec notre SEP et notre SMD et ceux issus des données présentes dans HITRAN 2012, dans les régions  $690-790\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{10}$ ),  $850-1000\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_7, \nu_{10}, \nu_4$ ),  $1380-1500\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{12}$ ) et  $2900-3250\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{11}, \nu_9$ ). Sur l'ensemble de ces régions, l'accord entre les prédictions théoriques et la base de données paraît très bon. À titre de comparaison, nous donnons dans la Table 5.1 l'écart entre les intensités dans raies présentes dans HITRAN et celles prédites par calcul

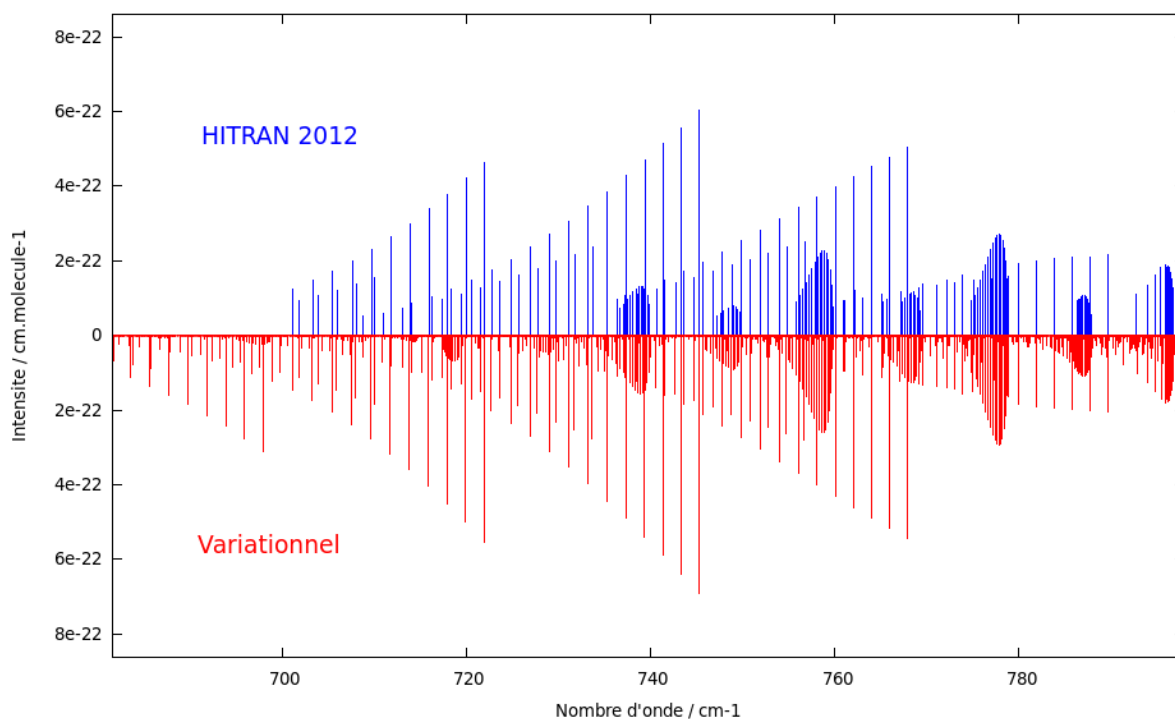


FIGURE 5.5 – Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des calculs variationnels *ab initio* (rouge) et les transitions présentes dans HITRAN 2012 (bleu) dans la région  $690\text{-}790\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{10}$ ) de l'éthylène.

variationnel.

Mis à part la bande  $\nu_{10}$ , l'ensemble des intensités calculées paraît en très bon accord avec les données HITRAN, avec un écart le plus souvent inférieur à 4 %, de l'ordre de la précision expérimentale, voire meilleure. Pour cette raison, l'écart important relevé pour la bande  $\nu_{10}$  est surprenant. Pour cette bande, afin de lever les incertitudes, nous confronterons nos prédictions aux dernières analyses de la tétrade ( $\nu_7, \nu_{10}, \nu_4, \nu_{12}$ ) effectuées par Bourgeois *et al.*<sup>187</sup>. Nous présentons également dans la Table 5.2 les intensités intégrées  $\sum S_{is}$  calculées pour les bandes  $\nu_4, \nu_7, \nu_{10}, \nu_{12}, \nu_9, \nu_{11}$  à partir des prédictions variationnelles et des données issues de HITRAN, pour plusieurs valeurs du nombre quantique  $J$ , ainsi que le nombre de transitions sommées dans chaque calcul. Il apparaît que la plupart des raies fortes de ces différentes bandes sont présentes dans HITRAN, raison pour laquelle l'écart

TABLE 5.1 – Écart (%) entre les intensités intégrées de raies obtenues par calcul variationnel *ab initio* et issues de HITRAN pour les bandes  $\nu_4, \nu_{10}, \nu_7, \nu_{12}, \nu_{11}, \nu_9$  de l'éthylène (cutoff  $10^{-26}\text{ cm.molecule}^{-1}$ ).

$\nu_4$	$\nu_7$	$\nu_{10}$	$\nu_{12}$	$\nu_{11}$	$\nu_9$
-0.69 %	1.10 %	31.27 %	-0.37 %	3.98 %	1.34 %

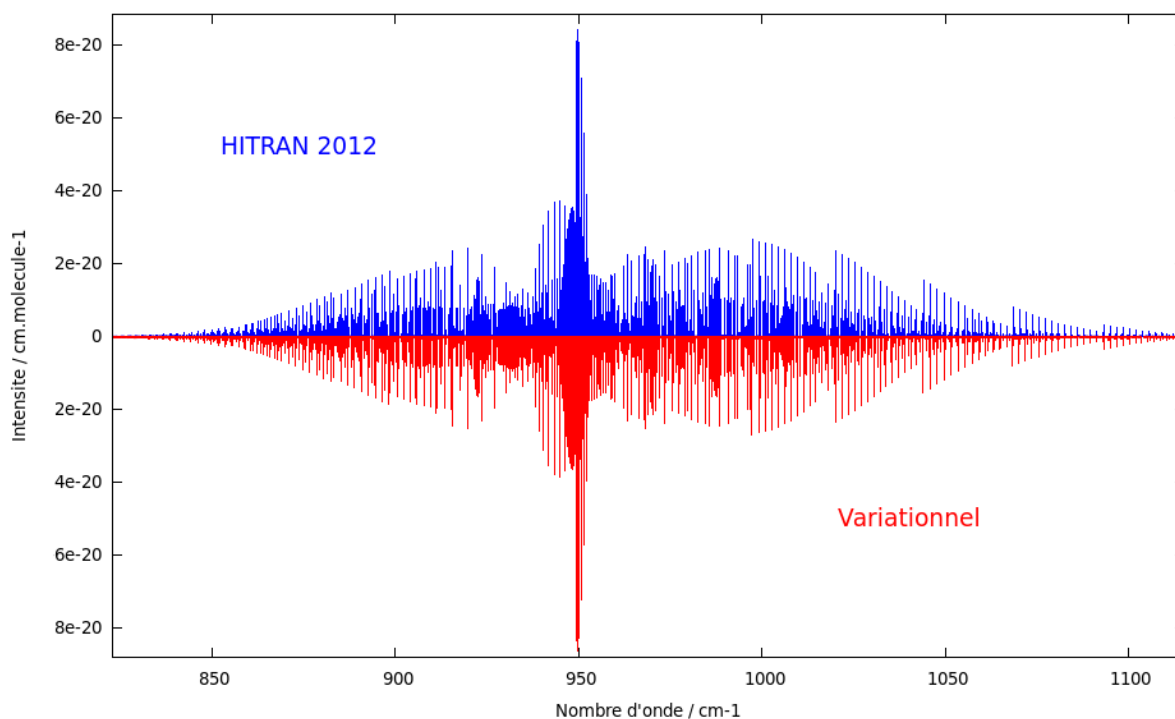


FIGURE 5.6 – Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des calculs variationnels *ab initio* (rouge) et les transitions présentes dans HITRAN 2012 (bleu) dans la région 850-1000  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_7, \nu_{10}, \nu_4$ ) de l'éthylène.

entre les intensités intégrées calculées et issues de HITRAN reste relativement faible, bien qu'un grand nombre de transitions soit manquant dans la base de données. En particulier, les informations pour les bandes  $\nu_4$  et  $\nu_{10}$  sont très limitées dans HITRAN. Comme nous l'attendions, l'écart avec la bande  $\nu_{10}$  est toujours très important, et l'intensité intégrée calculée à partir des calculs variationnels est deux fois plus importante que celle issue de HITRAN. Enfin, la dernière colonne de la dernière partie de cette Table indique l'écart moyen (RMS) entre les positions des raies calculées et présentes dans HITRAN, en  $\text{cm}^{-1}$ , jusqu'à  $J = 45$ . Pour l'ensemble des bandes, la précision des positions variationnelles est très satisfaisante, compte tenu de la relative petite taille de la base utilisée et des grandes valeurs du nombre quantique  $J$ .

À notre connaissance, c'est la première fois qu'une précision de l'ordre de  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  pour les positions (après ajustement des centres de bande) et inférieure à 3 % pour les intensités de raies et de grands nombres quantiques  $J$  est atteinte pour une molécule hexatomique à l'aide de calculs *ab initio*<sup>b</sup>. Cela confirme à la fois la précision de nos surfaces *ab initio*, et la pertinence de notre approche variationnelle et des diverses restrictions et approximations considérées jusqu'ici.

b. Au sens strict, il ne s'agit pas de calculs purement *ab initio* puisque la géométrie d'équilibre a été optimisée empiriquement et les centres de bandes ont été fixés aux observées.

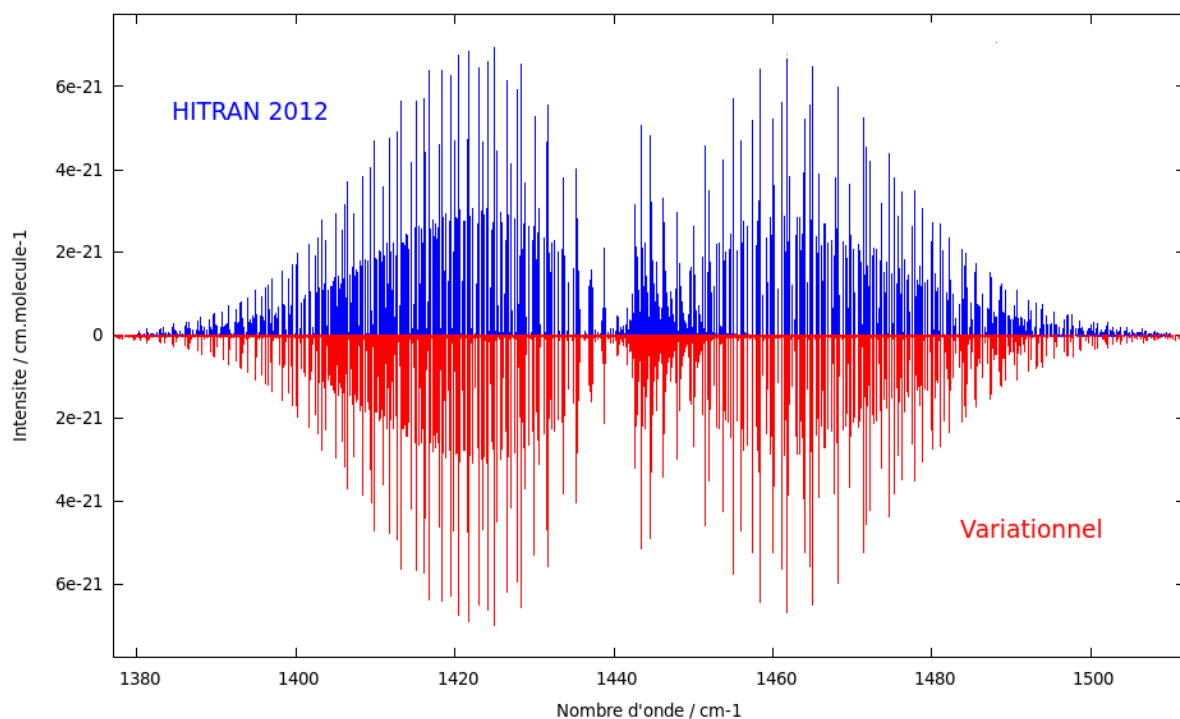


FIGURE 5.7 – Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des calculs variationnels *ab initio* (rouge) et les transitions présentes dans HITRAN 2012 (bleu) dans la région 1380-1500  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{12}$ ) de l'éthylène.

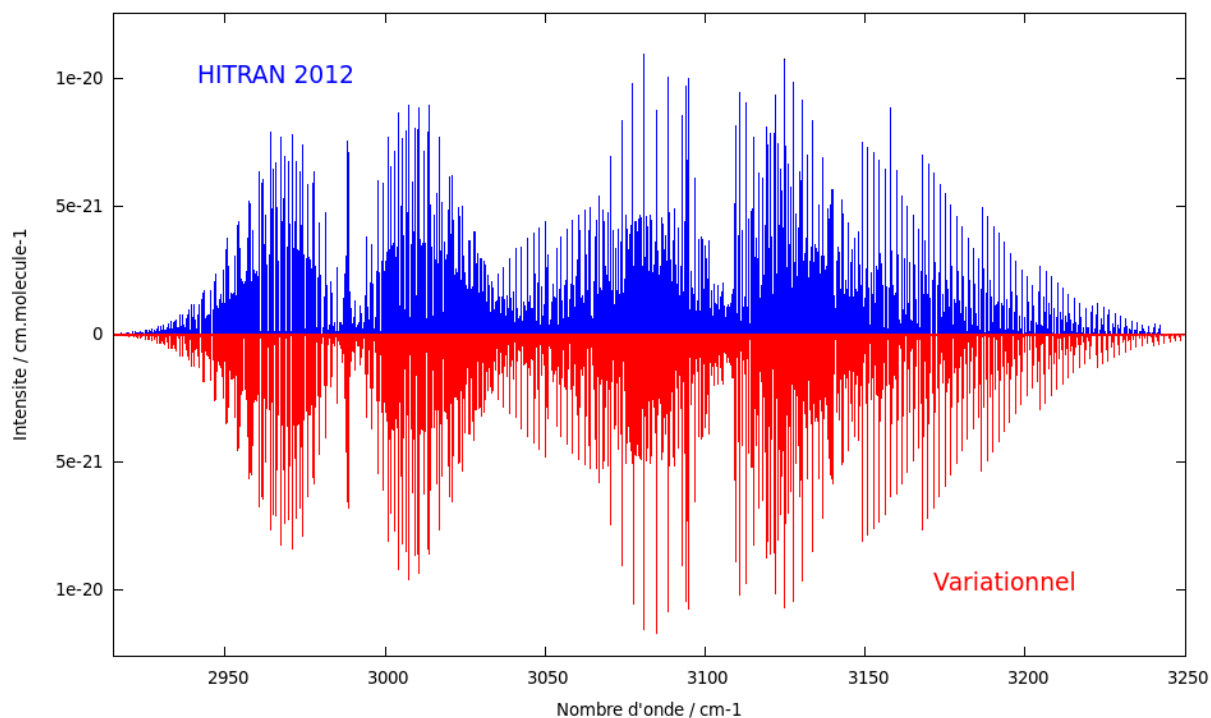


FIGURE 5.8 – Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des calculs variationnels *ab initio* (rouge) et les transitions présentes dans HITRAN 2012 (bleu) dans la région 2900-3250  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{11}, \nu_9$ ) de l'éthylène.

TABLE 5.2 – Comparaison entre les intensités intégrées  $\sum S_{is}$  calculées à partir des prédictions variationnelles *ab initio* et des données HITRAN pour les bandes  $\nu_4, \nu_7, \nu_{10}, \nu_{12}, \nu_9, \nu_{11}$  de l'éthylène (cutoff  $10^{-26}$  cm.molecule $^{-1}$ ). Le nombre de transitions utilisées pour le calcul des intensités intégrées (Nb. trans.) et l'écart moyen (RMS pos.) entre les positions de raies *ab initio* et issues de HITRAN sont indiqués.

Bande	$J \leq 10$					$J \leq 20$				
	$\sum S_{is}$		Nb. trans.		Écart	$\sum S_{is}$		Nb. trans.		Écart
	Var.	Hit.	Var.	Hit.	%	Var.	Hit.	Var.	Hit.	%
$\nu_4$	1.113e-20	9.252e-21	799	42	20.33	1.173e-19	1.015e-19	3630	338	15.6
$\nu_7$	4.576e-18	4.496e-18	929	612	1.78	1.067e-17	1.046e-17	4017	2212	2.04
$\nu_{10}$	8.802e-20	5.703e-20	921	233	54.35	2.911e-19	1.805e-19	4000	892	61.31
$\nu_{12}$	5.537e-19	5.497e-19	808	634	0.73	1.318e-18	1.305e-18	3568	1965	0.97
$\nu_9$	1.258e-18	1.166e-18	906	535	7.98	2.964e-18	2.711e-18	3726	1825	9.32
$\nu_{11}$	7.371e-19	6.758e-19	771	298	9.08	1.758e-18	1.577e-18	2869	963	11.55

Bande	$J \leq 30$					$J \leq 45$					RMS pos.
	$\sum S_{is}$		Nb. trans.		Écart	$\sum S_{is}$		Nb. trans.		Écart	
	Var.	Hit.	Var.	Hit.	%	Var.	Hit.	Var.	Hit.	%	
$\nu_4$	1.571e-19	1.455e-19	5612	552	7.98	1.622e-19	1.484e-19	8147	574	9.29	0.056
$\nu_7$	1.185e-17	1.212e-17	6299	3706	-2.21	1.193e-17	1.226e-17	9870	4133	-2.68	0.080
$\nu_{10}$	3.470e-19	2.081e-19	6284	1096	66.73	3.532e-19	2.099e-19	9758	1109	68.3	0.067
$\nu_{12}$	1.465e-18	1.528e-18	5548	3709	-4.13	1.477e-18	1.549e-18	8199	5400	-4.68	0.062
$\nu_9$	3.299e-18	3.093e-18	5776	2759	6.64	3.322e-18	3.115e-18	8821	2882	6.63	0.131
$\nu_{11}$	1.952e-18	1.813e-18	4228	1431	7.70	1.968e-18	1.829e-18	6011	1538	7.60	0.160

Les intensités sont en cm.molecule $^{-1}$ , l'écart en positions est donné en cm $^{-1}$ .

## 5.2.2 Prédiction dans la région 1800-2300 cm $^{-1}$

Récemment, Flaud *et al.* ont analysé les positions<sup>85</sup> et les intensités<sup>188</sup> des raies de l'éthylène dans la région 1800-2300 cm $^{-1}$  pour six bandes de combinaison  $\nu_7 + \nu_8$ ,  $\nu_4 + \nu_8$ ,  $\nu_6 + \nu_{10}$ ,  $\nu_6 + \nu_7$ ,  $\nu_4 + \nu_6$  et  $\nu_3 + \nu_{10}$ . Bien qu'ils aient publié les paramètres de leur modèle effectif, aucune transition calculée ou expérimentale n'a été publiée ou n'est disponible dans les bases de données. Nous comparons cependant dans les figures 5.9 et 5.10 les spectres calculés variationnellement avec trois figures issues de la référence 188, faisant apparaître les spectres observés et ceux issus des analyses dans les régions 1800-2300 cm $^{-1}$ , 1820-1940 cm $^{-1}$  et 1950-2300 cm $^{-1}$ , respectivement. Pour chaque spectre, un profil de type gaussien a été ajouté, avec une résolution de 0.002 cm $^{-1}$ . Cette comparaison, bien que qualitative, montre un bon accord entre les prédictions variationnelles et les spectres observés et analysés. Les quelques écarts importants entre les intensités calculées et observées peuvent s'expliquer par la précision sur les positions variationnelles, inférieure à la résolution utilisée pour les profils de raies, ce qui peut parfois conduire à des superpositions (« faux » doublets) ou séparations de raies. À cette résolution, aucune autre conclusion ne peut être tirée, et de nouvelles données expérimentales ou analyses seront nécessaires pour une comparaison plus poussée.

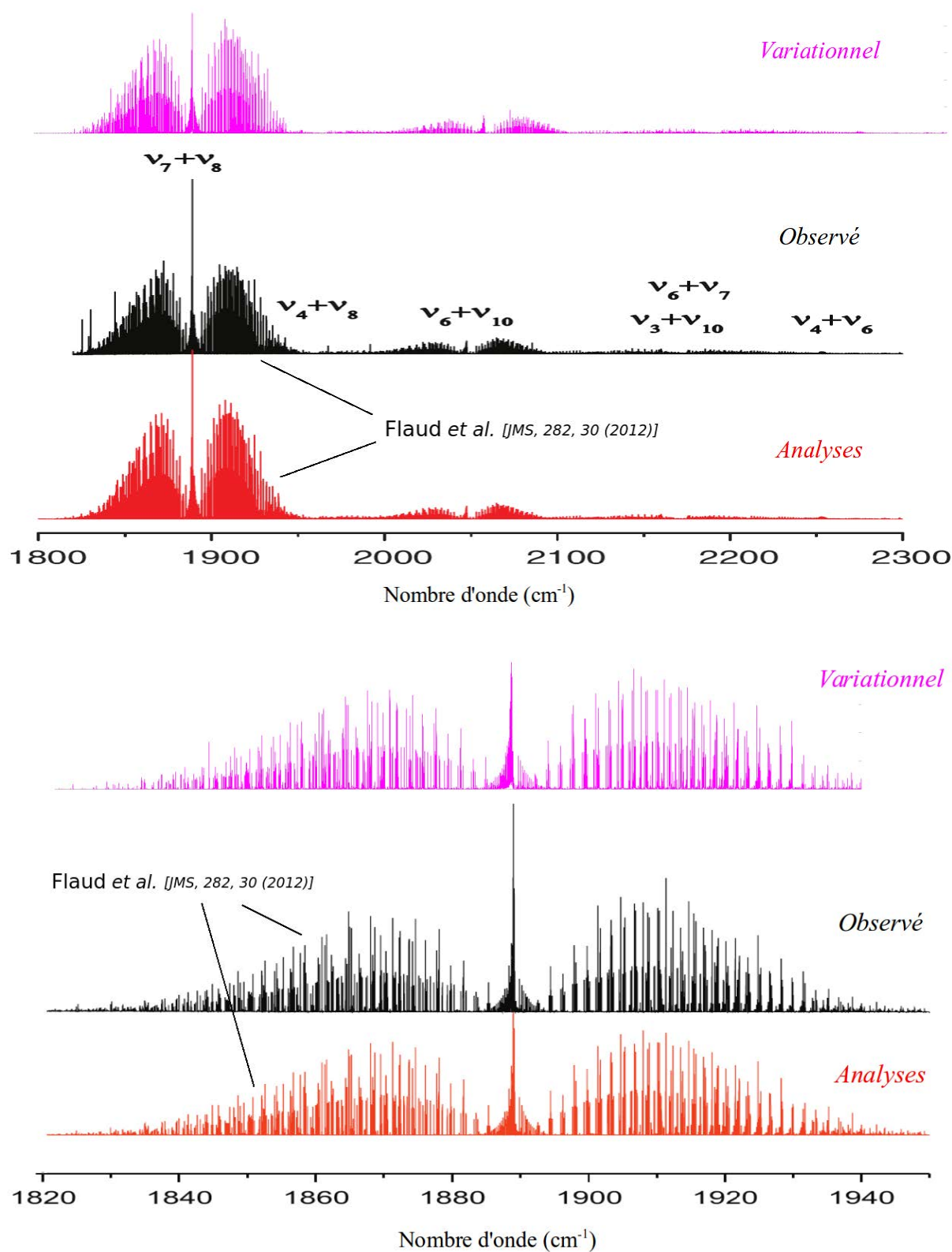


FIGURE 5.9 – Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des calculs variationnels *ab initio* (rose), et les données expérimentales (noir) et les analyses (rouge) de la référence 188, dans les régions 1800-2300 cm<sup>-1</sup> (haut) et 1820-1940 cm<sup>-1</sup> (bas) de l'éthylène. Les deux figures du dessous sont issues de la référence 188.



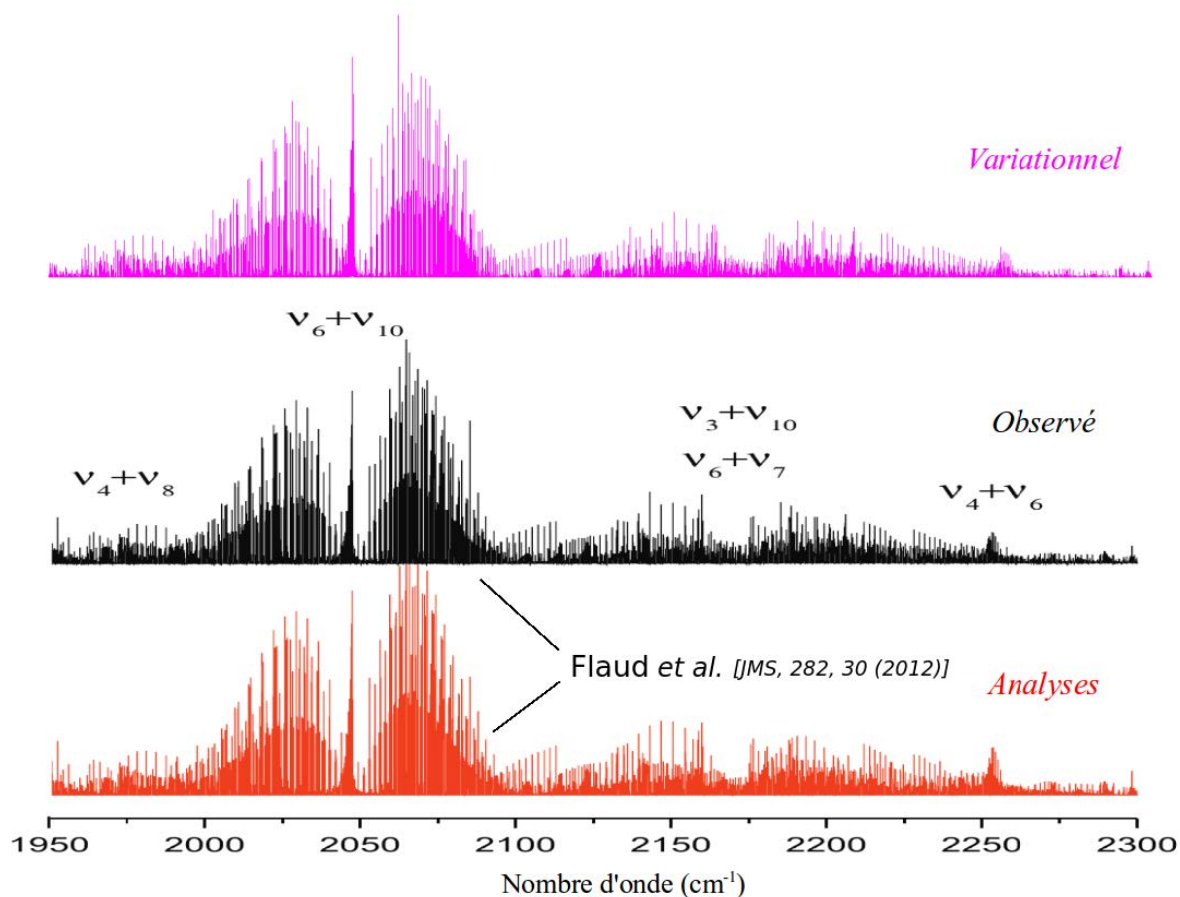


FIGURE 5.10 – Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des calculs variationnels *ab initio* (rose), et les données expérimentales (noir) et analyses (rouge) de la référence 188, dans la région 1950-2300  $\text{cm}^{-1}$  de l'éthylène. Les deux figures du dessous sont issues de la référence 188.

### 5.2.3 Bande fondamentale $\nu_4$

L'objet des prédictions théoriques *ab initio* est double : permettre de construire des bases de données pour des gammes spectrales et/ou conditions extrêmes (température, pression, chemin optique) inaccessibles aux études expérimentales, et confirmer les données (ou y soulever des incohérences) déjà enregistrées ou analysées. Au cours de notre travail, il nous a été possible d'accéder aux dernières analyses pour la région de la tétrade ( $\nu_4, \nu_7, \nu_{10}, \nu_{12}$ ) de l'éthylène, effectuées par l'équipe MSA du GSMA et en cours de publication (Bourgeois *et al.*). Les comparaisons de ces données avec nos prédictions théoriques ont permis de confirmer ce que nous venons de vérifier avec les données HITRAN, avec un très bon accord des intensités de raies calculées de façon *ab initio* et ajustées aux données expérimentales. Cependant, nous avons détecté, pour la bande  $\nu_4$ , de petites irrégularités dans le modèle effectif dans la région entre 1000 et 1050  $\text{cm}^{-1}$ , là où les analyses différaient quelque peu des données HITRAN et des intensités variationnelles. Nous présentons sur les Figures 5.11 et 5.12 une comparaison, d'une part, entre les données HITRAN et les

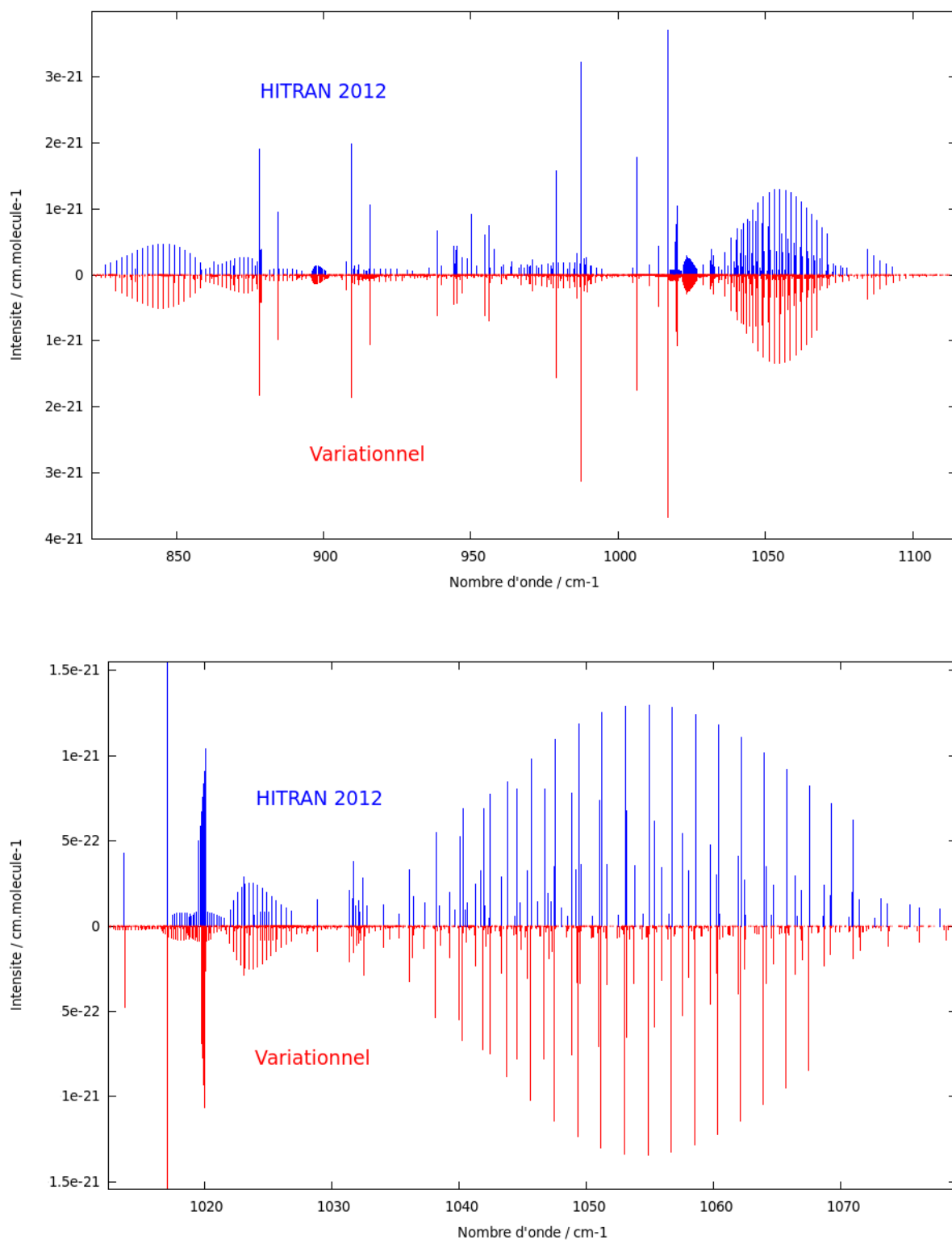


FIGURE 5.11 – Comparaison entre les données HITRAN et les prédictions variationnelles *ab initio* pour la bande  $\nu_4$  de l'éthylène. Notons seules les transitions de la bande  $\nu_4$  apparaissent pour plus de lisibilité.

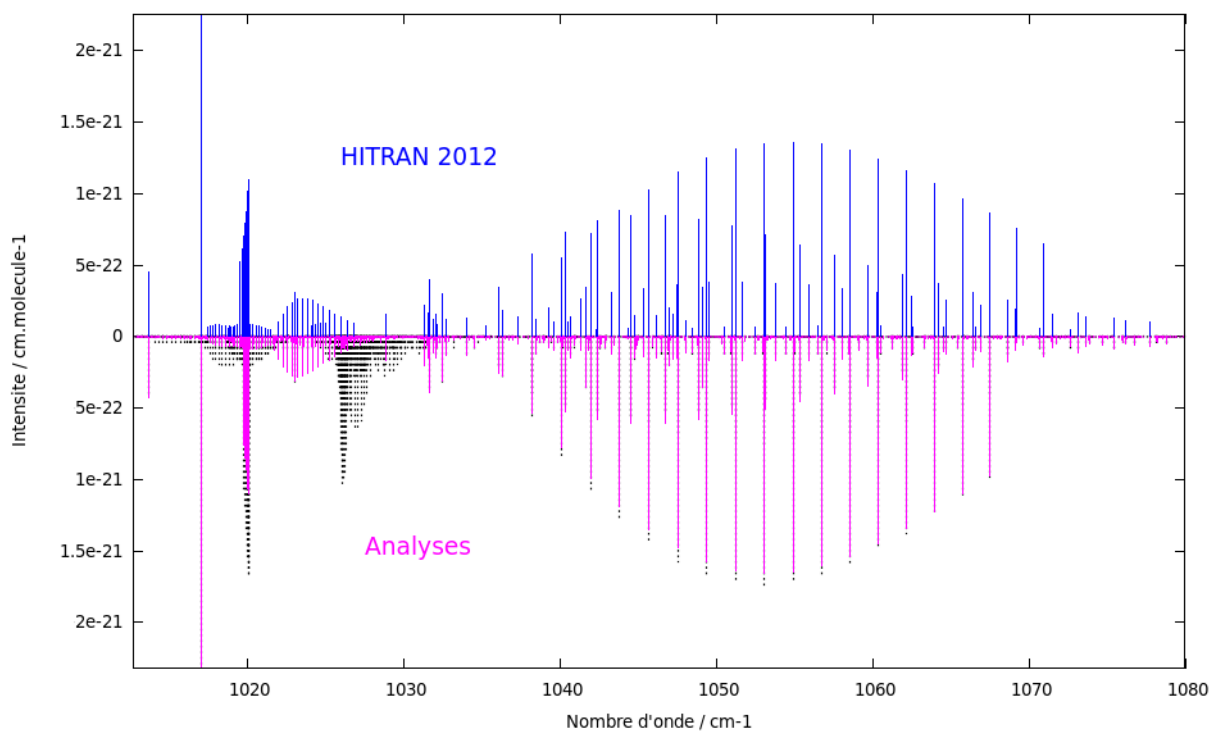


FIGURE 5.12 – Comparaison entre les données HITRAN et les nouvelles analyses par modèle effectif empirique pour la bande  $\nu_4$  de l'éthylène. En pointillés noirs : anciens paramètres de  $D_{2h}TDS$  pour lesquels nous avons mis en avant des irrégularités. En rose : résultats de l'analyse après réajustement (voir texte).

analyses, et d'autre part entre les données HITRAN et les prédictions variationnelles *ab initio*, pour la bande  $\nu_4$  de l'éthylène.

Dans cette région, le manque de données expérimentales et les nombreuses interactions entre les différentes bandes rendent complexe l'ajustement des paramètres du dipôle effectif. La comparaison avec les calculs variationnels a permis de corriger ces irrégularités dans les nouvelles analyses (voir Figure 5.12). Notre étude montre alors la complémentarité des approches variationnelles et des modèles effectifs empiriques lorsque le nombre de transitions observées, servant à l'ajustement des paramètres effectifs, est très limité. Les prédictions *ab initio* permettent ainsi d'apporter une information supplémentaire et complémentaire aux modèles effectifs, dont la précision sur les positions reste supérieure aux meilleures prédictions variationnelles.

Une dernière remarque peut être faite à propos de cette bande. Il est apparent sur les Figures 5.11 et 5.12 que certaines transitions fortes (autour de  $820\text{ cm}^{-1}$  et  $1070\text{ cm}^{-1}$ ) sont présentes dans HITRAN, mais absentes à la fois des calculs variationnels et des analyses. Une étude particulière de ces régions serait nécessaire afin de confirmer que la présence de ces transitions dans HITRAN n'est pas justifiée.

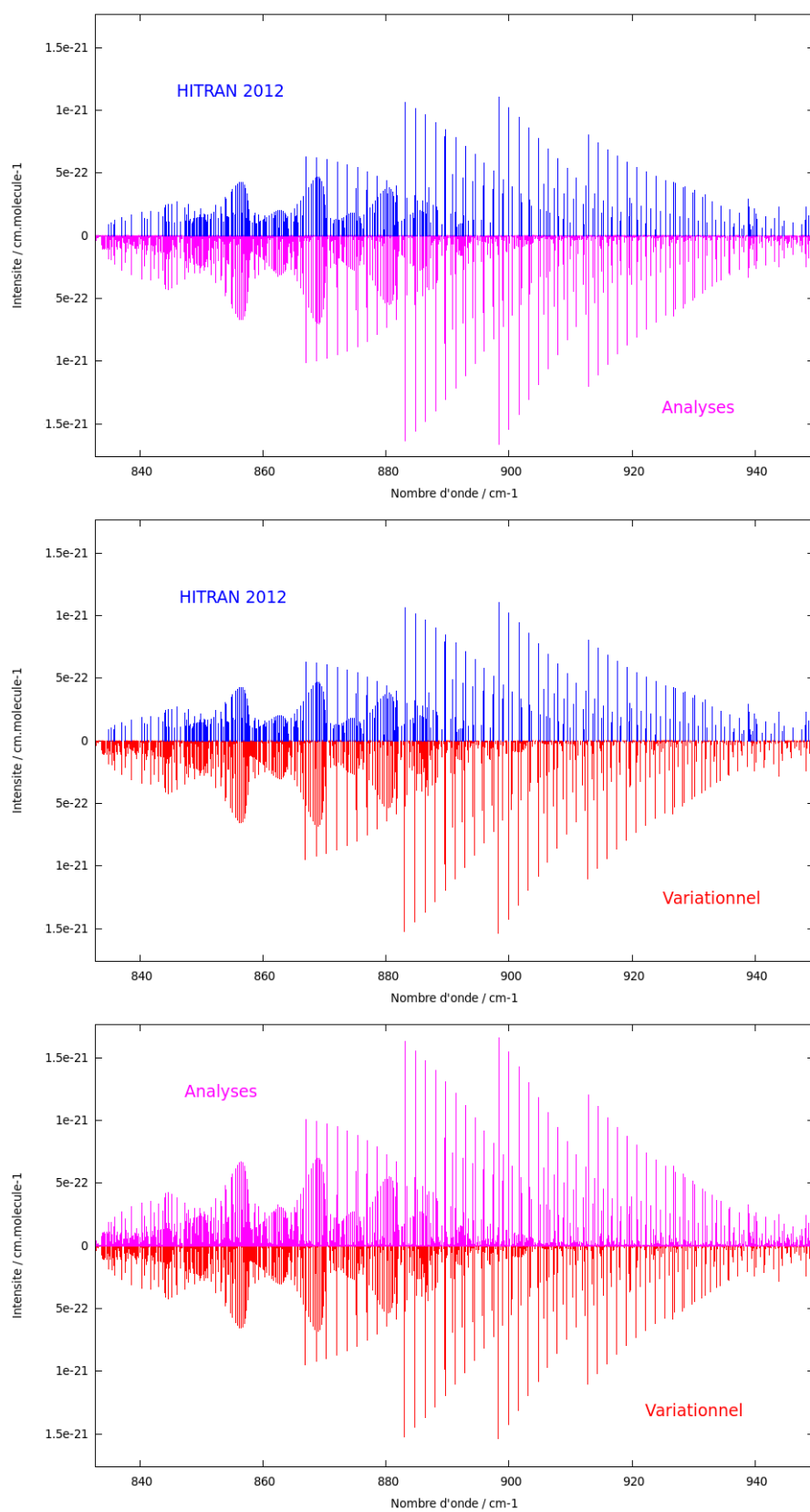


FIGURE 5.13 – Comparaisons entre les intensités présentes dans HITRAN, ajustées empiriquement et variationnelles pour la bande  $\nu_{10}$  de l'éthylène. Notons seules les transitions de la bande  $\nu_{10}$  apparaissent pour plus de lisibilité.

### 5.2.4 Bande fondamentale $\nu_{10}$

L'utilisation conjointe des modèles effectifs empiriques et des prédictions variationnelles a également permis de relever quelques problèmes dans les bases de données, et en particulier dans HITRAN. En ce qui concerne la molécule d'éthylène, nous avons déjà vu que l'accord entre les intensités de raies variationnelles et celles issues des données HITRAN est de l'ordre de 2-3%, excepté dans le cas de la bande  $\nu_{10}$ , pour laquelle les deux jeux de données diffèrent de plus de 30%. Nous avons cependant eu accès aux dernières analyses pour la bande en question (Bourgeois *et al.*<sup>187</sup>). Les comparaisons entre les intensités présentes dans HITRAN, ajustées empiriquement et variationnelles sont présentées dans la Figure 5.13.

Il apparaît que les analyses et les prédictions variationnelles *ab initio* sont en bon accord, avec un écart apparent de seulement quelques pourcents. En revanche, les intensités présentes dans HITRAN semblent différer d'environ 30%. Le relatif "bon" accord entre les analyses et les prédictions variationnelles tend donc à suggérer que les intensités HITRAN sont sous-évaluées d'environ 30%. De nouvelles données expérimentales ou théoriques permettraient de confirmer cette observation.

Nous tenons à remercier l'équipe MSA du GSMA de nous avoir donné accès à leurs prédictions avant publication, ce qui nous a permis de confronter nos résultats pour la tétrade à deux références.

## 5.3 Prédiction des raies de l'éthylène $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la molécule d'éthylène  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$  est le deuxième isotopologue le plus abondant (environ 2.2 %) après  $^{12}\text{C}_2\text{CH}_4$ . Son étude se révèle donc importante, mais également beaucoup plus complexe d'un point de vue théorique puisque cet isotopologue possède une symétrie plus basse (groupe  $C_{2v}$ ). En conséquence, le nombre de termes intervenant dans les opérateurs Hamiltonien et moment dipolaire est plus important, de même que la taille des blocs d'irreps de la matrice hamiltonienne dans la base primitive, qui est alors doublée. Le calcul des positions et des intensités de raies précises pour  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$  représente donc un véritable défi, en particulier pour converger les états excités (grands nombres quantiques  $V, J$ ). Dans ce travail, nous avons calculé les énergies de l'éthylène  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$  jusqu'à  $J = 31$  avec une base réduite  $F_{\kappa_2}(13 \rightarrow r)$ ,  $r = 5$  sauf pour les modes d'élongation  $C - H$  pour lesquels  $r_{stretch-CH} = 4$ , et VSS à 70% pour  $25 \leq J \leq 31$ . Dans ces conditions, la taille d'un bloc  $A_1$  à  $J = 31$  atteint 35800, ce qui représente un temps de calcul de plus de 100 heures sur un nœud de 16 processeurs du supercalculateur local "ROMEO" de l'URCA pour déterminer le spectre complet jusqu'à  $J = 31$ . En ce qui concerne les intensités, nous avons suivi la même stratégie que celle adoptée pour l'isotopologue du méthane  $\text{CH}_3\text{D}$ <sup>189</sup>, c'est-à-dire que les surfaces de moment dipolaire de  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$  ont été directement déduites de celles de  $^{12}\text{C}_2\text{CH}_4$  à partir d'une

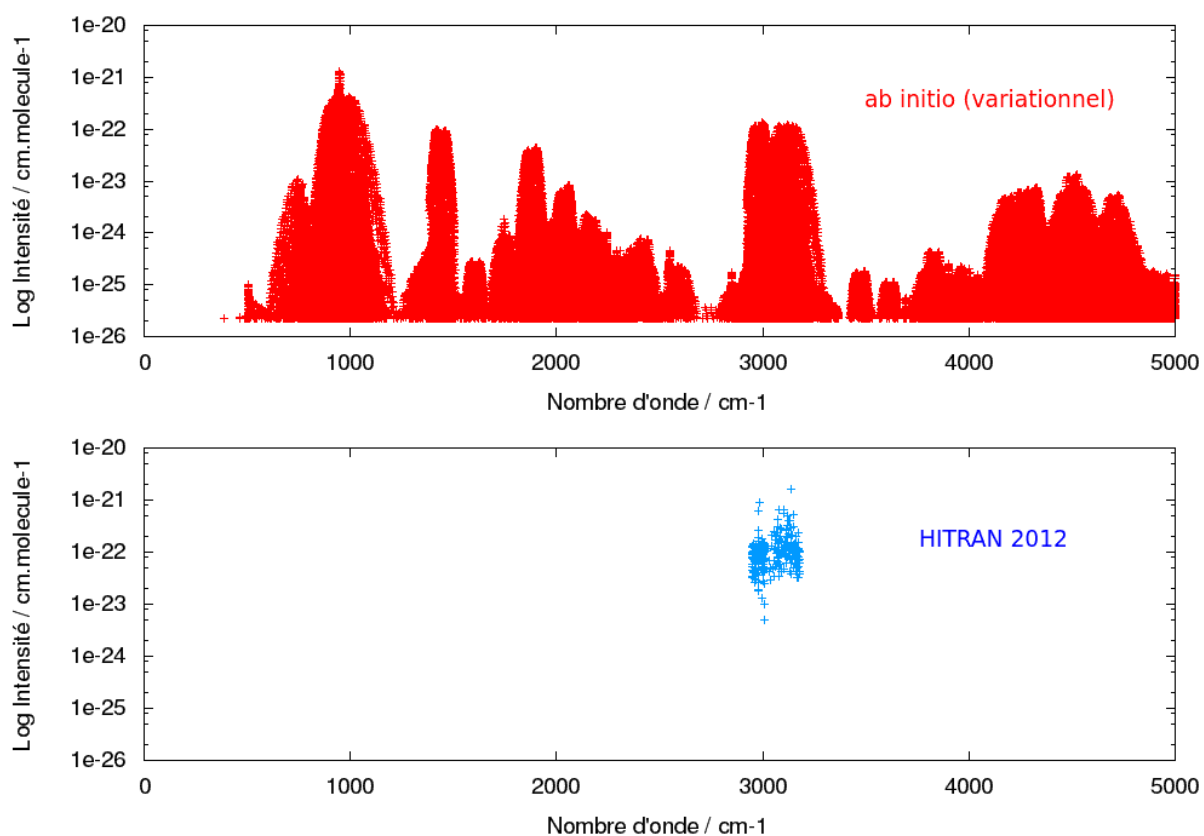


FIGURE 5.14 – Intensités en échelle logarithmique des transitions calculées variationnellement ( $J = 31$ ) et celles issues des données HITRAN pour l'isotopologue  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$  entre 0 et  $5000\text{ cm}^{-1}$

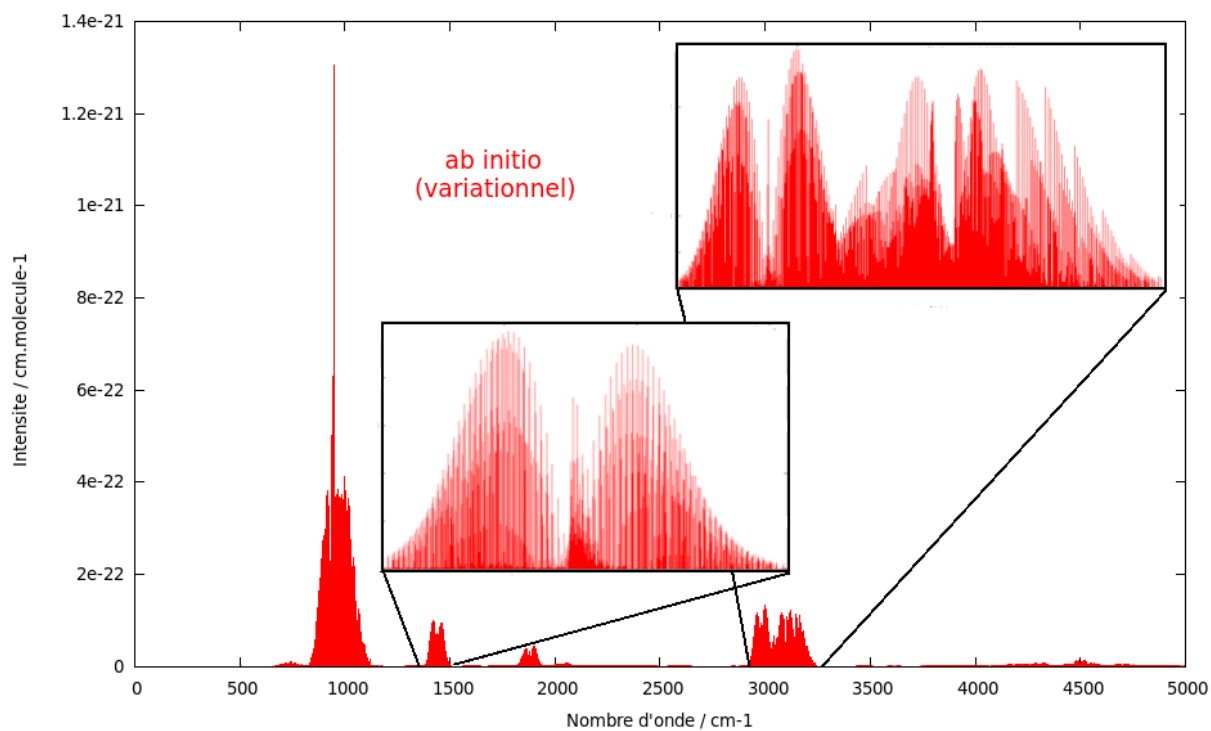


FIGURE 5.15 – Spectre variationnel de  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$  entre 0 et  $5000\text{ cm}^{-1}$ .

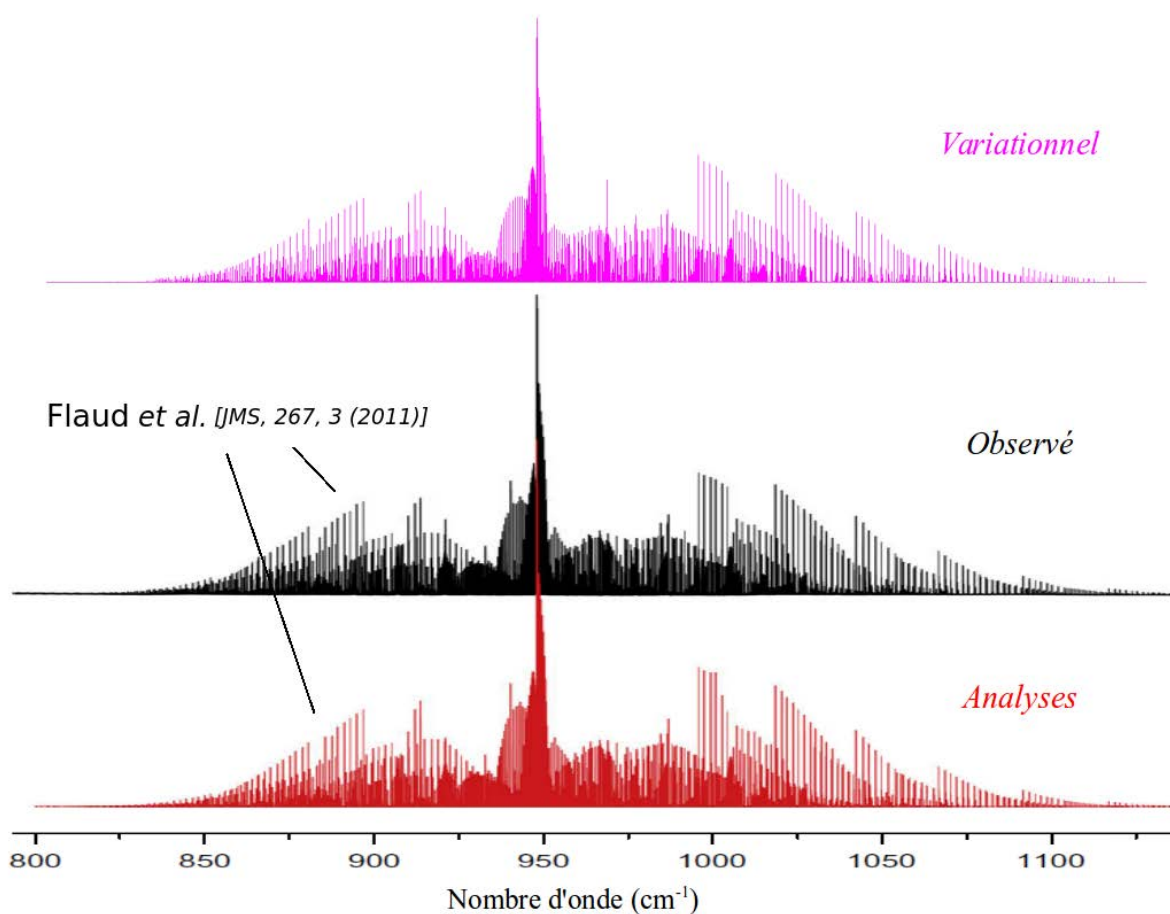


FIGURE 5.16 – Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des calculs variationnels *ab initio* (rose), et les données expérimentales (noir) et analyses (rouge) de la référence 185, dans la région 700-1190  $\text{cm}^{-1}$  de l'isotopologue  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ . Les deux figures du dessous sont issues de la référence 185.

transformation des coordonnées normales.

Il existe très peu de données concernant le spectre de  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ . Dans la Figure 5.14, nous présentons en échelle logarithmique pour les intensités, une comparaison entre les transitions que nous avons calculées et les données présentes dans HITRAN entre 0 et 5000  $\text{cm}^{-1}$ . Comme l'on peut s'en apercevoir, la présence de transitions pour  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$  dans HITRAN est presque anecdotique, et ne permet aucune comparaison avec nos calculs, qui prennent en compte à la fois les bandes chaudes et les bandes froides. On reconnaît une vague structure pour les intensités à  $10^{-22} \text{ cm.molecule}^{-1}$ , mais nous ne pouvons pas expliquer la présence d'une vingtaine de transitions autour de  $10^{-21} \text{ cm.molecule}^{-1}$  dans HITRAN. De nouvelles données expérimentales seraient nécessaires pour confirmer (ou infirmer) la présence de ces raies. Il est également clair que de nombreuses transitions intenses au-delà de  $J = 31$  manquent pour une description complète du spectre entre 0 et 5000  $\text{cm}^{-1}$ . Nous prévoyons d'étendre le calcul des positions et intensités de raies de  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$  à des nombres quantiques  $J$  plus élevés très prochainement pour compléter

cette étude. Nous présentons également sur la Figure 5.15 le spectre calculé complet de  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$  entre 0 et  $5000\text{ cm}^{-1}$ .

Comme pour la région  $1800\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$  de l'éthylène  $^{12}\text{C}_2\text{CH}_4$ , Flaud *et al.* ont analysé en position<sup>92</sup> et en intensité<sup>185</sup> de raies la région spectrale  $700\text{-}1190\text{ cm}^{-1}$  de  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ , pour les cinq bandes fondamentales  $\nu_{10}, \nu_8, \nu_7, \nu_4, \nu_6$ . Nous présentons sur la Figure 5.16 une comparaison entre les spectres calculés variationnellement avec une figure issue de la référence 185, et faisant apparaître les spectres de l'éthylène  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$  observé et issu des analyses dans la région  $700\text{-}1190\text{ cm}^{-1}$ . Pour chaque spectre, un profil de type gaussien a été ajouté, avec une résolution de  $0.004\text{ cm}^{-1}$ . À nouveau, cette comparaison, bien que qualitative, permet de confirmer un bon accord entre les intensités calculées variationnellement et observées, et donc de valider nos surfaces *ab initio*. De nouvelles analyses et observation pour  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ , mais aussi pour les autres isotopologues deutérés de l'éthylène, seraient nécessaires afin d'y confronter nos données. Il faut cependant préciser qu'à notre connaissance, aucun travail n'a encore porté sur le calcul purement *ab initio* des isotopologues de l'éthylène, ce en quoi notre travail constitue une première avancée dans le domaine.

## 5.4 Extension vers les hautes températures – Perspectives

Comme nous l'avons déjà précisé, l'un des objets des calculs théoriques *ab initio* est la prédiction des positions et intensités de raies pour des conditions extrêmes, difficilement accessibles expérimentalement, et en particulier pour les hautes températures. En effet, l'utilisation de données à très haute température pour la modélisation des atmosphères d'exoplanètes est indispensable. L'ensemble de ces études nécessite ainsi des prédictions précises des spectres de l'éthylène à haute température. Comme une première étape vers cet objectif, nous présentons ici les tout premiers résultats préliminaires pour le calcul des intensités de raies de l'éthylène  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  à  $750\text{ K}$  et à  $1000\text{ K}$ . Ce type de calcul représente bien entendu un grand défi, la difficulté étant très fortement accrue par rapport à un calcul à température ambiante, ne serait-ce que par le nombre de bandes chaudes à inclure. Les fonctions de partition que nous avons utilisées sont les suivantes : à  $750\text{ K}$   $Q(750\text{K}) = 120257.1$  et à  $1000\text{ K}$   $Q(1000\text{K}) = 417560.8$ .

Nous présentons sur la Figure 5.17 les intensités variationnelles en échelle logarithmique des bandes froides (bleu) et des bandes chaudes (rouge) à trois températures différentes ( $296\text{ K}$ ,  $750\text{ K}$ ,  $1000\text{ K}$ ) pour la région  $0\text{-}4500\text{ cm}^{-1}$ . La Table 5.3 rassemble les intensités intégrées des bandes froides et chaudes à ces trois températures, ainsi que le nombre de transitions intervenant dans ce calcul (cutoff  $10^{-26}\text{ cm.molecule}^{-1}$ ). La première observation est que même à température ambiante, la contribution des bandes chaudes à



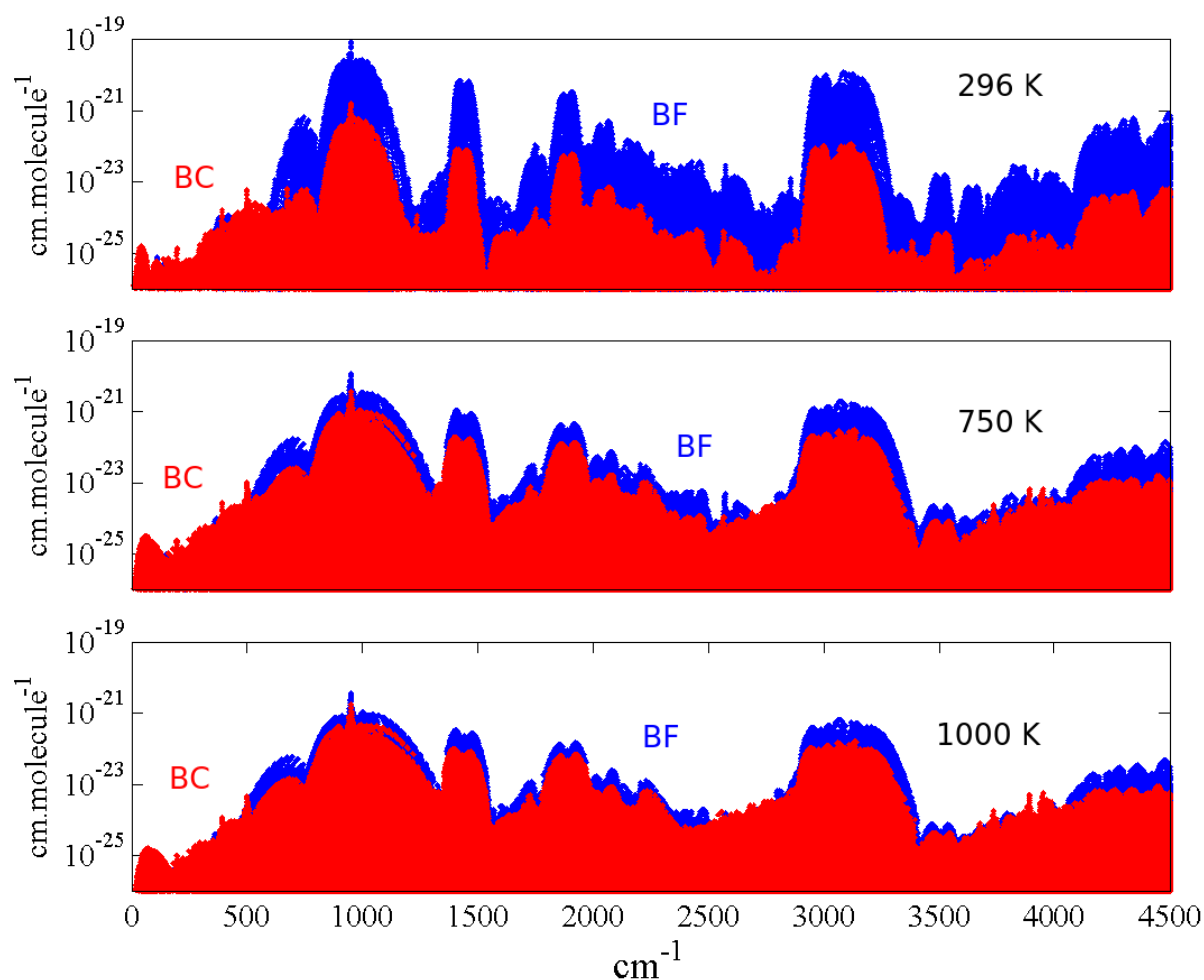


FIGURE 5.17 – Intensités de  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  en échelle logarithmique des bandes froides (BF, bleu) et des bandes chaudes (BC, rouge) de l'éthylène, déterminée par calcul variationnel ( $J = 49$ ) pour trois températures : 296 K, 750 K et 1000 K.

l'intensité intégrée est non négligeable, même si la contribution des bandes froides reste prépondérante. La seconde observation est qu'avec l'augmentation de la température, cette dernière contribution tend à diminuer, au profit des bandes chaudes. Ainsi, à 750 K les deux contributions seraient d'ordre égal dans un calcul d'opacité, alors qu'à 1000 K les bandes chaudes deviennent prépondérantes (intensité intégrée deux fois plus importante que les bandes froides). Il est fort probable qu'au-delà de 1000 K les bandes froides soient totalement recouvertes par les bandes chaudes sur la Figure 5.17.

Bien que cela ne constitue qu'une étude préliminaire et une première étape vers un calcul plus rigoureux du spectre de l'éthylène à haute température (ordre plus élevé du développement du moment dipolaire nécessaire, base réduite plus importante, etc.), c'est à notre connaissance la première étude de ce type pour cette molécule. Des études plus approfondies de convergence sont encore nécessaires avant la création d'une liste pour des

TABLE 5.3 – Intensité intégrée (en  $\text{cm.molecule}^{-1}$ ) des bandes froides et des bandes chaudes à 296 K, 750 K et 1000 K de la molécule d'éthylène entre 0 et  $4500 \text{ cm}^{-1}$  (cutoff  $10^{-26} \text{ cm.molecule}^{-1}$ ). Le nombre de transitions ( $J = 49$ ) calculées pour les deux types de bandes est indiqué (Nb. trans.).

Température	$\sum S_{is}$ BF	$\sum S_{is}$ BC	Nb. trans. BF	Nb. trans. BC
296 K	2.263e-17	8.450e-19	863 394	980 931
750 K	8.595e-18	9.967e-18	3 297 326	26 797 871
1000 K	4.031e-18	9.994e-18	3 708 096	40 829 351

BF et BC signifient Bandes Froides et Bandes Chaudes, respectivement.

applications astrophysiques.

*Les résultats présentés dans ce chapitre montrent un bon accord à la fois pour les positions et les intensités de raies de l'éthylène principal  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  et de l'isotopologue  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ . Bien entendu, ces résultats sont perfectibles, en particulier pour les positions, et nous prévoyons d'améliorer la précision de nos calculs dans les prochains mois (base plus grosse pour la convergence des positions, développement du dipôle à un ordre plus élevé, etc.). Mais déjà, en l'état actuel des choses, ces travaux sont les premiers à notre connaissance à atteindre une telle précision ( $\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$  pour les positions et 3-4 % pour les intensités à  $J = 45$ ) pour la molécule d'éthylène (et une molécule hexa-atomique en général). Ils constituent un premier pas vers la construction d'une base de données ab initio de l'éthylène et de ses isotopologues. L'objectif final reste bien entendu l'étude précise des spectres de l'éthylène à haute température, pour des applications directes en astrophysique. En ce sens, les résultats préliminaires présentés en cette fin de chapitre pour deux températures relativement élevées (750 et 1000 K) représentent une première étape. Comme nous le verrons dans la partie suivante, les difficultés concernant la convergence des niveaux très excités par calcul variationnel peuvent être contournées par l'utilisation d'une méthode alternative basée sur la construction de modèles effectifs non empiriques par Transformations de Contact.*

## 5.5 Résumé du chapitre

### Les notions à retenir...

Les premiers résultats des calculs variationnels pour les positions et les intensités de raies de la molécule d'éthylène à partir de nos deux nouvelles surfaces *ab initio* (SEP et SMD) ont été présentés.

- Un bon accord avec la base de données HITRAN a été montré pour  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ , tant en positions ( $\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$ ) qu'en intensités (3-4%), et pour des valeurs élevées du nombre quantique  $J \leq 45$ .
- Les premiers calculs globaux pour l'isotopologue  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ , jamais étudié de façon purement *ab initio*, ont également été présentés.
- L'extension naturelle aux hautes températures (750 et 1000 K) a fait l'objet d'une étude préliminaire encore jamais effectuée pour cette molécule, et sera l'un de nos sujets d'étude principaux pour les prochains mois.

### Les références en lien avec ce chapitre...

Voici une liste non exhaustive des principaux articles ou ouvrages auxquels ce chapitre fait référence.

A. BEN HASSEN, F.K. TCHANA, J.M. FLAUD, W.J. LAFFERTY, X. LANDSHEERE ET H. AROUI. *Absolute line intensities for ethylene from 1800 to 2350  $\text{cm}^{-1}$* , J. Mol. Spectrosc., **282**, 30 (2012).

J.M. FLAUD, W.J. LAFFERTY, V.M. DEVI, R.L. SAMS ET D.C. BENNER. *Absolute line intensities and self-broadened half-width coefficients in the ethylene-1-C-13 bands in the 700-1190  $\text{cm}^{-1}$  region*, J. Mol. Spectrosc., **267**, 3 (2011).

M.-T. BOURGEOIS, A. ALKADROU, M. ROTGER, J. VANDER AUWERA, ET V. BODON. *Global frequency and intensity analysis of the  $\nu_{10}/\nu_7/\nu_4/\nu_{12}$  band system of  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  at 10  $\mu\text{m}$  using  $D_{2h}$  Top Data System*, en préparation (2014).

T. DELAHAYE, A.V. NIKITIN, M. REY, ET V.G. TYUTEREV. *New dipole moment of ethylene*, en préparation (2014).



## Hamiltonien moléculaire classique

*Dans l'approximation des mouvements de faible amplitude, l'Hamiltonien de Watson-Eckart est particulièrement adapté et a été abondamment utilisé ces dernières années. Parmi les deux voies possibles pour obtenir son expression, nous avons choisi de considérer les formes classiques du Lagrangien et de l'Hamiltonien, puis d'appliquer le principe de correspondance pour obtenir la forme quantique de cet Hamiltonien. Les détails de cette transformation peuvent être trouvés dans la référence<sup>98</sup>, par exemple.*

### B.1 Énergie cinétique classique des noyaux : approche Lagrangienne

L'expression la plus simple de l'Hamiltonien nucléaire quantique d'un système à  $N$  noyaux, de masse  $M_i$ , est obtenue dans les coordonnées cartésiennes  $\{X, Y, Z\}$  du repère fixe lié au laboratoire, et définie, en l'absence de champ extérieur, comme :

$$\mathcal{H} = \frac{-\hbar^2}{2M_i} \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial^2}{\partial X_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_i^2} \right) + \mathcal{V}(X_i, Y_i, Z_i). \quad (\text{B.1})$$

Bien que l'expression de  $\mathcal{H}$  prenne une forme des plus simple, l'intégration de l'équation de Schrödinger (3.1) se révèle extrêmement ardue même pour les systèmes les plus petits. Sous cette forme, en effet, l'ensemble des mouvements des  $N$  particules est entièrement couplé. Une approche plus commode serait de considérer un modèle pour les mouvements moléculaires permettant une description d'un tel système en termes de translation et de rotation générale, de vibration des atomes et de mouvements électroniques. Une telle approche est possible en considérant le passage à un nouveau repère de coordonnées approprié à la description individuelle de ces mouvements.

Intéressons-nous plus particulièrement aux mouvements des noyaux de la molécule, et

donc à l'expression classique de l'énergie cinétique des noyaux, le problème de l'énergie cinétique des électrons ayant déjà été traité dans les chapitres précédents. Considérons la molécule dans un référentiel mobile, ayant pour origine  $o$  le centre de masse de celle-ci, et le système d'axes cartésiens  $\{x, y, z\}$ . Dans ce référentiel lié à la molécule, la position d'un noyau  $i$  est donnée par le vecteur  $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ . La position d'équilibre de chaque noyau est donnée par le vecteur  $\vec{r}_i^e = (x_i^e, y_i^e, z_i^e)$ , de sorte que la position instantanée de tout noyau est définie à partir d'un vecteur déplacement  $\Delta\vec{r}_i = (\Delta x_i, \Delta y_i, \Delta z_i)$  par rapport à cette position d'équilibre :

$$\vec{r}_i = \vec{r}_i^e + \Delta\vec{r}_i. \quad (\text{B.2})$$

Pour un observateur, situé dans le référentiel fixe du laboratoire ( $OXYZ$ ), la position  $o$  du repère mobile est représentée par le vecteur  $\vec{Oo} = \vec{R}$ . Le référentiel moléculaire ( $xyz$ ) est en rotation par rapport à ce référentiel fixe avec une vitesse angulaire  $\vec{\omega}$ . Dans le référentiel du laboratoire, le vecteur vitesse instantanée d'un noyau  $i$  s'écrit finalement :

$$\vec{V}_i = \frac{d\vec{R}}{dt} + \vec{\omega} \wedge \vec{r}_i + \vec{v}_i. \quad (\text{B.3})$$

L'énergie cinétique  $T$ , dans le référentiel du laboratoire, s'écrit alors :

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^N M_i \vec{V}_i^2 \quad (\text{B.4})$$

soit

$$\begin{aligned} 2T = & \left( \frac{d\vec{R}}{dt} \right)^2 \sum_i^N M_i + 2 \left( \frac{d\vec{R}}{dt} \right) \left[ \sum_i^N M_i \vec{v}_i + \vec{\omega} \wedge \sum_i^N M_i \vec{r}_i \right] \\ & + \sum_i^N M_i \vec{v}_i^2 + \sum_i^N M_i (\vec{\omega} \wedge \vec{r}_i) (\vec{\omega} \wedge \vec{r}_i) + 2\vec{\omega} \sum_i^N M_i \vec{r}_i \wedge \vec{v}_i \quad (\text{B.5}) \end{aligned}$$

où  $\vec{v}_i = \frac{d\vec{r}_i}{dt}$  représente la vitesse du noyau  $i$  dans le repère mobile ( $xyz$ ).

Cette expression de l'énergie cinétique classique des noyaux de la molécule peut être grandement simplifiée en introduisant le repère d'Eckart.

### Conditions d'Eckart

Comme on l'a vu au chapitre 3, les conditions d'Eckart sont essentielles, et permettent de séparer les mouvements de translation, de vibration et de rotation. Rappelons que les six équations de contrainte (3.5) et (3.6), connues sous le nom de conditions d'Eckart<sup>114</sup>,

s'écrivent :

$$\begin{aligned} \sum_i^N M_i \vec{r}_i &= \vec{0}, & \text{Translation} \\ \sum_i^N M_i (\vec{r}_i^e \wedge \vec{r}_i) &= \vec{0} & \text{Rotation.} \end{aligned}$$

### Énergie de vibration-rotation

En choisissant pour repère mobile lié à la molécule le repère d'Eckart ( $ox'y'z'$ ), l'expression de l'énergie cinétique des noyaux (B.5) peut se simplifier grâce aux conditions d'Eckart (3.5) et (3.6). En particulier, la condition (3.5) impose également

$$\sum_i^N M_i \vec{v}_i = \vec{0}, \quad (\text{B.6})$$

soit finalement

$$2T = \left( \frac{d\vec{R}}{dt} \right)^2 \sum_i^N M_i + \sum_i^N M_i \vec{v}_i^2 + \sum_i^N M_i (\vec{\omega} \wedge \vec{r}_i) (\vec{\omega} \wedge \vec{r}_i) + 2\vec{\omega} \sum_i^N M_i \Delta \vec{r}_i \wedge \vec{v}_i \quad (\text{B.7})$$

Le premier terme de cette équation est associé à l'énergie de translation du centre de masse. En l'absence de champ extérieur, cette grandeur n'est pas considérée, l'énergie étant définie à une constante près. Les deuxième et troisième termes sont respectivement l'énergie de vibration et de rotation de la molécule. Enfin, le quatrième terme représente le couplage entre la vibration et la rotation, défini comme l'énergie de Coriolis.

L'expression de l'énergie cinétique des noyaux peut encore se simplifier en introduisant le tenseur d'inertie instantané  $\bar{I}$ , dont les composantes  $I_{kl}$  forment la matrice d'inertie :

$$I_{kl} = \begin{pmatrix} \sum_i M_i (y_i^2 + z_i^2) & -\sum_i M_i x_i y_i & -\sum_i M_i x_i z_i \\ -\sum_i M_i x_i y_i & \sum_i M_i (x_i^2 + z_i^2) & -\sum_i M_i y_i z_i \\ -\sum_i M_i x_i z_i & -\sum_i M_i y_i z_i & \sum_i M_i (x_i^2 + y_i^2) \end{pmatrix}. \quad (\text{B.8})$$

Le développement du troisième terme de (B.7) permet d'établir la relation :

$$\sum_i^N M_i (\vec{\omega} \wedge \vec{r}_i) (\vec{\omega} \wedge \vec{r}_i) = \sum_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta, \quad \text{où } \alpha, \beta = x, y, z. \quad (\text{B.9})$$

En omettant l'énergie cinétique de translation, l'énergie cinétique rovibrationnelle classique des noyaux s'écrit finalement :

$$2T = \sum_i^N M_i \vec{v}_i^2 + \sum_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta + 2\vec{\omega} \sum_i^N M_i \Delta \vec{r}_i \wedge \vec{v}_i. \quad (\text{B.10})$$

Les coordonnées normales de vibration<sup>121</sup> peuvent être introduites par la substitution

$$r_{i_\alpha} = r_{i_\alpha}^e + M_i^{-\frac{1}{2}} \sum_k^{3N-6} l_{i_\alpha,k} Q_k, \quad (\text{B.11})$$

avec  $\alpha = x, y, z$ , aboutissant à l'expression de l'énergie cinétique de vibration-rotation :

$$2T = \sum_k \dot{Q}_k^2 + \sum_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta + 2 \sum_\alpha \omega_\alpha \sum_{i,k,l} (l_{i_\beta,k} l_{i_\gamma,l} - l_{i_\gamma,k} l_{i_\beta,l}) Q_k \dot{Q}_l \quad (\text{B.12})$$

avec  $k, l = 1 \dots 3N - 6$  et  $\alpha, \beta, \gamma$  les permutations cycliques de  $x, y, z$ . Les paramètres d'interaction de Coriolis  $\zeta_{kl}^\alpha$  sont introduits par l'expression<sup>98</sup>

$$\zeta_{kl}^\alpha = -\zeta_{lk}^\alpha = \sum_i l_{i_\beta,k} l_{i_\gamma,l} - l_{i_\gamma,k} l_{i_\beta,l}, \quad (\text{B.13})$$

soit finalement

$$2T = \sum_k \dot{Q}_k^2 + \sum_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta + 2 \sum_\alpha \omega_\alpha \sum_{k,l} \zeta_{k,l}^\alpha Q_k \dot{Q}_l. \quad (\text{B.14})$$

L'introduction des coordonnées normales permet une description simple des vibrations de la molécule, dans l'approximation des petites amplitudes. Ainsi, chaque coordonnée normale  $Q_k$  correspond à un mode de vibration associé à une fréquence harmonique  $\omega_k$ . Ces coordonnées sont orthogonales, ce qui implique la condition suivante :

$$\sum_{i,\alpha} l_{i_\alpha,k} l_{i_\alpha,l} = \delta_{k,l}. \quad (\text{B.15})$$

Le formalisme de la matrice **GF**, introduit par Wilson et Howard en 1936<sup>124</sup>, permet de calculer les fréquences harmoniques  $\omega_k$  et les éléments matriciels  $l_{i_\alpha,k}$  de la matrice **lv**.

## B.2 Forme hamiltonienne de l'énergie cinétique

Il est d'usage d'exprimer l'énergie cinétique de vibration-rotation d'une molécule en termes de moment angulaire plutôt qu'en vitesse angulaire  $\omega_\alpha$ , et en termes d'impulsion vibrationnelle généralisée ou moment vibrationnel conjugué plutôt qu'en vitesse vibrationnelle  $\dot{Q}_k$  :

$$\dot{Q}_k \longleftrightarrow P_k \quad , \quad \omega_\alpha \longleftrightarrow J_\alpha.$$

Ainsi, le moment vibrationnel conjugué  $P_k$  peut s'écrire sous la forme

$$P_k = \frac{\partial T_{vr}}{\partial \dot{Q}_k} = \dot{Q}_k + \sum_{\alpha,l} \omega_\alpha \zeta_{lk}^\alpha Q_l. \quad (\text{B.16})$$



De même, considérons les composantes  $J_\alpha$  du moment angulaire total dans le repère lié à la molécule, définies comme  $J_\alpha = \partial T_{vr} / \partial \omega_\alpha$ . Ainsi,  $J_\alpha$  peut s'exprimer comme

$$J_\alpha = \sum_{\beta} I_{\alpha\beta} \omega_\beta + \sum_{k,l} \zeta_{kl}^\alpha Q_k \dot{Q}_l = \sum_{\beta} I'_{\alpha\beta} \omega_\beta + \pi_\alpha, \quad (\text{B.17})$$

où l'on a introduit les éléments matriciels de la matrice  $\mathbf{I}'$  tels que<sup>98</sup>

$$I'_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta} - \sum_{k,l,m} \zeta_{km}^\alpha \zeta_{lm}^\beta Q_k Q_l, \quad (\text{B.18})$$

et  $\pi_\alpha$  le moment cinétique vibrationnel<sup>a</sup> défini comme

$$\pi_\alpha = \sum_{k,l} \zeta_{kl}^\alpha Q_k P_l. \quad (\text{B.19})$$

Ainsi, en introduisant ces deux quantités dans l'expression de l'énergie cinétique (B.14), on obtient

$$2T_{vr} = \sum_k P_k^2 + \sum_{\alpha,\beta} I'_{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta. \quad (\text{B.20})$$

De plus, à partir de l'équation (B.17) on trouve que

$$I'_{\alpha\beta} \omega_\beta = J_\alpha - \pi_\alpha \quad \Leftrightarrow \quad \omega_\alpha = \mu_{\alpha\beta} (J_\alpha - \pi_\alpha), \quad (\text{B.21})$$

où  $\mu_{\alpha\beta}$  sont les éléments matriciels du tenseur inverse d'inertie  $\boldsymbol{\mu} = \mathbf{I}'^{-1}$ .

Finalement, l'expression de l'énergie cinétique en termes de moments s'écrit

$$2T_{vr} = \sum_k P_k^2 + \sum_{\alpha,\beta} \mu_{\alpha\beta} (J_\alpha - \pi_\alpha) (J_\beta - \pi_\beta). \quad (\text{B.22})$$

---

a. En toute rigueur le moment angulaire vibrationnel classique  $\pi_\alpha$  est défini par  $\pi_\alpha = \sum_{k,l} \zeta_{kl}^\alpha Q_k \dot{Q}_l$  et diffère donc de l'expression (B.19) car  $P_l$  n'est pas exactement égal à  $\dot{Q}_l$  mais contient une contribution rotationnelle additionnelle.



# Hamiltonien pour $C_2H_4$ : application numérique

*Nous présentons dans cette annexe une application à la molécule d'éthylène de la procédure implémentée dans NMod pour la construction de l'Hamiltonien de Watson-Eckart, et présentée au chapitre 3. À la fin de cette annexe, une table, contenant les constantes de force jusqu'à l'ordre trois, permet d'appréhender les corrections introduites lors de l'étape de réduction du potentiel.*

## C.1 Transformation des coordonnées internes en coordonnées cartésiennes

Pour la construction de l'Hamiltonien de Watson-Eckart, la SEP décrite dans le chapitre 1 a été utilisée. Cette SEP est représentée en coordonnées internes symétrisées, telles que décrites dans l'équation (2.28). Les coordonnées internes  $r_i, q_i, t_i$  permettant de construire ces coordonnées adaptées à la symétrie sont ici reliées aux coordonnées de déplacements cartésiens  $d_{\alpha_i}, \alpha = x, y, z$  et aux coordonnées cartésiennes à l'équilibre  $\alpha_{i_e}$ . La numérotation des atomes suit celle présentée dans la Figure 2.1.

Coordonnées d'élongation :

$$\begin{aligned}
 r_1 &= ((d_{x_3} + x_{3_e} - d_{x_1} - x_{1_e})^2 + (d_{y_3} + y_{3_e} - d_{y_1} - y_{1_e})^2 + (d_{z_3} + z_{3_e} - d_{z_1} - z_{1_e})^2)^{1/2} \\
 r_2 &= ((d_{x_4} + x_{4_e} - d_{x_1} - x_{1_e})^2 + (d_{y_4} + y_{4_e} - d_{y_1} - y_{1_e})^2 + (d_{z_4} + z_{4_e} - d_{z_1} - z_{1_e})^2)^{1/2} \\
 r_3 &= ((d_{x_5} + x_{5_e} - d_{x_2} - x_{2_e})^2 + (d_{y_5} + y_{5_e} - d_{y_2} - y_{2_e})^2 + (d_{z_5} + z_{5_e} - d_{z_2} - z_{2_e})^2)^{1/2} \\
 r_4 &= ((d_{x_6} + x_{6_e} - d_{x_2} - x_{2_e})^2 + (d_{y_6} + y_{6_e} - d_{y_2} - y_{2_e})^2 + (d_{z_6} + z_{6_e} - d_{z_2} - z_{2_e})^2)^{1/2} \\
 r_5 &= ((d_{x_2} + x_{2_e} - d_{x_1} - x_{1_e})^2 + (d_{y_2} + y_{2_e} - d_{y_1} - y_{1_e})^2 + (d_{z_2} + z_{2_e} - d_{z_1} - z_{1_e})^2)^{1/2}
 \end{aligned}$$

Coordonnées d'angle :

$$\begin{aligned} q_1 &= \arccos\left(\frac{\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_5}{r_1 r_5}\right) - \alpha_e & q_2 &= \arccos\left(\frac{\vec{r}_2 \cdot \vec{r}_5}{r_2 r_5}\right) - \alpha_e \\ q_3 &= \arccos\left(\frac{\vec{r}_3 \cdot \vec{r}_5}{r_3 r_5}\right) - \alpha_e & q_4 &= \arccos\left(\frac{\vec{r}_4 \cdot \vec{r}_5}{r_4 r_5}\right) - \alpha_e \end{aligned}$$

Coordonnées d'angle dièdre :

$$\begin{aligned} t_1 &= \pi - Tors(\vec{V}_{H_3C_1}, \vec{V}_{C_1C_2}, \vec{V}_{C_2H_6}), \\ t_2 &= \pi - Tors(\vec{V}_{H_4C_1}, \vec{V}_{C_1C_2}, \vec{V}_{C_2H_5}), \\ t_3 &= Tors(\vec{V}_{H_3C_1}, \vec{V}_{C_1C_2}, \vec{V}_{C_2H_5}), \\ t_4 &= Tors(\vec{V}_{H_4C_1}, \vec{V}_{C_1C_2}, \vec{V}_{C_2H_6}), \end{aligned}$$

où  $Tors(A, B, C)$  est donné par :

$$Tors(A, B, C) = \arctan\left(\frac{((\vec{A} \wedge \vec{B}) \wedge (\vec{B} \wedge \vec{C})) \cdot \vec{B}}{\|\vec{B}\|(\vec{A} \wedge \vec{B}) \cdot (\vec{B} \wedge \vec{C})}\right)$$

et les vecteurs  $\vec{V}$  sont définis comme :

$$\begin{aligned} \vec{V}_{H_3C_1} = -\vec{r}_1 &= \begin{pmatrix} d_{x_1} + x_{1_e} - d_{x_3} - x_{3_e} \\ d_{y_1} - d_{y_3} \\ d_{z_1} + z_{1_e} - d_{z_3} - z_{3_e} \end{pmatrix} & \vec{V}_{H_4C_1} = -\vec{r}_2 &= \begin{pmatrix} d_{x_1} + x_{1_e} - d_{x_4} - x_{4_e} \\ d_{y_1} - d_{y_4} \\ d_{z_1} + z_{1_e} - d_{z_4} - z_{4_e} \end{pmatrix} \\ \vec{V}_{C_2H_5} = \vec{r}_3 &= \begin{pmatrix} d_{x_5} + x_{5_e} - d_{x_2} - x_{2_e} \\ d_{y_5} - d_{y_2} \\ d_{z_5} + z_{5_e} - d_{z_2} - z_{2_e} \end{pmatrix} & \vec{V}_{C_2H_6} = \vec{r}_4 &= \begin{pmatrix} d_{x_6} + x_{6_e} - d_{x_2} - x_{2_e} \\ d_{y_6} - d_{y_2} \\ d_{z_6} + z_{6_e} - d_{z_2} - z_{2_e} \end{pmatrix} \\ \vec{V}_{C_1C_2} = \vec{r}_5 &= \begin{pmatrix} d_{x_2} + x_{2_e} - d_{x_1} - x_{1_e} \\ d_{y_2} - d_{y_1} \\ d_{z_2} + z_{2_e} - d_{z_1} - z_{1_e} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

## C.2 Matrices $G$ , $F$ et $L$

Les matrices  $\mathbf{G}$  et  $\mathbf{F}$  sont définies, en coordonnées symétrisées, selon la méthode de Wilson présentée au chapitre 3. La matrice  $\mathbf{G}$  obtenue à partir de la géométrie d'équilibre optimisée (cf. chapitre 2) s'écrit alors :

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} 3.7453 & -0.3134 & 0.1303 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ -0.3134 & 0.6016 & -0.2501 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.1303 & -0.2501 & 0.9537 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 2.3329 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 4.0202 & -0.5364 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & -0.5364 & 1.5064 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 2.7247 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 3.6683 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 4.0202 & -0.1303 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & -0.1303 & 0.8885 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 3.7453 & 0.1303 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.1303 & 0.9537 \end{pmatrix}.$$

Les dérivées secondes de la SEP construite en coordonnées  $S_i$  permettent de définir la matrice  $\mathbf{F}$  telle que :

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} 1.5586 & 0.0455 & -0.0687 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0455 & 2.6100 & 0.2736 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ -0.0687 & 0.2736 & 1.4680 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.2788 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 1.5391 & 0.1065 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.1065 & 0.6386 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.2019 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.1450 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 1.5487 & 0.0394 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0394 & 0.4538 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 1.5565 & -0.0970 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & -0.0970 & 1.3588 \end{pmatrix}.$$

La diagonalisation de la matrice  $\mathbf{GF}$  aboutit aux fréquences harmoniques  $\omega_i$  données

dans la Table 2.6, et à la matrice des vecteurs propres  $\mathbf{L}$  :

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} 1.9328 & -0.0679 & 0.0699 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ -0.1986 & -0.6458 & 0.3809 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0704 & 0.7395 & 0.6339 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 1.5273 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 2.0049 & -0.0196 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & -0.2557 & 1.2004 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 1.6506 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 1.9153 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 2.0050 & -0.0160 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & -0.0574 & 0.9408 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 1.9348 & 0.0401 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0471 & 0.9754 \end{pmatrix}.$$

Pour rappel, cette matrice permet d'effectuer la transformation linéaire entre les coordonnées internes  $r_i$  et les coordonnées normales  $Q$ .

### C.3 Matrice $\mathbf{l}_v$ et paramètres de Coriolis

À partir de la matrice  $\mathbf{B}_v$  et des vecteurs propres  $\mathbf{L}$  de la matrice  $\mathbf{GF}$ , la relation (3.44) permet de construire la matrice  $\mathbf{l}_v$  contenant les coefficients de la transformation des coordonnées cartésiennes pondérées en masse en coordonnées normales ((3.43)) :

$$\mathbf{l}_v = \begin{pmatrix} 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.2292 & -0.4284 & 0.0000 & 0.0000 & -0.2324 & 0.1337 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & -0.2681 & 0.4266 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.1811 & 0.5887 & -0.3472 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & -0.1429 & -0.2268 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & -0.2292 & 0.4284 & 0.0000 & 0.0000 & -0.2324 & 0.1337 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & -0.2681 & -0.4266 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ -0.1811 & -0.5887 & 0.3472 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & -0.1429 & -0.2268 \\ 0.4159 & -0.2243 & -0.1633 & 0.0000 & -0.4017 & 0.1144 & 0.0000 & 0.0000 & 0.4009 & -0.2307 & -0.4229 & 0.2666 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & -0.5000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.4626 & -0.3987 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ -0.2461 & -0.1624 & -0.4037 & 0.0000 & 0.2496 & 0.3809 & 0.0000 & 0.0000 & -0.2493 & -0.4333 & 0.2467 & 0.3913 \\ -0.4159 & 0.2243 & 0.1633 & 0.0000 & -0.4017 & 0.1144 & 0.0000 & 0.0000 & 0.4009 & -0.2307 & 0.4229 & -0.2666 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.5000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.4626 & -0.3987 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ -0.2461 & -0.1624 & -0.4037 & 0.0000 & -0.2496 & -0.3809 & 0.0000 & 0.0000 & 0.2493 & 0.4333 & 0.2467 & 0.3913 \\ 0.4159 & -0.2243 & -0.1633 & 0.0000 & 0.4017 & -0.1144 & 0.0000 & 0.0000 & 0.4009 & -0.2307 & 0.4229 & -0.2666 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.5000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.4626 & 0.3987 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.2461 & 0.1624 & 0.4037 & 0.0000 & 0.2496 & 0.3809 & 0.0000 & 0.0000 & 0.2493 & 0.4333 & 0.2467 & 0.3913 \\ -0.4159 & 0.2243 & 0.1633 & 0.0000 & 0.4017 & -0.1144 & 0.0000 & 0.0000 & 0.4009 & -0.2307 & -0.4229 & 0.2666 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & -0.5000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.4626 & 0.3987 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.2461 & 0.1624 & 0.4037 & 0.0000 & -0.2496 & -0.3809 & 0.0000 & 0.0000 & -0.2493 & -0.4333 & 0.2467 & 0.3913 \end{pmatrix}.$$

On peut dès lors effectuer la transformation des coordonnées internes curvilignes en coordonnées normales, à partir des expressions données dans la section C.1 et de la matrice  $\mathbf{l}_v$ .

Connaissant la matrice  $\mathbf{l}_v$ , on peut calculer les paramètres de Coriolis  $\zeta^\alpha$ , dont les composantes non nulles sont données dans la Table C.1.

TABLE C.1 – Paramètres de couplage de Coriolis de  $C_2H_4$ .

$\zeta^x$		$\zeta^y$		$\zeta^z$	
$\zeta_{1,8}^x$	$= -\zeta_{8,1}^x = -0.5472$	$\zeta_{1,5}^y$	$= -\zeta_{5,1}^y = 0.0633$	$\zeta_{4,11}^z$	$= -\zeta_{11,4}^z = -0.8460$
$\zeta_{2,8}^x$	$= -\zeta_{8,2}^x = -0.7614$	$\zeta_{1,6}^y$	$= -\zeta_{6,1}^y = -0.9017$	$\zeta_{4,12}^z$	$= -\zeta_{12,4}^z = 0.5332$
$\zeta_{3,8}^x$	$= -\zeta_{8,3}^x = -0.3477$	$\zeta_{2,5}^y$	$= -\zeta_{5,2}^y = 0.7550$	$\zeta_{5,8}^z$	$= -\zeta_{8,5}^z = 0.8364$
$\zeta_{4,9}^x$	$= -\zeta_{9,4}^x = 0.4988$	$\zeta_{2,6}^y$	$= -\zeta_{6,2}^y = -0.2371$	$\zeta_{6,8}^z$	$= -\zeta_{8,6}^z = -0.5482$
$\zeta_{4,10}^x$	$= -\zeta_{10,4}^x = 0.8667$	$\zeta_{3,5}^y$	$= -\zeta_{5,3}^y = 0.6527$	$\zeta_{7,9}^z$	$= -\zeta_{9,7}^z = -0.8667$
$\zeta_{7,11}^x$	$= -\zeta_{11,7}^x = 0.5332$	$\zeta_{3,6}^y$	$= -\zeta_{6,3}^y = 0.3617$	$\zeta_{7,10}^z$	$= -\zeta_{10,7}^z = 0.4988$
$\zeta_{7,12}^x$	$= -\zeta_{12,7}^x = 0.8460$	$\zeta_{9,11}^y$	$= -\zeta_{11,9}^y = -0.0402$		
		$\zeta_{9,12}^y$	$= -\zeta_{12,9}^y = -0.9992$		
		$\zeta_{10,11}^y$	$= -\zeta_{11,10}^y = 0.9992$		
		$\zeta_{10,12}^y$	$= -\zeta_{12,10}^y = -0.0402$		

La dernière étape consiste en la construction du tenseur inverse d'inertie en coordonnées normales (par la méthode de Watson (3.57)) et la transformation de la surface de potentiel en coordonnées normales.

## C.4 Surface de potentiel de $C_2H_4$ en coordonnées normales

Les coordonnées symétrisées  $S_i$  permettant de représenter la SEP sont transformées en coordonnées normales, puis la SEP est développée en série de Taylor à un ordre  $m$  donné, que l'on note  $V^{(m)}(q)$ . Puis, ce potentiel est réduit à l'ordre  $n$  selon la technique de réduction troncation présentée au chapitre 3, pour obtenir le potentiel réduit  $V^{(m \rightarrow n)}(q)$ . La Table C.2 permet de comparer les constantes de forces jusqu'à l'ordre trois des potentiels  $V^{(6)}(q)$  et  $V^{(10 \rightarrow 6)}(q)$ . Comme on peut le voir, au-delà d'apporter des corrections plus ou moins importantes aux coefficients de développement de la SEP, la réduction introduit des termes linéaires et des termes croisés à l'ordre deux, absent dans le développement de Taylor initial.

TABLE C.2: Comparaison des constantes de force linéaires, quadratiques et cubiques du potentiel Taylor  $V^{(6)}(q)$  et du potentiel réduit  $V^{(10 \rightarrow 6)}(q)$  de  $C_2H_4$  en coordonnées normales.

Puissances en coordonnées normales												Coefficients		
q <sub>1</sub>	q <sub>2</sub>	q <sub>3</sub>	q <sub>4</sub>	q <sub>5</sub>	q <sub>6</sub>	q <sub>7</sub>	q <sub>8</sub>	q <sub>9</sub>	q <sub>10</sub>	q <sub>11</sub>	q <sub>12</sub>	$V^{(6)}(q)$	$V^{(10 \rightarrow 6)}(q)$	% d'écart
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	/	0.42494E+02	/
0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	/	0.82051E+00	/
0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	/	0.57460E+00	/
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	/	0.60780E+01	/
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0.73924E+03	0.70818E+03	4,4
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	/	-0.24740E+01	/
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0.15704E+04	0.15645E+04	0,4
0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0.41248E+03	0.40900E+03	0,9
0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	/	0.68531E+01	/
0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0.16243E+04	0.16127E+04	0,7
0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0.47509E+03	0.45692E+03	4,0
0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0.48319E+03	0.46277E+03	4,4
0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0.62338E+03	0.60328E+03	3,3
0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	/	0.16238E+02	/
0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0.16114E+04	0.15998E+04	0,7
0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0.52540E+03	0.49860E+03	5,4
0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.68469E+03	0.67758E+03	1,0
0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	/	-0.43328E+02	/
0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.83628E+03	0.82903E+03	0,9
1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	/	0.15776E+01	/
1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	/	-0.72235E+01	/
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.15784E+04	0.15735E+04	0,3
0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	1	0.97735E+02	0.89828E+02	8,8
0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	1	0	0.41964E+03	0.39507E+03	6,2
0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	1	-0.62645E+02	-0.56173E+02	11,5
0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	1	0	0.31786E+03	0.30030E+03	5,8
0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0.20914E+03	0.19608E+03	6,7
0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	0	0.28004E+02	0.24683E+02	13,5
0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0.32870E+03	0.30732E+03	7,0
0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	1	0	0.26886E+02	0.24877E+02	8,1
0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	1	-0.86850E+02	-0.84314E+02	3,0
0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	1	0	-0.99636E+03	-0.97033E+03	2,7
0	0	0	1	0	0	0	1	0	1	0	0	-0.19964E+02	-0.15929E+02	25,3



(Suite...)

q1	q2	q3	q4	q5	q6	q7	q8	q9	q10	q11	q12	$V^{(6)}(q)$	$V^{(10 \rightarrow 6)}(q)$	% d'écart
0	0	0	1	0	0	0	1	1	0	0	0	0.38972E+03	0.36635E+03	6,4
0	0	0	1	0	1	1	0	0	0	0	0	-0.28672E+02	-0.22620E+02	26,8
0	0	0	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0.39117E+03	0.36800E+03	6,3
0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0.22922E+02	0.22259E+02	3,0
0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0.93077E+02	0.88747E+02	4,9
0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	2	0	-0.87821E+01	-0.86948E+01	1,0
0	0	1	0	0	0	0	0	0	2	0	0	-0.42292E+02	-0.44286E+02	4,5
0	0	1	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0.21410E+03	0.19941E+03	7,4
0	0	1	0	0	0	0	0	2	0	0	0	-0.42481E+02	-0.41656E+02	2,0
0	0	1	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0.92073E+01	0.91042E+01	1,1
0	0	1	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0.33318E+02	0.30883E+02	7,9
0	0	1	0	0	2	0	0	0	0	0	0	-0.38282E+02	-0.34859E+02	9,8
0	0	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0.11774E+03	0.10868E+03	8,3
0	0	1	0	2	0	0	0	0	0	0	0	-0.38649E+02	-0.37797E+02	2,3
0	0	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.22419E+02	-0.20852E+02	7,5
0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.16411E+02	-0.17144E+02	4,3
0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0.36418E+02	0.34969E+02	4,1
0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0.12559E+03	0.12014E+03	4,5
0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0.34912E+02	0.34994E+02	0,2
0	1	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	-0.26946E+02	-0.26736E+02	0,8
0	1	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0.24957E+03	0.23458E+03	6,4
0	1	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	-0.19141E+01	-0.70857E+00	170,1
0	1	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0.29755E+02	0.26295E+02	13,2
0	1	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0.36491E+02	0.32436E+02	12,5
0	1	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	-0.24570E+02	-0.22859E+02	7,5
0	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0.17432E+03	0.16569E+03	5,2
0	1	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	-0.45636E+01	-0.33523E+01	36,1
0	1	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0.10245E+02	0.86032E+01	19,1
0	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.75035E+02	0.75702E+02	0,9
0	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.83760E+02	-0.86010E+02	2,6
0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.50452E+02	0.51273E+02	1,6
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0.75853E+02	0.71460E+02	6,1
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0.13537E+02	0.13432E+02	0,8
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	-0.47009E+03	-0.45963E+03	2,3
1	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0.25083E+03	0.23452E+03	7,0
1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0.26967E+02	0.24559E+02	9,8

(Suite...)

q1	q2	q3	q4	q5	q6	q7	q8	q9	q10	q11	q12	$V^{(6)}(q)$	$V^{(10 \rightarrow 6)}(q)$	% d'écart
1	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	-0.49504E+03	-0.48312E+03	2,5
1	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0.19803E+03	0.18463E+03	7,3
1	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0.21629E+03	0.20345E+03	6,3
1	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0.86939E+02	0.80715E+02	7,7
1	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0.39523E+02	0.35866E+02	10,2
1	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	-0.50143E+03	-0.48927E+03	2,5
1	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0.16367E+03	0.15529E+03	5,4
1	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.39776E+02	0.37485E+02	6,1
1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.35407E+02	0.31460E+02	12,5
1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.73349E+02	0.70972E+02	3,3
2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.12292E+02	-0.12570E+02	2,2
2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.42514E+02	0.43362E+02	2,0
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0.15423E+03	-0.15258E+03	1,1

## Troisième partie

... et des intensités dipolaires  
électriques du méthane.



# Hamiltonien effectif par transformations de contact

*Points essentiels :*

- *Formulation généralisée des TC*
- *Schémas d'ordre*
- *Algèbre rovibrationnelle des TC*

## Sommaire

---

<b>6.1</b>	Approches perturbatives et modèles effectifs : état de l'art . . . . .	<b>222</b>
<b>6.2</b>	Transformations de contact : méthode de Van Vleck . . . . .	<b>226</b>
<b>6.3</b>	Classement des termes perturbés – schémas d'ordre . . . . .	<b>229</b>
6.3.1	Le schéma de Oka . . . . .	230
6.3.2	Le schéma de Amat-Nielsen . . . . .	230
6.3.3	Le schéma de Parker-Watson : TC séquentielles . . . . .	231
<b>6.4</b>	<b>Méthode des transformations de contact appliquée à l'Hamiltonien . . . . .</b>	<b>232</b>
6.4.1	Hamiltoniens effectifs . . . . .	233
6.4.2	Détermination des générateurs $S$ : technique des superopérateurs	235
<b>6.5</b>	<b>Algèbre rovibrationnelle de l'Hamiltonien . . . . .</b>	<b>237</b>
6.5.1	Opérateurs élémentaires pour l'algèbre vibrationnelle . . . . .	237
6.5.2	Algèbre rotationnelle . . . . .	238
6.5.3	Opérateurs élémentaires pour l'algèbre rovibrationnelle . . . . .	240
<b>6.6</b>	<b>Résumé du chapitre . . . . .</b>	<b>242</b>

---

Dans la partie précédente, nous avons présenté les résultats de calculs globaux pour la molécule d'éthylène, basés sur la méthode variationnelle, le modèle d'Hamiltonien de Watson-Eckart et des surfaces *ab initio* développées en coordonnées normales. Une approche alternative, développée au sein de l'équipe PMT du GSMA depuis plusieurs années<sup>190</sup>, en collaboration avec l'équipe LTS de Tomsk, est décrite dans ce chapitre. Cette méthode permet de construire des modèles effectifs pour l'Hamiltonien et le moment dipolaire, dont les paramètres sont déterminés de façon non empirique à partir de surfaces *ab initio*.

## 6.1 Approches perturbatives et modèles effectifs : état de l'art

En général, parmi les diverses méthodes et modèles théoriques pour le calcul des spectres moléculaires à haute résolution, les deux approches les plus répandues sont les suivantes :

(A) Les *modèles spectroscopiques empiriques*, basés sur des *Hamiltoniens effectifs*  $H^{eff}$  pour des ensembles d'états vibrationnels proches (également appelés *polyades*), prenant en compte les fortes interactions de résonances rovibrationnelles au sein de ces polyades ; les intensités de raies étant traditionnellement calculées à partir de moments de transitions de bandes ajustés empiriquement.

(B) Les méthodes *globales* (ou *variationnelles*), que l'on a décrites précédemment, et qui permettent en principe de calculer l'ensemble des niveaux rovibrationnels et des transitions jusqu'au seuil de dissociation de la SEP utilisée pour le calcul des énergies ; une SMD étant utilisée pour le calcul des intensités de raie.

Les approches effectives et variationnelles en spectroscopie à haute résolution possèdent leurs avantages et défauts spécifiques, et peuvent être considérées comme complémentaires.

**Modèles effectifs empiriques** Les modèles effectifs (A) sont largement utilisés en spectroscopie haute résolution pour des applications métrologiques, car ils permettent d'atteindre une bonne précision pour des ajustements de données spectroscopiques correspondant à des nombres quantiques faibles et intermédiaires par des calculs relativement rapides, du fait des matrices engendrées, de taille relativement petite et finie. Pour des molécules possédant une symétrie élevée, un formalisme spécifique, basé sur les opérateurs tensoriels irréductibles (ITO) a été développé historiquement dans le groupe de Dijon, où l'ensemble des premières analyses à haute résolution des polyades inférieures du méthane ( $T_d$ ) fut effectué (Champion, Pierre, Hilico, Loëte *et al.*<sup>191–196</sup>). Par la suite, leur travail a été généralisé et étendu à d'autres groupes moléculaires par Rotger, Boudon, *et al.*<sup>97,197,198</sup>, puis au problème rovibronique par Rey *et al.*<sup>199–201</sup>. L'Hamiltonien effec-

tif  $H^{eff}$ , totalement symétrique dans le groupe de recouvrement de la molécule, s'écrit comme

$$H^{eff} = \sum \tilde{t}(V \otimes R)^{A_1}, \quad (6.1)$$

où  $\tilde{t}$  sont des paramètres ajustés empiriquement aux données observées. Cependant, les approches empiriques peuvent être confrontées à plusieurs problèmes. D'une part, le nombre de paramètres à ajuster augmente très rapidement avec l'ordre de développement. D'autre part, l'information manquante provenant d'états dits *darks*<sup>202</sup> (expérimentalement non mesurés) perturbant les transitions observées par des interactions de résonance empêche une détermination fiable des paramètres à partir des spectres. Un des problèmes majeurs réside alors dans la caractérisation précise des paramètres de couplage (ou paramètres de résonance) impliqués dans  $H^{eff}$ . Ces paramètres sont généralement mal déterminés à partir de l'ajustement des positions de raies, comme cela a été démontré dans les références 203, 204 et 205, mais jouent un rôle capital pour les transferts d'intensité entre bandes fortes et bandes faibles.

**Approches globales** Les avancées récentes concernant les méthodes variationnelles ont été largement discutées dans les chapitres précédents. Par comparaison avec les modèles effectifs empiriques, on peut néanmoins résumer les différents avantages et inconvénients comme suit. Ces méthodes dites *globales*, basées sur le principe variationnel et l'utilisation de fonctions d'essai, peuvent nécessiter une puissance de calcul importante. En effet, la représentation matricielle de l'Hamiltonien moléculaire total dans une base donnée est représentée par une matrice infinie, qui en pratique doit être tronquée judicieusement puis diagonalisée numériquement afin de converger aux énergies souhaitées. Cette approche permet d'obtenir l'ensemble des niveaux d'énergie sur une large gamme spectrale, et ce, contrairement aux modèles effectifs, pour l'ensemble des isotopologues d'une molécule donnée<sup>70,163,189,206</sup>. En contrepartie, le principal problème des approches variationnelles est la convergence pour de grands nombres quantiques  $V, J$ , lié aux grandes dimensions des matrices impliquées. L'augmentation rapide de la puissance des calculateurs ces dernières années permet toutefois de traiter des matrices de plus en plus grosses. D'autre part, la précision des calculs est grandement limitée par la précision de la SEP, et l'objectif d'une précision de l'ordre de  $\sim 0.001 \text{ cm}^{-1}$  pour des applications à haute résolution est très difficilement réalisable pour les systèmes à plus de trois atomes, compte tenu des diverses approximations des méthodes *ab initio*.

**Synthèse : modèles effectifs non empiriques** L'un des objectifs de notre équipe depuis plusieurs années est de mettre au point une méthode permettant de combiner les avantages des approches effectives (A) et globales (B), en apportant aux modèles spectroscopiques l'information manquante provenant des surfaces *ab initio* (SEP et SMD), et ce par une implémentation généralisée et numériquement précise de la méthode des Trans-

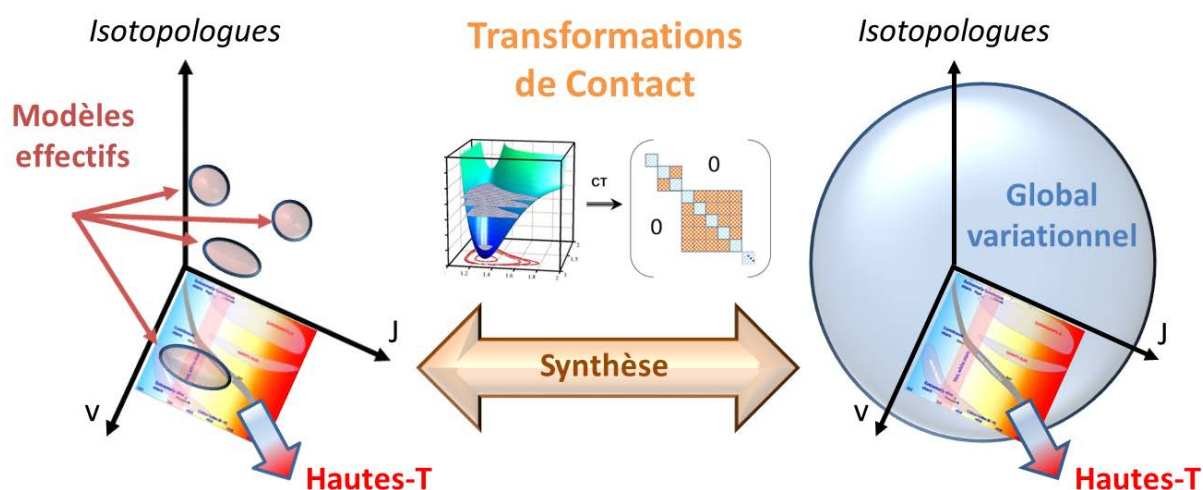


FIGURE 6.1 – Lien entre les approches des modèles effectifs et globales établi par les transformations de contact.

formations de Contact (TC). En ce sens, les TC établissent un pont, une synthèse entre les deux premières méthodes. Dans le cas de l'Hamiltonien moléculaire, la méthode perturbative des transformations de contact s'avère particulièrement adaptée. La détermination des opérateurs unitaires  $S$  qui permettent d'éliminer les termes responsables des interactions « régulières » lorsqu'on monte en énergie entre les différents états vibrationnels permet le découplage de la matrice totale en un ensemble de matrices bloc-diagonales, chaque bloc représentant une polyade. Il est connu depuis longtemps qu'un Hamiltonien effectif  $H^{eff}$  peut être dérivé d'un Hamiltonien initial par les TC ou des formes alternatives de la théorie des perturbations. Après les travaux de Van Vleck<sup>207</sup>, les TC successives ont été largement utilisées pour simplifier les problèmes aux valeurs propres en transformant la matrice hamiltonienne sous une forme bloc-diagonale. De cette manière, certaines régions spectrales peuvent être approximativement séparées. Dans certains cas, ceci équivaut mathématiquement à une séparation de variables complète ou partielle. En spectroscopie et physique moléculaires, la méthode des TC a été appliquée aux interactions de vibration-rotation dans de nombreux travaux (notamment par les travaux de Nielsen<sup>208</sup>, Amat<sup>157</sup>, Tarrago, Loëte<sup>209</sup>, Mourbat<sup>210</sup>, Birss<sup>211</sup>, Chedin<sup>212</sup>, Teffo<sup>213</sup>, Makushkin<sup>214</sup>, Perevalov<sup>215</sup>, Zhilinskii<sup>216</sup>, Lukka<sup>217</sup>, Camy-Peyret<sup>218</sup>, Flaud<sup>218</sup>, Aliev<sup>156</sup>, Watson<sup>156</sup>, ... la liste n'étant pas exhaustive). Primas<sup>219</sup> et Tyuterev et Makushkin<sup>160,220-222</sup> ont étudié les aspects mathématiques des transformations en utilisant la technique des *superopérateurs*. Bunker et Moss<sup>223</sup> puis Schwenke<sup>7,224</sup> ont appliqué les TC à une séparation des variables électroniques et nucléaires afin de prendre en compte les contributions non adiabatiques. Tyuterev et Perevalov<sup>225</sup> ont généralisé les équations des TC, permettant la prise en compte de résonances accidentelles multiples.

Une extension des TC à des molécules tétra- et penta-atomiques a été réalisée par



Sibert *et al.*<sup>226-228</sup>, en utilisant les Hamiltoniens de type Watson-Eckart ou une autre version de Meyer-Günthard-Pickett, avec des applications aux molécules  $\text{H}_2\text{CO}$  et  $\text{CHD}_3$ . McCoy *et al.*<sup>229,230</sup> ont étudié les mélanges de vibration-rotation dans les états excités de molécules triatomiques et tétra-atomiques, en utilisant divers choix de coordonnées. Nous ne détaillerons pas ici l'ensemble des travaux ayant porté sur une implémentation particulière des TC : les travaux antérieurs ont été détaillés dans les références 156,157,160 tandis que les études les plus récentes ont été présentées par Sarka et Demaison<sup>231</sup> et par Krasnoshchekov *et al.*<sup>232,233</sup>, qui ont aussi appliqué la théorie des perturbations de Van Vleck au calcul des niveaux vibrationnels de molécules hexa-atomiques, ainsi que par Tyuterev *et al.*<sup>68</sup>

Pour finir, citons également les travaux de Cassam-Chenaï *et al.*<sup>64,147,151</sup> sur la détermination d'Hamiltoniens effectifs rotationnels, et basés sur une généralisation de la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger. Une comparaison entre cette approche et la formulation généralisée des TC présentée ici, basée sur les critères de convergence et des résultats numériques pour un problème concret (spectre rotationnel du méthane), a été présentée récemment dans la référence<sup>234</sup>. Une comparaison formelle des différentes approches permettant la construction d'Hamiltoniens effectifs, incluant ces deux méthodes, a également été proposée dans les références 146,220,225.

**Objet de ce travail** Un des objectifs de notre travail est de répondre au problème principal des modèles spectroscopiques effectifs concernant l'ambiguïté des paramètres de couplage de résonance de vibration-rotation, en particulier pour la molécule de méthane. Cela suppose donc un calcul précis des paramètres de  $H^{eff}$  à partir de la SEP moléculaire jusqu'aux ordres requis pour l'analyse des spectres à haute résolution. Dans ce but, nous utilisons dans un premier temps notre code "maison" Mol\_CT ("Molecular Contact Transformations") développé depuis plusieurs années<sup>235</sup> au sein de l'équipe PMT du GSMA, en collaboration avec le groupe de Tomsk (S. Tashkun, Russie) et qui a été étendu récemment à des ordres plus élevés. Les transformations correspondantes pour le moment dipolaire, précédemment implémentées dans Mol\_CT pour les molécules triatomiques<sup>236</sup>, ont été pour la première fois généralisées à tout type de système dans le travail présenté ici. Comme toutes les constantes de structure de l'algèbre de Lie de vibration-rotation sont calculées de manière exacte, notre objectif est de converger la solution de la théorie des perturbations implémentée dans Mol\_CT vers la précision des meilleurs calculs variationnels, à la fois pour les niveaux vibrationnels et rotationnels. Dans un second temps, nous fixons tous les paramètres de couplage intra-polyades à la valeur *ab initio* des TC<sup>68</sup> et optimisons seulement les paramètres diagonaux des blocs vibrationnels en utilisant les positions de raies expérimentales. Cela aboutit à un modèle spectroscopique en polyades bien plus robuste et avec beaucoup moins de paramètres ajustables. Cette approche vise à atteindre une précision expérimentale pour les positions et les intensités de raies.

*Remarque : Il existe également des modèles d'Hamiltonien effectifs empiriques utilisant des schémas d'extrapolation vibrationnelle pour des polyades successives qui permettent un ajustement simultané des données spectrales dans différentes régions<sup>191,192,202,237-239</sup>. De tels modèles représentent un cas intermédiaire entre les approches (A) et (B). Ils sont souvent nommés modèles effectifs globaux et permettent en effet certains types d'extrapolations utiles. Cependant, le terme « global » doit être pris avec précaution dans ce cas. La fiabilité de cette approche dépend de l'étendue des données spectrales disponibles.*

## 6.2 Transformations de contact : méthode de Van Vleck

Prenons dans un cas général un opérateur quelconque  $O$ , développé sous forme perturbative à un certain ordre  $p$

$$O = O_0 + \lambda^1 O_1 + \lambda^2 O_2 + \dots + \lambda^p O_p \quad (6.2)$$

où  $\lambda$  est un « petit » paramètre, permettant de définir l'ordre du développement<sup>a</sup>. Considérons l'application d'une transformation unitaire sur l'opérateur  $O$  du type

$$\tilde{O} = e^{i\lambda^n S_n} O e^{-i\lambda^n S_n} = T_n^\dagger O T_n, \quad (6.3)$$

avec l'opérateur unitaire  $T_n = e^{-i\lambda^n S_n}$ . Les valeurs propres de l'opérateur *transformé*  $\tilde{O}$  sont aussi valeurs propres de l'opérateur initial  $O$ , et les fonctions propres  $\psi$  de  $O$  et  $\phi$  de  $\tilde{O}$  sont liées par

$$\psi = e^{-i\lambda^n S_n} \phi. \quad (6.4)$$

L'opérateur  $S_n$ , appelé *générateur*, est nécessairement un opérateur hermitique, afin que la transformation (6.3) soit unitaire. Afin de simplifier les écritures, nous poserons pour la suite  $iS_n \Leftrightarrow S_n$ . Il est d'usage d'imposer que les générateurs  $S$  soient totalement symétriques dans le groupe de symétrie moléculaire et invariants sous l'opération de renversement du temps, afin de conserver les propriétés de l'opérateur  $O$  après transformation.

$\lambda$  étant considéré comme un petit paramètre, il est possible de développer l'opérateur  $e^{\lambda^n S_n}$  en série de Taylor

$$e^{\lambda^n S_n} = 1 + \lambda^n S_n + \frac{1}{2} \lambda^{2n} S_n^2 + \dots \quad (6.5)$$

---

a. Généralement, dans les applications physiques de la théorie des perturbations, on admet que la « petite » valeur de  $\lambda$  permet une convergence de la série (6.2) jusqu'à certaines valeurs maxima des nombres quantiques, qui définissent le rayon de convergence.

L'application d'une TC par l'opérateur unitaire  $T_1 = e^{\lambda^1 S_1}$  sur  $O$  s'écrit donc

$$\tilde{O}^{(1)} = e^{\lambda^1 S_1} O e^{-\lambda^1 S_1}. \quad (6.6)$$

Il est également possible d'exprimer l'opérateur transformé  $\tilde{O}$  en utilisant la formule de Baker–Campbell–Hausdorff dans l'algèbre de Lie :

$$\tilde{O}^{(1)} = O + [\lambda^1 S_1, O] + \frac{1}{2}[\lambda^1 S_1, [\lambda^1 S_1, O]] + \dots \quad (6.7)$$

où  $[S, O] = SO - OS$  est le commutateur entre les opérateurs  $S$  et  $O$ . En regroupant les termes par ordre en  $\lambda$  on obtient alors

$$\tilde{O}^{(1)} = \tilde{O}_0^{(1)} + \lambda \tilde{O}_1^{(1)} + \dots + \lambda^n \tilde{O}_n^{(1)} + \dots \quad (6.8)$$

avec

$$\begin{aligned} \tilde{O}_0^{(1)} &= O_0, \\ \tilde{O}_1^{(1)} &= O_1 + [S_1, O_0], \\ \tilde{O}_2^{(1)} &= O_2 + [S_1, O_1] + \frac{1}{2}[S_1, [S_1, O_0]], \\ &\dots \end{aligned}$$

que l'on peut généraliser comme

$$\tilde{O}_n^{(1)} = O_n + \sum_{k=0}^{n-1} \frac{1}{(n-k)!} [S_1, [S_1, \dots, [S_1, O_k] \dots]]. \quad (6.9)$$

Les opérateurs  $S_n$  et  $O$ , intervenants dans les commutateurs sont composés de produits d'opérateurs vibrationnels  $V$  et d'opérateurs rotationnels  $R$ , agissant dans des espaces différents. Dans le schéma d'ordre d'Amat-Nielsen (voir section suivante), les commutateurs rovibrationnels peuvent alors se décomposer comme <sup>b</sup>

$$[A_1, A_2] = [R_1.V_1, R_2.V_2] = \frac{1}{2}\{V_1, V_2\}[R_1, R_2] + \frac{1}{2}[V_1, V_2]\{R_1, R_2\} \quad (6.10)$$

avec  $A_1 = R_1.V_1$ ,  $A_2 = R_2.V_2$ . Deux transformations de contact successivement appliquées sur l'opérateur  $O$  donnent l'opérateur deux fois transformé  $\tilde{O}^{(2)}$  tel que

$$\tilde{O}^{(2)} = \tilde{O}_0^{(2)} + \lambda \tilde{O}_1^{(2)} + \dots + \lambda^n \tilde{O}_n^{(2)} + \dots \quad (6.11)$$

---

b. On note  $[A, B] = AB - BA$  le commutateur entre les opérateurs  $A$  et  $B$  et  $\{A, B\} = AB + BA$  l'anti-commutateur.

TABLE 6.1 – Table des contributions intervenant lors du calcul de  $O_{eff}$ . L'indice  $k$  est l'indice de couche (nombre de transformations de contact effectuées), et  $n$  est l'ordre de perturbation.

$k$	$\lambda^n$						
	0	1	2	3	4	...	$n_{max}$
0	$O_0^{(0)}$	$O_1^{(0)}$	$O_2^{(0)}$	$O_3^{(0)}$	$O_4^{(0)}$	...	$O_{n_{max}}^{(0)}$
1		$O_1^{(1)}$	$O_2^{(1)}$	$O_3^{(1)}$	$O_4^{(1)}$	...	$O_{n_{max}}^{(1)}$
2			$O_2^{(2)}$	$O_3^{(2)}$	$O_4^{(2)}$	...	$O_{n_{max}}^{(2)}$
⋮						⋮	⋮
$n_{max}$							$O_{n_{max}}^{(n_{max})}$

avec

$$\tilde{O}_0^{(2)} = O_0, \quad (6.12)$$

$$\tilde{O}_1^{(2)} = \tilde{O}_1^{(1)}, \quad (6.13)$$

$$\tilde{O}_2^{(2)} = \tilde{O}_2^{(1)} + [S_2, O_0], \dots \quad (6.14)$$

Il apparaît alors évident que la seconde transformation unitaire laisse inchangés les opérateurs d'ordre zéro (6.12) et d'ordre un (6.13). Les opérateurs aux ordres de perturbations  $n$  sont donc inchangés lors de l'application de la  $m^{\text{ième}}$  transformation de contact si  $m > n$ , de sorte que l'on a toujours

$$\tilde{O}_n^{(n+i)} = \tilde{O}_n^{(n)}, \quad i > 0. \quad (6.15)$$

$N$  transformations successives peuvent être appliquées

$$\tilde{O} = UOU^{-1} = T_N^\dagger \dots T_2^\dagger T_1^\dagger (O_0 + \lambda^1 O_1 + \lambda^2 O_2 + \dots) T_1 T_2 \dots T_N$$

et définissent l'opérateur  $N$  fois transformé  $\tilde{O}^{(N)}$  :

$$\tilde{O}^{(N)} = \tilde{O}_0^{(N)} + \lambda \tilde{O}_1^{(N)} + \dots + \lambda^N \tilde{O}_N^{(N)} + \lambda^{N+1} \tilde{O}_{N+1}^{(N)} + \dots \quad (6.16)$$

avec  $\tilde{O}_k^{(N)} = \tilde{O}_k^{(k)}$  pour  $k \leq N$ . On montre facilement que les premiers termes de l'opérateur transformé  $\tilde{O}$  s'écrivent :

$$\tilde{O}_0^{(0)} = O_0, \quad (6.17)$$

$$\tilde{O}_1^{(1)} = O_1 + [S_1, O_0], \quad (6.18)$$

$$\tilde{O}_2^{(2)} = O_2 + [S_1, O_1] + \frac{1}{2}[S_1, [S_1, O_0]] + [S_2, O_0], \quad (6.19)$$

$$\begin{aligned} \tilde{O}_3^{(3)} = & O_3 + [S_1, O_2] + \frac{1}{2}[S_1, [S_1, O_1]] + \frac{1}{3!}[S_1, [S_1, [S_1, O_0]]] + [S_2, [S_1, O_0]] \\ & + [S_2, O_1] + [S_3, O_0], \end{aligned} \quad (6.20)$$

...

Le calcul de l'ensemble des contributions intervenant dans la Table 6.1 permet de calculer l'opérateur transformé  $\tilde{O}$  à l'ordre  $n_{max}$  de la théorie de perturbation

$$\tilde{O} = O_0^{(0)} + \lambda O_1^{(1)} + \lambda^2 O_2^{(2)} + \dots + \lambda^{n_{max}} O_{n_{max}}^{(n_{max})} \quad (6.21)$$

### 6.3 Classement des termes perturbés – schémas d'ordre

Dans toute méthode de la théorie des perturbations, la complexité technique des calculs et le nombre de contributions à considérer augmentent très rapidement avec l'ordre de perturbation. Il est alors utile de pouvoir classer ces diverses contributions afin d'accorder une importance accrue à certains types de termes cruciaux pour la description du problème considéré. Outre la notion d'ordre de grandeur, Watson a ainsi proposé de classer chaque terme par la puissance totale des opérateurs vibrationnels et des opérateurs rotationnels qui le compose, comme évoqué au chapitre 3 :

$$H = \sum_{mn} H_{mn} \iff r^m J^n \quad (6.22)$$

où  $r = (p, q)$  représente les opérateurs vibrationnels et  $J = (J_x, J_y, J_z)$  les composantes du moment angulaire total dans le repère moléculaire. L'ordre de grandeur d'un terme  $H_{mn}$  est alors donné par

$$H_{mn} \sim \kappa^p r^m J^n \bar{\omega} \quad (6.23)$$

où  $\kappa^p$  représente l'ordre de grandeur du paramètre devant les opérateurs  $r^m J^n$  par rapport à  $\omega^c$ . Les conventions traditionnellement adoptées pour le développement de l'Hamiltonien rovibrationnel conduisent à la relation  $p = m + 2n - 2$ , considérée valable en moyenne pour des molécules semi-rigides. Un raisonnement similaire peut être appliqué aux générateurs des TC

$$S_k = \sum_{mn} S_{mn}. \quad (6.24)$$

L'implémentation de la procédure des transformations de Contact, décrite pour un opérateur quelconque dans la section précédente, nécessite de définir un critère permettant de rassembler les termes  $H_{mn}$  par rapport aux différents ordres du paramètre de perturbation  $\lambda$ . D'une manière générale, trois *schémas d'ordre* ont été utilisés dans la

---

c. La signification du paramètre  $\kappa = \left(\frac{m_e}{M_{nuc}}\right)^{1/4}$  (paramètre de développement Born-Oppenheimer) est présentée de façon exhaustive dans la référence<sup>156</sup>. En ce qui nous concerne, nous adopterons l'ordre de grandeur adopté par Amat et Nielsen, soit  $\kappa^{-1} \simeq 10 - 30$ .

littérature. Dans chacun des cas, nous regroupons les termes qui peuvent contribuer à  $H_{mn}$  dans le problème étudié.

### 6.3.1 Le schéma de Oka

À l'origine, Born et Oppenheimer<sup>2</sup> ont considéré le développement des énergies moléculaire suivant les puissances de  $\kappa$ . Pour la spectroscopie de vibration-rotation cela correspond à l'ordre de magnitude des termes pour des valeurs moyennes de  $r$  et  $J$  proches de  $r \simeq 1, J \simeq 1$ . Dans ce cas,  $\kappa$  peut être directement identifié à  $\lambda$ , et l'ordre des termes  $H_{nm}$  est donné par :

$$H_{nm} \sim \kappa^{m+2n-2}\bar{\omega}. \quad (6.25)$$

Les termes  $H_{nm}$  d'ordre  $(m + 2n - 2)$  sont alors regroupés ensemble.

Pour les générateurs  $S_k$  cela revient à trier les termes selon l'ordre  $(m + 2n)$  :

$$S_1 = S_{30}, \quad (6.26)$$

$$S_2 = S_{40} + S_{21}, \quad (6.27)$$

$$S_3 = S_{50} + S_{31} + S_{12}, \quad (6.28)$$

⋮

Ce schéma fut utilisé pour des problèmes rovibroniques par Oka<sup>240</sup>. Il n'est cependant pas adapté pour le calcul de termes rotationnels d'ordre élevé, car le nombre de TC à effectuer serait trop important pour inclure les contributions aux énergies rotationnelles élevées. En effet, les opérateurs vibrationnels et rotationnels étant du même ordre de grandeur, ce schéma est à privilégier pour des applications aux spectres vibrationnels ou à des spectres avec de très faibles excitations rotationnelles.

### 6.3.2 Le schéma de Amat-Nielsen

Le schéma le plus couramment utilisé dans la littérature spectroscopique<sup>157</sup> considère un ordonnancement selon le critère  $(m + n)$ . Il fut introduit à l'origine par Shaffer et Nielsen<sup>241</sup>, et prend en compte les états rovibrationnels les plus peuplés à température ambiante, correspondant à des faibles nombres quantiques vibrationnels et à des nombres quantiques rotationnels moyens  $J \approx 10 - 30$ , soit  $r \simeq 1, J \simeq \kappa^{-1}$

Les termes  $H_{nm}$  sont alors groupés ensemble selon l'ordre  $(m + n - 2)$  habituellement rencontré (voir chapitre 3)

$$H_{nm} \sim \kappa^{m+n-2}\bar{\omega}. \quad (6.29)$$

Pour les générateurs  $S_k$  cela revient à trier les termes selon l'ordre  $(m + n)$  :

$$S_1 = S_{30} + S_{21} + S_{12}, \quad (6.30)$$

$$S_2 = S_{40} + S_{31} + S_{22} + S_{13}, \quad (6.31)$$

⋮

L'une des caractéristiques de ce schéma d'ordre réside dans le fait qu'un commutateur rotationnel entre deux composantes d'ordre  $\kappa^{-1}$  est d'ordre  $\kappa^{-1}$ , de sorte qu'un commutateur rotationnel entre deux opérateurs est d'un ordre de magnitude inférieur au produit des deux opérateurs. *C'est ce schéma qui est utilisé dans l'ensemble du travail présenté ici.*

### 6.3.3 Le schéma de Parker-Watson : TC séquentielles

Un schéma autre fut proposé par Watson<sup>242</sup>, développé à partir de travaux antérieurs de Aliev et Watson<sup>243</sup>, et basé sur la transformation de tous les ordres vibrationnels  $m$  avant ceux de degré rotationnel supérieur  $n$ . On considère alors un critère d'ordre en  $(m + \varepsilon n)$  avec  $\varepsilon \rightarrow 0$ , ce qui correspond à l'ordre de magnitude des variables dans la gamme  $r \simeq 1, J \simeq \kappa^{-2+\varepsilon}$ . La séquence des opérateurs  $S$  peut être représentée sous forme d'un tableau  $m \times n$

$$\begin{array}{ccccccc} S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & \cdots & & \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & \cdots & & \\ S_{30} & S_{31} & S_{32} & S_{33} & \cdots & & \\ S_{40} & S_{41} & S_{42} & S_{43} & \cdots & & \\ \vdots & & & & & & \end{array} \quad (6.32)$$

où chaque ligne est convenablement tronquée en fonction du problème considéré. Ce schéma permet ainsi de simplifier le calcul théorique pour des termes principaux intervenant dans le « développement centrifuge », en utilisant un cas particulier des transformations de contact *séquentielles*<sup>242</sup>, introduites par Niroomand-Rad et Parker<sup>244,245</sup>, pour lequel chaque opérateur  $S$  ne contient qu'un seul type de terme  $S_{mn}$ .

L'utilisation du premier générateur  $S_{12}$ , avec les TC séquentielles<sup>242,245</sup> conduit à écrire

$$H^{(1)} = H^{(0)} + [S_{12}, H^{(0)}] + \frac{1}{2}[S_{12}, [S_{12}, H^{(0)}]] + \frac{1}{3!}[S_{12}, [S_{12}, [S_{12}, H^{(0)}]]] + \cdots \quad (6.33)$$

La seconde transformation sera alors

$$H^{(2)} = H^{(1)} + [S_{mn}, H^{(1)}] + \frac{1}{2}[S_{mn}, [S_{mn}, H^{(1)}]] + \frac{1}{3!}[S_{mn}, [S_{mn}, [S_{mn}, H^{(1)}]]] + \cdots \quad (6.34)$$

où  $S_{mn} = S_{13}$  ou  $S_{21}$ , suivant le terme  $H_{mn}$  que l'on désire calculer. Ce schéma est en

effet particulièrement adapté pour simplifier le calcul ciblé sur un terme  $H_{m'n'}$  pour un  $m'$  et un  $n'$  donnés. Il est important de noter que dans ce cas, les générateurs  $S_{mn}$  utilisés vont dépendre du choix du terme  $H_{m'n'}$  ciblé. En toute rigueur, ces termes ne sont donc pas additifs, si l'on tient compte de toutes les contributions en provenance des ordres supérieurs. Dans l'approximation des contributions principales, ce schéma peut être relié à celui de Amat-Nielsen. Une comparaison de ces deux schémas a été proposée dans la référence<sup>246</sup>, et la démonstration des expressions reliant les deux approches à l'ordre deux sont rappelées dans l'annexe E. Ainsi, les générateurs des transformations de contact  $S'_{mn}$  dans le schéma d'ordre de Parker-Watson sont reliés à l'ordre deux à ceux du schéma d'Amat-Nielsen  $S_{mn}$  par :

$$S'_{12} = S_{12} , S'_{21} = S_{21} , S'_{30} = S_{30} , \quad (6.35)$$

$$S'_{13} = S_{13} + \frac{1}{2} ([S_{12}, S_{21}]_{13}) , \quad (6.36)$$

$$S'_{22} = S_{22} + \frac{1}{2} ([S_{12}, S_{30}]_{22}) , \quad (6.37)$$

$$S'_{31} = S_{31} + \frac{1}{2} ([S_{21}, S_{30}]_{31}) . \quad (6.38)$$

Ces expressions ont permis de comparer les expressions formelles établies par Aliev et Watson à partir des TC séquentielles aux résultats des calculs effectués avec Mol\_CT, et de valider ce code. Néanmoins, ce schéma poserait certains problèmes de convergence, notamment pour des vibrations très excitées.

## 6.4 Méthode des transformations de contact appliquée à l'Hamiltonien

Dans la plupart des applications en spectroscopie moléculaire, les TC ont été utilisées soit pour établir la forme qualitative des Hamiltoniens effectifs, soit pour obtenir des relations analytiques approximatives pour certains paramètres spectroscopiques. « L'automatisation » des calculs analytiques formels pour la méthode des TC a été étudiée dans plusieurs travaux<sup>160,212,217</sup> mais les applications ont été limitées soit aux premiers ordres, soit aux molécules diatomiques<sup>160,247</sup> ou linéaires<sup>212</sup> pour lesquelles le problème rovibrationnel est relativement simple.

Récemment, avec l'amélioration des méthodes de chimie quantique et la disponibilité de surfaces énergie potentielle et moment dipolaire suffisamment précises<sup>71,108,163</sup>, une autre approche au problème est devenue d'actualité, comme cela a été proposé dans l'article récent de notre équipe<sup>68</sup>. Ceci permet d'envisager un développement de la méthode des TC en tant qu'outil de calcul numériquement précis et complet pour une construction de modèles spectroscopiques non empiriques à partir de surfaces *ab initio*.



### 6.4.1 Hamiltoniens effectifs

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'avantage majeur des Hamiltoniens effectifs dérivés par transformations de contact réside dans le fait que cette approche permet de réduire dans une certaine mesure les calculs en se concentrant sur un certain groupe d'états vibrationnels « localisés » dans une gamme d'énergie limitée (Figure 6.2). Cette dernière est censée être d'un intérêt particulier pour l'interprétation d'un spectre expérimental au sein d'une gamme de nombres d'ondes donnée. Pour les modèles spectroscopiques obtenus de cette manière, la dimension des matrices est considérablement réduite et les calculs deviennent par conséquent beaucoup plus simples. *De facto*, une précision métrologique des calculs est, en principe, possible.

Pour l'implémentation des TC dans le code Mol\_CT, nous avons utilisé une formulation généralisée des TC suggérée dans les travaux de Tyuterev, Perevalov et Makushkin<sup>160,225</sup>. Nous ne rappellerons dans cette section que les grandes lignes de la procédure générale.

L'idée première des TC de l'Hamiltonien consiste à transformer l'équation de Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi, \quad (6.39)$$

en

$$\widetilde{H}\Phi = E\Phi, \quad \widetilde{H} = e^S H e^{-S} = H + [S, H] + \frac{1}{2}[S, [S, H]] + \dots, \quad \Phi = e^S \Psi. \quad (6.40)$$

L'Hamiltonien initial  $H$  et de l'Hamiltonien transformé  $\widetilde{H}$  possèdent alors les mêmes valeurs propres  $E$ , mais des vecteurs propres différents, reliés par  $\Psi = e^{-S}\Phi$ . Considérons donc l'Hamiltonien rovibrationnel initial non transformé  $H$ , que nous développons sous

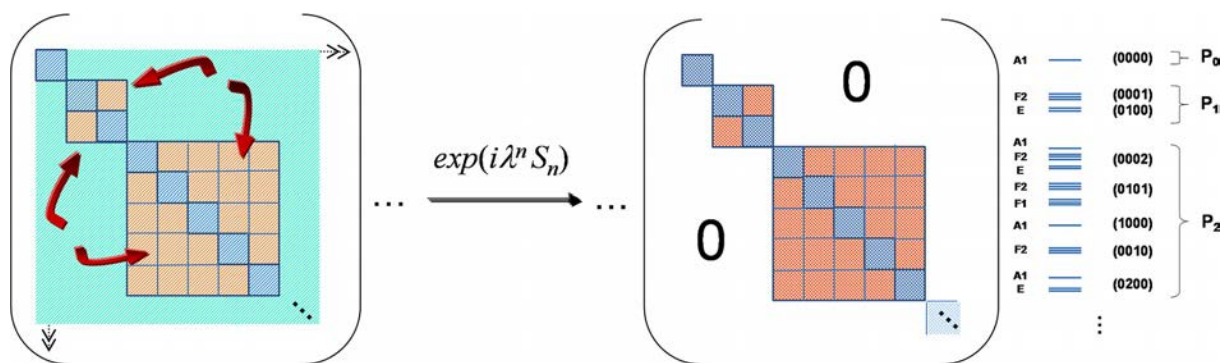


FIGURE 6.2 – Schéma des transformations de contact successives<sup>68</sup> pour l'Hamiltonien. Dans le cas du méthane, les polyades sont caractérisées par la condition de résonance  $\omega_1 \approx \omega_3 \approx 2\omega_2 \approx 2\omega_4$  :  $P_0$  = état vibrationnel de base,  $P_1$  = diade,  $P_2$  = pentade, etc.

forme perturbative à un certain ordre  $n_{max}$ , de façon analogue à l'opérateur  $O$  de (6.2) :

$$H = H_0^{(0)} + \lambda H_1^{(0)} + \lambda^2 H_2^{(0)} + \dots + \lambda^{n_{max}} H_{n_{max}}^{(0)}. \quad (6.41)$$

Comme précédemment  $\lambda$  désigne un certain petit paramètre formel, et l'exposant (0) indique le nombre de transformations de contact successives. Le but de la méthode de TC est de construire un Hamiltonien effectif plus simple  $H^{eff}$  en appliquant des transformations unitaires successives

$$H^{eff} = \dots T_2^\dagger T_1^\dagger H T_1 T_2 \dots = H_0 + \lambda \Delta H_1^{eff} + \lambda^2 \Delta H_2^{eff} + \dots + \lambda^n \Delta H_n^{eff} + \dots \quad (6.42)$$

où les opérateurs unitaires  $T_k$  sont usuellement choisis comme exponentiels tels que  $T_k = e^{-\lambda^k S_k}$ , où  $k$  représente le nombre de transformations effectuées. En utilisant les notations de l'équation (6.21), l'Hamiltonien effectif s'écrit

$$\widetilde{H} = H_0 + \lambda H_1^{(1)} + \lambda^2 H_2^{(2)} + \dots + \lambda^{n_{max}} H_{n_{max}}^{(n_{max})}, \quad (6.43)$$

où les différents termes  $H_n^{(n)}$  sont donnés par

$$H_0^{(0)} = H_0, \quad (6.44)$$

$$H_1^{(1)} = H_1 + [S_1, H_0], \quad (6.45)$$

$$H_2^{(2)} = H_2 + [S_1, H_1] + \frac{1}{2}[S_1, [S_1, H_0]] + [S_2, H_0], \quad (6.46)$$

$$H_3^{(3)} = H_3 + [S_1, H_2] + \frac{1}{2}[S_1, [S_1, H_1]] + \frac{1}{3!}[S_1, [S_1, [S_1, H_0]]] + [S_2, [S_1, H_0]] \\ + [S_2, H_1] + [S_3, H_0], \quad (6.47)$$

$$H_4^{(4)} = H_4 + [S_1, H_3] + \frac{1}{2}[S_1, [S_1, H_2]] + \frac{1}{3!}[S_1, [S_1, [S_1, H_1]]] \\ + \frac{1}{4!}[S_1, [S_1, [S_1, [S_1, H_0]]]] + [S_2, H_2] + [S_2, [S_1, H_1]] + \frac{1}{2}[S_2, [S_2, H_0]] \\ + \frac{1}{2}[S_2, [S_1, [S_1, H_0]]] + [S_3, [S_1, H_0]] + [S_3, H_1] + [S_4, H_0], \dots \quad (6.48)$$

Ces équations peuvent être généralisées sous la forme<sup>160</sup>

$$\widetilde{H}_n^{(n)} = \widetilde{H}_n^{(n-1)} + [S_n, H_0] \quad (6.49)$$

$$\widetilde{H}_n^{(k)} = \sum_{m=0}^{[[n/k]]} \frac{1}{m!} [S_k, \dots [S_k, \widetilde{H}_{n-km}^{(k-1)}] \underbrace{\dots}_m] \quad (6.50)$$

où  $\widetilde{H}_n^{(k)}$  est l'Hamiltonien  $k$  fois transformé à l'ordre  $n$  et  $[[m]]$  la partie entière de  $m$ . L'Hamiltonien effectif  $H_{\mathcal{P}}^{eff}$  pour une polyade donnée correspond à la projection  $\mathcal{P}$  de

l'Hamiltonien transformé (6.43) sur le sous-espace constitué par les états de cette polyade :

$$H_p^{eff} = \mathcal{P}\widetilde{H}\mathcal{P} . \quad (6.51)$$

Schématiquement, dans un cas simple de vibrations non dégénérées et en l'absence de résonances, cela consiste à écrire

$$e^S \begin{pmatrix} H_{vv} & H_{vv_1} & H_{vv_2} & \cdots \\ H_{v_1v} & H_{v_1v_1} & H_{v_1v_2} & \cdots \\ H_{v_2v} & H_{v_2v_1} & H_{v_2v_2} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} e^{-S} = \begin{pmatrix} H_v^{eff} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & H_{v_1}^{eff} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & H_{v_2}^{eff} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (6.52)$$

où  $H_{vv'}$  et  $H_v^{eff}$  sont des opérateurs rotationnels. En cas de résonances, la matrice résultante est diagonale par bloc, chacun de ces blocs correspondant à une polyade d'états vibrationnels couplés. Le schéma illustrant une simplification de la matrice hamiltonienne par l'application des TC est présenté dans la Figure 6.2.

### 6.4.2 Détermination des générateurs $S$ : technique des super-opérateurs

Par définition, les générateurs  $S_n$  sont déterminés par le fait qu'ils éliminent les termes extra diagonaux entre polyades à un ordre donné  $n$ . Cela revient à résoudre l'équation (6.49)

$$[S_n, H_0] = \widetilde{H}_n^{(n)} - \widetilde{H}_n^{(n-1)} \quad (6.53)$$

Cette équation contient alors deux inconnues : les générateurs  $S_n$  et l'Hamiltonien transformé  $\widetilde{H}_n^{(n)}$ . Une condition supplémentaire doit donc être imposée, on choisit

$$[\widetilde{H}, H_0] = 0 \text{ lorsque l'on considère un modèle sans résonance,} \quad (6.54)$$

$$[\widetilde{H}, A] = 0 \text{ lorsque l'on considère un modèle avec résonances}^d. \quad (6.55)$$

$A$  est un opérateur de « modélisation »<sup>160,222,225</sup> qui commute avec l'opérateur Hamiltonien à l'ordre zéro  $H_0$ . En cas de résonances, certains états sont quasi dégénérés. Comme on le verra par la suite, les dénominateurs des générateurs  $S_n$  correspondant aux différences d'énergie d'états vibrationnels voisins deviennent alors très petits si la condition habituelle (6.54) est appliquée, et détruisent la convergence de l'Hamiltonien. L'introduction d'un opérateur de modélisation permet alors de conserver cette convergence, même dans le cas de nombreuses résonances. La détermination des opérateurs  $S_n$ , et donc les

d. Ce cas ne se limite pas seulement aux résonances, mais est valable pour d'autres types de transformation ou séparations de variables.

solutions des équations (6.53) et (6.54) ou (6.55), peut être obtenue formellement par l'utilisation des superopérateurs. Cette formulation, développée par Tyuterev *et al.*<sup>160,222,225</sup> permet de traiter de façon générale toute molécule et tout type de résonances par l'introduction de deux opérations souvent appelées « superopérateurs » dans la littérature<sup>160,219</sup>, c'est à dire des opérations appliquées aux opérateurs<sup>e</sup> :

- L'opérateur de bloc diagonalisation  $\langle Y \rangle$ , qui permet d'extraire la partie bloc-diagonale d'un opérateur  $Y$ , par rapport à la structure en polyades considérée ;
- L'opérateur d'inversion  $\frac{1}{\mathcal{D}}(\dots)$ , qui permet d'extraire la partie non diagonale d'un opérateur. Il permet ainsi de formaliser une solution à l'équation de commutation  $[H_0, X] = Y$ , où  $Y$  est un opérateur connu, et  $X$  inconnu, ce qui peut s'écrire en fonction des notations de l'algèbre de Lie comme  $\mathcal{D}(X) = Y$ . Sous la condition  $\langle Y \rangle = 0$ , une solution particulière formelle s'écrit ainsi  $X = \frac{1}{\mathcal{D}}(Y)$ .

Ces opérateurs sont définis de façon formelle par leur action sur un opérateur  $X$  figurant dans le développement de l'Hamiltonien telle que

$$\langle X \rangle \equiv \langle X \rangle_A = \lim_{\beta \rightarrow 0} \beta \int_0^{+\infty} e^{-\beta t} e^{-iAt} X e^{iAt} dt, \quad (6.56)$$

$$\frac{1}{\mathcal{D}}(X) \equiv \frac{1}{\mathcal{D}_{H_0}}(X - \langle X \rangle_A) = i \lim_{\beta \rightarrow 0} \int_0^{+\infty} e^{-\beta t} e^{-iH_0 t} (X - \langle X \rangle_A) e^{iH_0 t} dt, \quad (6.57)$$

dans la base propre de l'opérateur de modélisation  $A$  (qui peut être  $H_0$  dans le cas non résonant). L'action de ces opérateurs sur les quanta vibrationnels sera explicitée dans la section suivante.

En tenant compte des relations suivantes, déterminées par une extension du théorème de Wigner pour les TC, on peut exprimer un terme  $k$  fois transformé à partir des résultats des transformations précédentes :

$$H_k^{(k)} = \langle H_k^{(k-1)} \rangle = \dots = \langle H_k^{[k/2]} \rangle, \quad (6.58)$$

où  $[k/2]$  désigne le plus grand entier inférieur ou égal à  $k/2$ . L'équation (6.43) peut alors s'écrire comme

$$H^{eff} = \langle H_0^{(0)} \rangle + \lambda \langle H_1^{(0)} \rangle + \lambda^2 \langle H_2^{(1)} \rangle + \lambda^3 \langle H_3^{(1)} \rangle + \lambda^4 \langle H_4^{(2)} \rangle + \dots + \lambda^n \langle H_n^{[n/2]} \rangle. \quad (6.59)$$

Ainsi, pour calculer  $H^{eff}$ , il est nécessaire de réaliser  $[n_{max}/2]$  TC. Chaque terme  $H_n^{(k)}$  est une combinaison linéaire d'opérateurs rovibrationnels élémentaires  $h_i$

$$H_n^{(k)} = \sum c_i h_i. \quad (6.60)$$

e. Dans le cas où  $A = H_0$ , les superopérateurs introduits ici correspondent à ceux définis par Primas dans 219.

Finalement, le générateur  $S_k$  de la  $k^{\text{ième}}$  transformation est calculé comme

$$S_n = \frac{1}{\mathcal{D}}(H_n^{(n-1)}). \quad (6.61)$$

Ce procédé algorithmique a été mis en place<sup>248</sup> puis implémenté dans la suite de codes Mol\_CT par H. Seghir<sup>249</sup>, S. Tashkun<sup>235</sup> et R. Kochanov<sup>250</sup>.

## 6.5 Algèbre rovibrationnelle de l'Hamiltonien

L'Hamiltonien WE est écrit de façon traditionnelle en coordonnées normales  $q_i$  et composantes du moment angulaire  $J_\alpha$ , mais d'autres représentations vibrationnelles et rotationnelles sont possibles (passage en représentation  $a^\dagger, a$  (chapitre 3) par ex.), et peuvent se révéler plus ou moins adaptées suivant le problème considéré. En ce qui concerne les TC, il est particulièrement intéressant de choisir des représentations vibrationnelles et rotationnelles pour lesquelles les calculs de commutateurs et d'anti-commutateurs sont simples, afin de faciliter la mise en place d'un code algorithmique valide pour tout type de résonances. *A priori*, il n'existe pas de méthodes systématiques pour ce genre de calculs dans les représentations vibrationnelles et rotationnelles traditionnelles. Pour cette raison, des représentations particulièrement adaptées aux calculs des TC sont introduites.

### 6.5.1 Opérateurs élémentaires pour l'algèbre vibrationnelle

On a vu au chapitre 3 que la considération de molécules dites semi-rigides permet de développer l'Hamiltonien rovibrationnel complet en séries de coordonnées normales, correspondant à des amplitudes de vibrations relativement faibles. Avec cette approche, tous les opérateurs  $H_n^{(k)}$  des TC peuvent s'exprimer comme des combinaisons linéaires finies de polynômes en termes d'opérateurs rovibrationnels. Ces termes élémentaires forment une base d'opérateurs dans l'algèbre de Lie de la méthode TC<sup>222</sup>. Il a été montré<sup>160,211,214</sup> que la représentation vibrationnelle la mieux adaptée aux TC est la représentation dans l'espace des opérateurs vibrationnels formés des puissances des opérateurs création  $a_k^\dagger$  et annihilation  $a_k$  des quanta vibrationnels, qui forment une base d'opérateurs vibrationnels canonique pour les TC<sup>160</sup>. Les opérateurs vibrationnels élémentaires, dans cette représentation, sont définis comme suit :

$$V_{\mathbf{ub}}^\varepsilon = \frac{1}{2} \{ W_{\mathbf{ub}} + \varepsilon (W_{\mathbf{ub}})^\dagger \} \quad (6.62)$$

où l'indice  $\varepsilon$  permet de distinguer les opérateurs hermitiques ( $\varepsilon = +1$ ) et anti-hermitiques ( $\varepsilon = -1$ ). L'exposant “ $\dagger$ ” indique le conjugué hermitique. L'opérateur  $W_{\mathbf{ub}}$  est constitué du produit ordonné des opérateurs vibrationnels élémentaires création  $a_k^\dagger$  et annihilation  $a_k$

$$W_{\mathbf{ub}} = (a_1^\dagger)^{u_1} (a_2^\dagger)^{u_2} (a_3^\dagger)^{u_3} \dots (a_1)^{b_1} (a_2)^{b_2} (a_3)^{b_3} \dots \quad (6.63)$$

Les composantes des vecteurs  $\mathbf{u} = \{u_1, u_2, u_3 \dots\}$  et  $\mathbf{b} = \{b_1, b_2, b_3 \dots\}$  représentent les puissances des opérateurs création et annihilation, respectivement. À partir des équations (6.62)-(6.63) viennent les propriétés d’hermiticité des opérateurs  $V : (V_{\mathbf{ub}}^\varepsilon)^\dagger = \varepsilon(V_{\mathbf{ub}}^\varepsilon)$ . Tous les opérateurs vibrationnels  $V$  sont invariants dans l’opération d’inversion du temps, et possèdent des éléments matriciels réels dans la base vibrationnelle de l’oscillateur harmonique (en modes normaux)  $|v_1, v_2 \dots\rangle$ . Les expressions analytiques exactes des commutateurs et anti-commutateurs des opérateurs  $V$  sont données dans l’annexe D.

L’action des opérations  $\langle \dots \rangle$  et  $\frac{1}{\mathcal{D}}(\dots)$  de la méthode des TC sur les opérateurs vibrationnels élémentaires s’écrit comme

$$\langle V_{\mathbf{ub}}^\varepsilon \rangle = \Delta_{\mathbf{ub}} V_{\mathbf{ub}}^\varepsilon \quad \text{et} \quad \frac{1}{\mathcal{D}}(V_{\mathbf{ub}}^\varepsilon) = \frac{1 - \Delta_{\mathbf{ub}}}{\boldsymbol{\omega} \cdot (\mathbf{u} - \mathbf{b})} V_{\mathbf{ub}}^{-\varepsilon}. \quad (6.64)$$

Ici,  $\boldsymbol{\omega} = (\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots)$  est un vecteur composé des fréquences harmoniques et  $\boldsymbol{\omega} \cdot (\mathbf{u} - \mathbf{b}) = \omega_1(u_1 - b_1) + \omega_2(u_2 - b_2) + \dots$  est un produit scalaire usuel. La constante  $\Delta_{\mathbf{ub}}$  joue le rôle d’un symbole de Kronecker étendu, prenant les valeurs 0 ou 1 uniquement. Dans un cas non dégénéré ou purement dégénéré,  $\Delta_{\mathbf{ub}} = 1$  si  $\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{u} = \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{b}$ , et  $\Delta_{\mathbf{ub}} = 0$  sinon. L’extension aux cas quasi dégénérés s’écrit simplement<sup>225</sup>

$$\Delta_{\mathbf{ub}} = 1 \quad \text{si} \quad \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{u} \approx \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{b}, \quad \Delta_{\mathbf{ub}} = 0 \quad \text{sinon}. \quad (6.65)$$

De cette manière, des conditions de résonance plutôt générales peuvent être facilement prises en compte.

Cette partie de l’algorithme est générale pour les molécules polyatomiques semi-rigides. Dans le cas de molécules hautement symétriques, pour un étiquetage sans ambiguïté des modes de vibrations dégénérés, il serait nécessaire d’indiquer les types de couplages tensoriels intermédiaires. À cet égard, une formulation de type ITO est alors la mieux adaptée. Dans notre travail, la conversion au formalisme ITO est effectuée *a posteriori* (après le calcul des TC). L’implémentation du formalisme ITO lors du calcul des TC dans le code Mol\_CT est l’un de nos objectifs pour les années futures. Notons enfin que les propriétés générales (6.64)-(6.65) des TC sont les mêmes pour toutes les molécules polyatomiques semi-rigides, et restent inchangées dans les formulations tensorielles<sup>160</sup>.

## 6.5.2 Algèbre rotationnelle

### 6.5.2.1 Opérateurs élémentaires pour l’algèbre rotationnelle

Prenons  $J_x, J_y, J_z$  comme composantes du moment angulaire dans le repère d’Eckart lié à la molécule, satisfaisant aux relations de commutation suivantes :

$$[J_\alpha, J_\beta] = -ie_{\alpha\beta\gamma} J_\gamma, \quad (6.66)$$

où  $e_{\alpha\beta\gamma}$  est le tenseur unitaire antisymétrique. Les opérateurs d'échelle dans les axes moléculaires sont alors définis comme  $J_{\pm} = J_x \mp iJ_y$ . Pour une fonction analytique quelconque  $f(x)$ , les relations<sup>160</sup>

$$J_{\pm}^n f(J_z) = f(J_z \mp n) J_{\pm}^n \quad \text{et} \quad f(J_z) J_{\pm}^n = J_{\pm}^n f(J_z \pm n), \quad (6.67)$$

jouent un rôle essentiel pour dériver les propriétés algébriques de termes de  $H_{rot}$ . Pour la généralité de l'approche, il convient de classer les opérateurs de rotation en fonction des irreps  $A, B_x, B_y, B_z$  du groupe ponctuel  $D_2 \{E, C_2^x, C_2^y, C_2^z\}$ , composé de trois axes orthogonaux de second ordre. Les propriétés de symétrie complètes de la molécule seront prises en compte lors de la dernière étape des transformations de  $H^{eff}$ .

Un polynôme élémentaire homogène peut alors être entièrement caractérisé en utilisant les étiquettes suivantes : les puissances des composantes rotationnelles  $J_{\pm}, J_z, \mathbf{J}^2$  (notée  $m, n, l$ ), le type de symétrie  $\Gamma$ , l'indice d'hermiticité  $\varepsilon$  permettant de distinguer les opérateurs hermitiques ( $\varepsilon = +1$ ) et les termes anti-hermitiques ( $\varepsilon = -1$ ), l'indice de renversement du temps<sup>251</sup>  $\tau$  avec  $\tau = +1$  pour les termes invariants et  $\tau = -1$  pour les termes anti-invariants.

### 6.5.2.2 Opérateurs de base $\mathcal{R}$ dans le groupe $D_2$

Ce type d'opérateurs de base<sup>160,235</sup> a été utilisé à de nombreuses reprises pour la modélisation de spectres à haute résolution pour des molécules de basse symétrie. Ici nous utilisons une définition adaptée à l'étiquetage de l'hermiticité et de la symétrie décrit auparavant<sup>68</sup> :

$$\mathcal{R}_{m,n,2l}^{\varepsilon,\Gamma} = \frac{\kappa}{2} (Z_{+mn} + \varepsilon(-)^{\Gamma} Z_{-mn}) \mathbf{J}^{2l}, \quad (6.68)$$

où  $\kappa$  est un facteur de phase (que nous décrirons dans ce qui suit),  $\mathbf{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ , et les opérateurs de rotation diagonale  $Z$  sont définis comme

$$Z_{+mn} = J_+^m (J_z + m/2)^n \quad \text{et} \quad Z_{-mn} = (J_z + m/2)^n J_-^m, \quad (6.69)$$

l'un étant le conjugué hermitique de l'autre :

$$(Z_{+mn})^{\dagger} = Z_{-mn} \quad \text{et} \quad (Z_{-mn})^{\dagger} = Z_{+mn}. \quad (6.70)$$

Comme mentionné auparavant, dans un souci de généralisation nous avons considéré, dans un premier temps, la classification des symétries dans le groupe  $D_2$ , indépendamment du groupe de symétrie moléculaire. Les opérateurs rotationnels élémentaires (6.68) se regroupent alors en deux sous-ensembles correspondant aux types de symétrie  $\Gamma' = \{A, B_y\}$  et  $\Gamma'' = \{B_x, B_z\}$ , pour lesquels les signes de l'équation (6.68) sont définis comme suit :

$$(-)^{\Gamma} = 1 \quad \text{si} \quad \Gamma \in \Gamma' \quad \text{et} \quad (-)^{\Gamma} = -1 \quad \text{si} \quad \Gamma \in \Gamma''. \quad (6.71)$$

Par définition, l'indice d'hermiticité  $\varepsilon$  satisfait aux relations

$$(\mathcal{R}_{m,n,2l}^{\varepsilon,\Gamma})^\dagger = \varepsilon(\mathcal{R}_{m,n,2l}^{\varepsilon,\Gamma}), \quad (6.72)$$

et est déterminé de façon non ambiguë par les puissances  $m, n$  des composantes  $J_\pm, J_z$  :

$$\varepsilon = (-1)^{m+n}. \quad (6.73)$$

Il existe deux choix pratiques pour le facteur de phase  $\kappa$  dans la définition (6.66) des opérateurs rotationnels élémentaires :

- (i) le choix le plus simple pour lequel tous les opérateurs  $\mathcal{R}_{m,n,2l}^{\varepsilon,\Gamma}$  possèdent des éléments matriciels réels dans la base standard  $|J, K\rangle$  :

$$\kappa = 1 \implies \tau = (-)^{\Gamma}. \quad (6.74)$$

Cependant, dans ce cas, les opérateurs rotationnels de symétrie  $\Gamma''$  sont non invariants dans le renversement du temps, et par conséquent, les paramètres de l'Hamiltonien correspondants seraient imaginaires.

- (ii) le choix pour lequel tous les opérateurs  $\mathcal{R}_{m,n,2l}^{\varepsilon,\Gamma}$  sont invariants dans le renversement du temps

$$\tau = +1 \implies \kappa = \begin{cases} 1, & \text{pour } \Gamma = \Gamma' \\ i, & \text{pour } \Gamma = \Gamma'' \end{cases}. \quad (6.75)$$

Puisque l'Hamiltonien  $\mathcal{H}$  est également invariant sous l'opération de renversement du temps, tous les paramètres impliqués dans le développement de l'Hamiltonien restent réels. Bien que certains éléments matriciels des opérateurs  $\mathcal{R}_{m,n,2l}^{\varepsilon,\Gamma}$  dans la base standard  $|J, K\rangle$  soient imaginaires avec ce choix, il est possible de convertir la matrice hamiltonienne sous une forme réelle par une transformation appropriée des fonctions de base<sup>161</sup>.

Les expressions exactes pour le calcul des commutateurs et anti-commutateurs des opérateurs  $\mathcal{R}_{m,n,2l}^{\varepsilon,\Gamma}$  peuvent être déterminées de façon analytique et sont données dans l'annexe D.

### 6.5.3 Opérateurs élémentaires pour l'algèbre rovibrationnelle

Parce que l'Hamiltonien initial et l'Hamiltonien transformé doivent être totalement symétriques, tous les termes  $H_n^{(k)}$  impliqués dans les transformations de contact sont exprimés comme une combinaison linéaire de contributions rovibrationnelles totalement symétriques. Pour cette raison, ils contiennent des produits d'opérateurs vibrationnels  $V$  et rotationnels  $\mathcal{R}$  du même type de symétrie  $\Gamma_V = \Gamma_{\mathcal{R}} = \Gamma$  et de même parité  $\varepsilon$

$$H_n^{(k)} = \sum h_{\mathbf{ubr}} \text{ avec } h_{\mathbf{ubr}} = t_{\mathbf{ubr}} V_{\mathbf{ub}}^\varepsilon \mathcal{R}_{\mathbf{r}}^{\varepsilon,\Gamma}, \quad (6.76)$$



où  $t_{\mathbf{ubr}}$  est le coefficient de développement associé à la contribution rovibrationnelle  $h_{\mathbf{ubr}}$ . Afin d'appliquer cette dernière condition, il est nécessaire d'établir un isomorphisme entre le groupe  $D_2$  et le groupe moléculaire  $\mathcal{G}$ , ou un de ses sous-groupes. Si cela n'est pas possible, il est également possible de travailler avec un sous-groupe de  $D_2$ . Pour un grand nombre de molécules, il est possible de travailler directement dans le groupe de symétrie  $C_s$ , qui est également sous-groupe de  $D_2$ . Par un choix approprié des axes, on peut alors insérer  $\Gamma' = A'$  et  $\Gamma'' = A''$  dans les équations (6.66)-(6.76), où  $A'$  et  $A''$  sont les irreps du sous-groupe  $C_s$ . Une autre approche serait de travailler dans la représentation ITO prenant en compte le groupe de recouvrement  $\mathcal{G}$  de la molécule pour les toupies symétriques et sphériques.

Du fait de l'hermiticité de l'Hamiltonien, les opérateurs vibrationnels et rotationnels doivent avoir le même indice  $\varepsilon_V = \varepsilon_{\mathcal{R}} = \varepsilon$ . Comme précédemment, les indices de vecteur dans l'équation (6.76)  $\mathbf{u} = \{u_1, u_2, u_3, \dots\}$  et  $\mathbf{b} = \{b_1, b_2, b_3, \dots\}$  représentent les puissances des opérateurs création et annihilation pour les modes normaux de vibration et  $\mathbf{r} = \{m, n, 2l\}$  représente les puissances des composantes rotationnelles. Dans le cadre de la théorie des perturbations conventionnelle pour une séparation des variables moléculaires (approximation vibrationnelle à l'ordre zéro), les opérateurs rotationnels se comportent comme des paramètres constants par rapport aux opérations des TC

$$\langle V\mathcal{R} \rangle = \langle V \rangle \mathcal{R} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\mathcal{D}}(V\mathcal{R}) = \frac{1}{\mathcal{D}}(V)\mathcal{R}. \quad (6.77)$$

Cela signifie que les équations (6.64)-(6.65) et les relations de commutation sont, en principe, suffisantes pour effectuer le calcul des TC jusqu'à un ordre donné. L'algèbre formelle exacte pour les opérateurs rovibrationnels impliqués dans les transformations de l'Hamiltonien a été déterminée par notre équipe (cf. annexe D). De ce fait, nous prenons en compte l'ensemble des contributions des commutateurs et anti-commutateurs dans notre approche. Ces calculs sont assez complexes, et sont évalués soit comme une routine FORTRAN de Mol\_CT, soit sous forme de tables regroupant les constantes de structure de l'algèbre de Lie, utilisables par un code externe.

*Remarque : Certains termes que nous calculons appartiennent en réalité à des ordres supérieurs à  $\lambda_{max}$ . Dans le but d'optimiser le calcul des commutateurs, nous effectuons un tri de ces termes pour chaque opération, que nous présentons dans l'annexe F.*

## 6.6 Résumé du chapitre

### Les notions à retenir...

La construction de modèles effectifs non empiriques à partir de surfaces *ab initio* par une formulation généralisée des transformations de contact, utilisant la technique des superopérateurs, a été présentée dans ce chapitre.

- La méthode des transformations de contact permet d’apporter l’information manquante aux modèles spectroscopique à partir des surfaces *ab initio*, et de déterminer des paramètres de couplage de résonance ayant un sens physique.
- En fixant ces paramètres de couplage aux valeurs *ab initio*, et par un simple ajustement des paramètres diagonaux, il est possible de construire un modèle robuste, permettant d’atteindre la précision spectroscopique.
- L’introduction des représentations vibrationnelle  $V$  et rotationnelle  $\mathcal{R}$  adaptées permet de simplifier le calcul des commutateurs impliqués dans les TC de l’Hamiltonien.

### Les références en lien avec ce chapitre...

Voici une liste non exhaustive des principaux articles ou ouvrages auxquels ce chapitre fait référence.

M.R. ALIEV ET J.K.G. WATSON. *Higher-order effects in the vibration-rotation spectra of semirigid molecules*, Molecular Spectroscopy : Modern Research, vol. 3, K. Narahari Rao, Academic Press (1985).

V.G. TYUTEREV, S. TASHKUN, M. REY, R. KOCHANOV, A.V. NIKITIN, ET T. DELAHAYE. *Accurate spectroscopic models for methane polyads derived from a potential energy surface using high-order Contact Transformations*, J. Phys. Chem. A, **117**, 13779, (2013).

P. CASSAM-CHENAÏ, Y. BOURET, M. REY, S.A. TASHKUN, A.V. NIKITIN ET V.G. TYUTEREV. *Ab initio effective rotational Hamiltonians : A comparative study*, Int. J. Quantum. Chem., **112**, 2201 (2011).

Y.S. MAKUSHKIN ET V.G. TYUTEREV. *Perturbation Methods and Effective Hamiltonians in Molecular Spectroscopy [in Russian]*, Nauka, Novosibirsk (1984).

# Moment dipolaire effectif : application au méthane

*Points essentiels :*

- Transformations de contact de l'opérateur moment dipolaire
- Algèbre rotationnelle du moment dipolaire
- Prédictions pour les premières polyades du méthane

## Sommaire

---

<b>7.1</b>	<b>Analyses des bandes du méthane : État de l'art . . . . .</b>	<b>244</b>
<b>7.2</b>	<b>Opérateur moment dipolaire effectif . . . . .</b>	<b>246</b>
7.2.1	Dipôle initial issu de SMD . . . . .	246
7.2.2	Transformation du moment dipolaire . . . . .	247
<b>7.3</b>	<b>Algèbre rovibrationnelle pour le moment dipolaire . . . . .</b>	<b>249</b>
7.3.1	Opérateurs rotationnels élémentaires $\mathfrak{R}$ . . . . .	249
7.3.2	Calcul des commutateurs dans la représentation ${}^{\kappa}\mathfrak{R}_{n,m,2l}^{\epsilon}$ . . . . .	252
<b>7.4</b>	<b>Moment dipolaire effectif du méthane . . . . .</b>	<b>256</b>
7.4.1	Changement d'axes $T_d \leftrightarrow C_{3v}$ pour $\text{CH}_4$ . . . . .	256
7.4.2	Formalisme tensoriel pour les modèles effectifs dans le groupe $T_d$ . . . . .	258
7.4.3	Opérateurs moments de transition transformés dans le formalisme ITO . . . . .	259
7.4.4	Comparaison des paramètres <i>ab initio</i> et empiriques . . . . .	259
7.4.5	Calcul des intensités par l'approche effective avec le code MIRS . . . . .	262
<b>7.5</b>	<b>Prédictions non empiriques des intensités du méthane dans la région 0 - 3200 <math>\text{cm}^{-1}</math> . . . . .</b>	<b>263</b>
7.5.1	Spectre rotationnel de l'état de base . . . . .	263
7.5.2	Diade et Pentade . . . . .	266
7.5.3	Bandes chaudes : Diade - Diade . . . . .	273
<b>7.6</b>	<b>Résumé du chapitre . . . . .</b>	<b>277</b>

---

*Le chapitre précédent a permis de poser les bases de la méthode des transformations de contact et d'introduire les représentations vibrationnelle et rotationnelle utilisées pour l'Hamiltonien effectif et les générateurs  $S$ . Le propos de ce chapitre est de présenter la méthode des transformations de contact appliquée au moment dipolaire pour la construction non empirique des paramètres du dipôle effectif. Ce modèle effectif, associé à celui de l'Hamiltonien, sera utilisé pour prédire le spectre du méthane pour les premières polyades avec une précision quasi expérimentale.*

## 7.1 Analyses des bandes du méthane : État de l'art

La connaissance précise des spectres du méthane et des propriétés moléculaires associées est importante dans de nombreux domaines scientifiques. Considéré comme un gaz à effet de serre sur Terre, le méthane  $\text{CH}_4$  est également un constituant significatif de diverses atmosphères planétaires, comme celles des planètes géantes (Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune)<sup>252</sup> et de Titan (satellite de Saturne)<sup>75,253</sup>. Le calcul précis de l'opacité de  $\text{CH}_4$  est également essentiel pour la modélisation de récentes observations pour les naines brunes, les exoplanètes et d'autres applications astrophysiques<sup>254–256</sup>. La spectroscopie infrarouge est l'un des meilleurs outils pour l'étude du méthane par les méthodes de mesure à distance. À cause des grands chemins optiques considérés pour les applications atmosphériques et planétologiques, une connaissance très précise des positions et des intensités de raies est nécessaire, même pour les transitions très faibles. De plus, le méthane absorbe sur tout l'infrarouge et ne possède que quelques fenêtres de transparence (ce qui est une caractéristique importante pour l'étude de l'atmosphère de Titan<sup>75,253</sup> par exemple).

Diverses bases de données spectroscopiques<sup>57,58,60,78,257–260</sup> rapportent plusieurs centaines de milliers de transitions rovibrationnelles de  $\text{CH}_4$ , mais seule une petite fraction des intensités de raies sont réellement mesurées, à cause des difficultés expérimentales bien connues pour la détermination des intensités dans les spectres denses avec chevauchement de raies. Ainsi, une grande partie des informations disponibles sur le méthane dans les bases de données proviennent de calculs et d'extrapolations utilisant des analyses théoriques. L'analyse des niveaux rovibrationnels excités et des transitions du méthane est un problème difficile, du fait de la structure complexe des polyades vibrationnelles ( $\omega_1 \simeq \omega_3 \simeq 2\omega_2 \simeq 2\omega_4$ ), des nombreux couplages de résonance, et du nombre relativement élevé de degrés de liberté pour le mouvement nucléaire (12D).

Comme nous l'avons évoqué auparavant, les modèles effectifs ont été très largement utilisés pour le calcul des positions et des intensités de raies en spectroscopie moléculaire à haute résolution. Afin de tenir compte du haut degré de symétrie de la molécule de méthane (groupe  $T_d$ ) un formalisme adapté à la symétrie, basé sur les opérateurs tensoriels irréductibles (ITO), a été développé dans le groupe de Dijon, où les premières analyses des

spectres à haute résolution pour les polyades les plus basses du méthane ont été réalisées (Champion, Pierre, Hilico, Loëte, *et al.*<sup>191–196</sup>). Les analyses ont été par la suite étendues, en collaboration avec les groupes de Tomsk et de Reims, à des gammes d'énergie plus élevées et aux isotopologues du méthane<sup>192,239</sup>. Une multitude de spectres expérimentaux enregistrés dans les laboratoires de Pasadena<sup>258</sup>, Zurich<sup>202,237</sup>, Grenoble<sup>261</sup>, Prague<sup>262</sup>, Reims<sup>263,264</sup>, Moscou<sup>265</sup> et dans d'autres groupes, ont été utilisés ou sont encore à analyser. Les mesures des spectres du méthane à haute température ont été publiées par les équipes de P. Bernath<sup>266</sup> et de R. Georges. Une compilation des références sur la spectroscopie du méthane peut être trouvée dans la récente publication de Brown *et al.*<sup>258</sup>, qui ont également discuté de certains problèmes qui se posent aux approches empiriques (et qui ont été abordés au chapitre précédent).

Ces dernières années, les progrès conjoints des méthodes pour le calcul de la structure électronique et des codes résolvant l'équation de Schrödinger nucléaire ont permis une avancée considérable pour la modélisation globale des spectres du méthane. Les constantes de force *ab initio* d'ordre faible ont été calculées par Lee *et al.*<sup>267</sup>, tandis que Marquardt et Quack<sup>268,269</sup> ont calculé une SEP globale du méthane et ont déterminé sa représentation analytique en ajoutant aux données *ab initio* des contraintes expérimentales. Schwenke et Partridge<sup>270,271</sup> ont étudié de façon intensive le rôle des diverses approximations dans les calculs de structure électronique de la SEP du méthane. La SEP de Schwenke et Partridge a ensuite été utilisée par Carrington et Wang<sup>272–274</sup> pour l'étude de la convergence des calculs rovibrationnels, de même que par Carter, Bowman *et al.*<sup>74</sup> avec l'approche MULTIMODE. Warmbier *et al.*<sup>275</sup> ont calculé une SMD *ab initio* et les spectres du méthane à la température  $T = 1000K$  en utilisant le programme MULTIMODE<sup>74</sup>. Cassam-Chemani et Liévin<sup>151</sup> ont publié un moment dipolaire à l'ordre trois, développé en coordonnées normales, et calculé les intensités de raies pour les transitions rotationnelles de l'état de base du méthane. Récemment, de nouvelles surfaces SEP et SMD du méthane ont été construites par Nikitin, Rey et Tyuterev (NRT)<sup>71,108</sup>, basées sur des calculs *ab initio* balayant une grille de presque 20 000 configurations nucléaires s'étendant jusqu'à 20 000  $\text{cm}^{-1}$ . Cette SEP a été ensuite optimisée en ajustant empiriquement les quatre paramètres quadratiques pour les fréquences fondamentales. Ces surfaces ont été utilisées pour des prédictions variationnelles des spectres du méthane et de ses isotopologues jusqu'à 9300  $\text{cm}^{-1}$ <sup>149,189,206</sup>, avec une précision moyenne sur les centres de bande d'environ 1  $\text{cm}^{-1}$  ou mieux, et pour des prédictions à haute température pour les applications astrophysiques<sup>77</sup>. Les prédictions de spectres du méthane à haute température par l'utilisation d'autres méthodes théoriques sont également parmi les objectifs du projet européen ExoMol<sup>276</sup>.

*L'objet de ce chapitre est de présenter une méthode alternative pour la construction du moment dipolaire effectif du méthane, dont les paramètres sont déterminés de façon non empirique à partir des surfaces ab initio, en vue du calcul des intensités de raies avec une précision proche de la précision expérimentale.*

## 7.2 Opérateur moment dipolaire effectif

### 7.2.1 Dipôle initial issu de SMD

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, l'intensité d'une raie, pour une molécule isolée de tout champ extérieur, est donnée par l'intégrale du coefficient d'absorption  $\alpha_\nu$

$$\int \alpha_\nu d\nu = \frac{8\pi^3 N_0 \nu_0}{3hcQ} (e^{-E_s/kT} - e^{-E_i/kT}) \mathcal{T}_{is} \quad (7.1)$$

où la force de raie  $\mathcal{T}_{is}$ , exprimée comme

$$\mathcal{T}_{is} = \sum_{f\gamma\delta} |\langle \Psi_{i\gamma} | M_f | \Psi_{s\delta} \rangle|^2 \quad (7.2)$$

dépend de  $M_f$ , la composante  $f$  du moment dipolaire électrique dans les axes du laboratoire. Ce dernier peut être relié aux composantes  $\mu_\alpha$  dans le repère moléculaire selon les axes d'Eckart,

$$M_f = \sum_{\alpha} \varphi_{\gamma f} \mu_{\alpha} \quad (7.3)$$

où  $\mu_\alpha$  est une fonction des coordonnées normales  $q_k$  et peut être développé en série de  $q_k$

$$\mu_\alpha = \mu_e^\alpha + \sum_k \mu_k^\alpha q_k + \frac{1}{2} \sum_{kl} \mu_{kl}^\alpha q_k q_l + \dots, \quad (7.4)$$

et  $\varphi_{\alpha f}$  sont les cosinus directeurs, fonctions des coordonnées rotationnelles uniquement. Les composantes  $\mu_\alpha$  du moment dipolaire dans le repère d'Eckart correspondent, dans notre cas, au moment dipolaire dit *initial*, issu des surfaces de moment dipolaire *ab initio* (SMD).

La méthode des transformations de contact générale, présentée au chapitre précédent, peut être appliquée à l'opérateur moment dipolaire  $M_f$  pour construire un moment dipolaire effectif  $\widetilde{M}_f$ , permettant de calculer les intensités dipolaires électriques. L'application de cette méthode à l'opérateur moment dipolaire a été introduite<sup>277</sup> par Hanson *et al.* et appliquée aux molécules appartenant au groupe de symétrie  $C_{3v}$ . Kwan<sup>278</sup> a développé la théorie de façon plus détaillée pour quelques bandes de combinaisons et bandes harmoniques des molécules  $C_{3v}$ . Les transformations du moment dipolaire ont été étudiées par Makushkin et Tyuterev pour les molécules diatomiques<sup>279</sup>, Teffo *et al.*<sup>213</sup> pour des molécules linéaires, par Loëte *et al.*<sup>209</sup> pour les toupies sphériques, par Camy-Peyret et Flaud pour les toupies asymétriques<sup>218</sup>. Aliev et Watson ont proposé un traitement systématique<sup>156</sup> de la théorie des TC appliquée au moment dipolaire pour des molécules polyatomiques semi-rigides, étendu pour les ordres plus élevés dans la référence 280. Au sein de l'équipe PMT du GSMA, les travaux de thèse<sup>246,249</sup> de H. Seghir et surtout J.

Lamouroux ont permis d'étudier la construction de modèles effectifs du dipôle pour les molécules triatomiques, sous forme de codes Maple. Pour les molécules d'eau H<sub>2</sub>O et de sulfure d'hydrogène H<sub>2</sub>S, les TC jusqu'à l'ordre cinq ont ainsi été calculées.

## 7.2.2 Transformation du moment dipolaire

Les transformations unitaires effectuées sur l'opérateur moment dipolaire doivent être les mêmes que celles réalisées sur l'opérateur Hamiltonien, de sorte les générateurs  $S_k$  utilisés pour les TC du dipôle sont issus de la transformation de l'Hamiltonien. En effet, en insérant les relations (6.40) dans (7.2) on trouve

$$\langle \Psi_{i\gamma} | M_f | \Psi_{s\delta} \rangle = \langle \Phi_{i\gamma} | e^S M_f e^{-S} | \Phi_{s\delta} \rangle = \langle \Phi_{i\gamma} | \widetilde{M}_f | \Phi_{s\delta} \rangle \quad (7.5)$$

où les fonctions  $\Phi_{a\gamma}$  sont les fonctions propres de l'Hamiltonien effectif  $\widetilde{H}$ . Ainsi le calcul des intensités pour les transitions rovibrationnelles se limite aux seuls états en interaction dans la polyade considérée. Ayant auparavant calculé les générateurs  $S_n$  des TC pour construire le modèle effectif de l'Hamiltonien, on peut appliquer les transformations unitaires successives à l'opérateur moment dipolaire initial, exprimé comme<sup>156</sup>

$$M_f = \sum_{\alpha} \varphi_{f\alpha} \mu_e^{\alpha} + \sum_k \sum_{\alpha} \varphi_{f\alpha} \mu_k^{\alpha} q_k + \frac{1}{2} \sum_{kl} \sum_{\alpha} \varphi_{f\alpha} \mu_{kl}^{\alpha} q_k q_l + \dots, \quad (7.6)$$

pour déterminer l'opérateur moment dipolaire transformé  $\widetilde{M}_f$ . Pour simplifier les notations dans ce qui suit, on omettra l'indice  $f$  dans  $M_f$ ,  $\varphi_{f\alpha}$  et  $\widetilde{M}_f$  (l'espace étant considéré isotrope, les trois composantes  $f = X, Y, Z$  du moment dipolaire dans le repère fixe du laboratoire jouent le même rôle, et on peut se limiter à considérer une seule composante  $M_Z$  que l'on notera  $M$ ). Comme pour l'Hamiltonien, le moment dipolaire initial peut se mettre sous une forme adaptée à la théorie des perturbations

$$\begin{aligned} M = \sum_{mn} M_{mn} &= M_{01} + \lambda M_{11} + \lambda^2 M_{21} + \dots + \lambda^p M_{p1} \\ &= M_0 + \lambda M_1 + \lambda^2 M_2 + \dots + \lambda^p M_p \end{aligned} \quad (7.7)$$

où les termes du dipôle initial, dont l'ordre de magnitude est indexé par la puissance vibrationnelle  $m$ , sont linéaires en cosinus directeurs  $\varphi_{f\alpha}$ , considérés comme opérateurs rotationnels.

Le moment dipolaire transformé peut être exprimé sous une forme similaire, mais avec à présent des termes en  $p_k$  aussi bien qu'en  $q_k$ , et une dépendance en  $\mathbf{J}$ , introduits par les commutateurs entre les générateurs  $S_n$  et les termes du dipôle initial. Ainsi, le dipôle transformé est déterminé comme<sup>156,160,218</sup>

$$\widetilde{M} = M_0 + \lambda \widetilde{M}_1 + \lambda^2 \widetilde{M}_2 + \dots + \lambda^p \widetilde{M}_p, \quad (7.8)$$

avec les termes suivants

$$\widetilde{M}_0^{(0)} = M_0, \quad (7.9)$$

$$\widetilde{M}_1^{(1)} = M_1 + [S_1, M_0], \quad (7.10)$$

$$\widetilde{M}_2^{(2)} = M_2 + [S_1, M_1] + \frac{1}{2}[S_1, [S_1, M_0]] + [S_2, M_0], \quad (7.11)$$

$$\begin{aligned} \widetilde{M}_3^{(3)} = & M_3 + [S_1, M_2] + \frac{1}{2}[S_1, [S_1, M_1]] + \frac{1}{3!}[S_1, [S_1, [S_1, M_0]]] + [S_2, [S_1, M_0]] \\ & + [S_2, M_1] + [S_3, M_0], \end{aligned} \quad (7.12)$$

$$\begin{aligned} \widetilde{M}_4^{(4)} = & M_4 + [S_1, M_3] + \frac{1}{2}[S_1, [S_1, M_2]] + \frac{1}{3!}[S_1, [S_1, [S_1, M_1]]] \\ & + \frac{1}{4!}[S_1, [S_1, [S_1, [S_1, M_0]]]] + [S_2, M_2] + [S_2, [S_1, M_1]] + \frac{1}{2}[S_2, [S_2, M_0]] \\ & + \frac{1}{2}[S_2, [S_1, [S_1, M_0]]] + [S_3, [S_1, M_0]] + [S_3, M_1] + [S_4, M_0], \dots \end{aligned} \quad (7.13)$$

Dans le cas de molécules sans moment dipolaire permanent (comme le méthane ou l'éthylène par exemple)  $\mu_e^\alpha = 0, \forall \alpha = x, y, z \iff M_0 = 0$ , et de nombreux termes peuvent être alors éliminés :

$$\widetilde{M}_0^{(0)} = 0, \quad (7.14)$$

$$\widetilde{M}_1^{(1)} = M_1, \quad (7.15)$$

$$\widetilde{M}_2^{(2)} = M_2 + [S_1, M_1], \quad (7.16)$$

$$\widetilde{M}_3^{(3)} = M_3 + [S_1, M_2] + \frac{1}{2}[S_1, [S_1, M_1]] + [S_2, M_1], \quad (7.17)$$

$$\begin{aligned} \widetilde{M}_4^{(4)} = & M_4 + [S_1, M_3] + \frac{1}{2}[S_1, [S_1, M_2]] + \frac{1}{3!}[S_1, [S_1, [S_1, M_1]]] \\ & + [S_2, M_2] + [S_2, [S_1, M_1]] + [S_3, M_1], \dots \end{aligned} \quad (7.18)$$

Suivant les notations précédentes, les différents termes  $\widetilde{M}_{mn} \sim r^m J^{n-1} \varphi$  sont d'ordre  $(m + n - 1)$  dans le schéma d'Amat-Nielsen<sup>157</sup>,  $n$  étant la puissance des opérateurs rotationnels prenant en compte les cosinus directeurs  $\varphi_{f\alpha}$ . Ainsi, la spécificité de l'application des transformations de contact pour l'opérateur moment dipolaire provient du fait que les commutateurs du type  $[S_k, M_0]$ , n'appartiennent pas à l'ordre  $k$  mais à l'ordre  $k + 1$  dans le schéma d'Amat-Nielsen<sup>a</sup>, contrairement au cas de l'Hamiltonien.

Avec cette notation, la contribution de chaque terme  $\widetilde{M}_{mn}$  est particulièrement simple à exprimer<sup>156</sup> :

- Les termes  $\widetilde{M}_{Z(m=0)} = \sum_n \widetilde{M}_{0n}$  contribuent aux bandes purement rotationnelles :  $\widetilde{M}_{01}$  représente les transitions autorisées purement rotationnelles dues au moment dipolaire permanent, tandis que les termes de plus haut degré en  $n$   $\widetilde{M}_{03}, \widetilde{M}_{05}, \dots$

a. En notant  $S_k = S_{mn}, k = m + n - 2$  dans le schéma d'Amat-Nielsen, on a alors  $[S_k, M_0] \sim r^m J^{n-1} \varphi$ .



représentent les transitions interdites induites par distorsion centrifuge et la dépendance rotationnelle des transitions autorisées.

- Les termes  $\widetilde{M}_{Z(m=1)} = \sum_n \widetilde{M}_{1n}$  contribuent aux bandes fondamentales  $\Delta V = 1$  :  $\widetilde{M}_{11}$  représente les transitions fondamentales autorisées, tandis que les termes de plus haut degré en  $n$   $\widetilde{M}_{12}, \widetilde{M}_{13}, \dots$  représentent les transitions fondamentales interdites induites par les forces de Coriolis et centrifuges...

Les termes de plus haut degré vibrationnel  $m$  permettent de décrire les bandes harmoniques, bandes de combinaisons et bandes chaudes (bandes de différence). Une description détaillée de ces contributions est présentée dans la référence 156.

## 7.3 Algèbre rovibrationnelle pour le moment dipolaire

### 7.3.1 Opérateurs rotationnels élémentaires $\mathfrak{R}$

La détermination du moment dipolaire effectif paraît donc assez simple, dans le sens où elle ne requiert que le calcul des commutateurs rovibrationnels entre les générateurs  $S$ , évalués lors de la transformation de l'Hamiltonien, et les composantes du moment dipolaire initial, dérivé des surfaces de moment dipolaire *ab initio*. Cependant, comme nous allons le voir, l'algèbre rotationnelle des TC du moment dipolaire est bien plus complexe que pour l'Hamiltonien.

Ainsi, pour la construction de l'Hamiltonien effectif, les transformations de contact font intervenir les commutateurs et anti-commutateurs<sup>b</sup> du type

$$[S_v, H_v]_{\pm} [S_r, H_r]_{\mp} \quad (7.19)$$

Comme nous l'avons évoqué au chapitre précédent, le code Mol\_CT permet de calculer toutes les contributions (7.19) pour un type de terme  $r^n J^m$  donné de manière exacte, grâce à l'utilisation de l'algèbre vibrationnelle  $\{a^\dagger, a\}$  et l'algèbre rotationnelle  $\{J_x^n, J_y^n, J_z^m, J^{2l}\}$  (ou de façon équivalente  $\{J_{\pm}^n, J_z^m, J^{2l}\}$ ). Les différents termes des générateurs  $S$  et de l'Hamiltonien effectif sont alors exprimés dans les représentations  $V, \mathcal{R}$ . Dans ce cas, l'opérateur  $J^2$  est opérateur de Casimir, c'est-à-dire qu'il commute avec tous les autres générateurs de l'algèbre.

**Algèbre des TC du moment dipolaire** En ce qui concerne le moment dipolaire, l'algèbre rotationnelle à considérer comporte plus de générateurs. En effet, on doit tenir compte des cosinus directeurs  $\varphi_\alpha$  dans les commutateurs et anti-commutateurs impliqués dans les transformations de contact. L'algèbre rotationnelle est alors formée des

---

b. Rappelons les notations pour les commutateurs  $[A, B]_- = [A, B]$  et pour les anti-commutateurs  $[A, B]_+ = \{A, B\}$ .

trois cosinus directeurs  $\varphi_\alpha$  et des puissances des opérateurs du moment angulaire  $J_\alpha$ ,  $\{\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z, J_\pm^m, J_z^n, J^{2l}\}$ . Comme nous l'avons évoqué auparavant, les TC n'introduisent pas de puissances supérieures à 1 pour les cosinus directeurs, à cause des relations de commutation entre les composantes du moment angulaire et les cosinus directeurs

$$[\varphi_\alpha, J_\beta] = [J_\alpha, \varphi_\beta] = -i\varphi_\gamma, \quad (\alpha, \beta, \gamma) = (x, y, z). \quad (7.20)$$

Cependant, la complication majeure de l'algèbre faisant intervenir les cosinus directeurs par rapport à celle de l'Hamiltonien provient du fait que l'opérateur  $J^2$  n'est plus opérateur de Casimir :

$$[\varphi_\alpha, J^2] \neq 0 \quad (\alpha, \beta, \gamma) = (x, y, z) \quad (7.21)$$

avec  $J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ . Bien que des recherches sur les propriétés de cette algèbre existent en mathématiques, les constantes de structure ne sont pas connues explicitement à ce jour. Contrairement à l'algèbre dans la représentation  $\mathcal{R}$ , il n'est donc pas possible de calculer les commutateurs et anti-commutateurs rotationnels intervenant dans les transformations du dipôle à partir d'une simple expression analytique.

Pour l'implémentation pratique des TC du moment dipolaire, il est donc nécessaire d'introduire une nouvelle représentation rotationnelle, incluant les générateurs de l'algèbre  $\{\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z, J_\pm^m, J_z^n, J^{2l}\}$ , et notamment les cosinus directeurs. On définit en premier lieu les opérateurs d'échelle des cosinus directeurs (tenseurs sphériques)

$$\varphi_0 \equiv \varphi_z, \quad \varphi_{+1} \equiv \varphi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\varphi_x + i\varphi_y), \quad \varphi_{-1} \equiv \varphi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_x + i\varphi_y). \quad (7.22)$$

La nouvelle algèbre rotationnelle à considérer correspond donc à  $\{\varphi_\pm, \varphi_z, J_\pm^m, J_z^n, J^{2l}\}$ . Dans cette algèbre, Tyuterev *et al.*<sup>235</sup> ont introduit l'opérateur

$$\theta_n^{\kappa, \varepsilon} = \{\varphi_\kappa, J_+^n\} + (-1)^{\varepsilon+\kappa} \{\varphi_{-\kappa}, J_-^n\}, \quad (7.23)$$

où  $\{A, B\} = AB + BA$  est l'anti-commutateur des opérateurs A et B. L'indice  $\kappa$  permet de caractériser les opérateurs d'échelle des cosinus directeurs et  $\varepsilon$  permet de distinguer les opérateurs hermitiques et anti-hermitiques. La nouvelle représentation rotationnelle pour l'algèbre des TC du moment dipolaire est définie<sup>235</sup> de telle façon que les opérateurs élémentaires

$${}^\kappa \mathfrak{R}_{n, m, 2l}^\varepsilon = N_\kappa \{\theta_n^\varepsilon, J_z^m J^{2l}\}, \quad (7.24)$$

satisfont à tout ordre aux propriétés d'hermiticité et de symétrie du moment dipolaire, et considérée plus en détail dans la thèse de J. Lamouroux<sup>246</sup>.  $N_\kappa$  est un facteur de normalisation :

$$N_0 = \frac{1}{4}, \quad N_\pm = -\frac{1}{2\sqrt{2}} \quad (7.25)$$

Ces opérateurs élémentaires correspondent à une extension de l'algèbre  $\mathcal{R}_{m,n,2l}^{\varepsilon,\Gamma}$  implémentée dans le code Mol\_CT pour les transformations de l'Hamiltonien<sup>160,235</sup>, et présentée au chapitre précédent.

**Propriétés de la représentation  ${}^{\kappa}\mathfrak{R}_{n,m,2l}^{\varepsilon}$**  L'expression générale de la représentation rotationnelle sous la forme (7.24) permet de déterminer de manière simple les propriétés générales d'hermiticité et de symétrie. Ainsi, en considérant les propriétés d'hermiticité des composantes du moment angulaire et des cosinus directeurs, on montre<sup>160,235</sup> que l'opérateur hermitique conjugué se calcule par

$$({}^{\kappa}\mathfrak{R}_{n,m,2l}^{\varepsilon})^+ = (-1)^{\varepsilon} {}^{\kappa}\mathfrak{R}_{n,m,2l}^{\varepsilon} . \quad (7.26)$$

L'indice  $\varepsilon$  représente donc l'indice d'hermiticité, et vaut  $\varepsilon = 0$  (ou pair) pour un opérateur hermitique et  $\varepsilon = 1$  (ou impair) pour un opérateur anti-hermitique.

D'un autre côté, étant donné que les opérateurs  ${}^{\kappa}\mathfrak{R}_{n,m,2l}^{\varepsilon}$  se comportent comme

$$({}^{\kappa}\mathfrak{R}_{n,m,2l}^{\varepsilon})^T = (-1)^{n+m+\varepsilon} {}^{\kappa}\mathfrak{R}_{n,m,2l}^{\varepsilon} \quad (7.27)$$

sous l'opération de renversement du temps  $T$ , les indices  $n+m+\varepsilon$  doivent impérativement être pairs afin que  ${}^{\kappa}\mathfrak{R}_{n,m,2l}^{\varepsilon}$  soit invariant sous  $T$ . De même, les types de symétrie des composantes du moment angulaire et des cosinus directeurs donnés dans le groupe  $C_s$  conduisent aux propriétés de symétrie<sup>c</sup> suivantes des opérateurs rotationnels  ${}^{\kappa}\mathfrak{R}_{n,m,2l}^{\varepsilon}$  :

$${}^{\kappa}\mathfrak{R}_{n,m,2l}^{\varepsilon} \sim A^{m+n+\varepsilon+1} . \quad (7.28)$$

D'après la condition sur  $n+m+\varepsilon$  imposée par l'invariance sous le renversement du temps (7.27), la propriété de symétrie (7.28) des opérateurs  ${}^{\kappa}\mathfrak{R}_{n,m,2l}^{\varepsilon}$  devient<sup>d</sup>

$${}^{\kappa}\mathfrak{R}_{n,m,2l}^{\varepsilon} \sim A'' \quad (7.29)$$

Suivant les valeurs de  $\kappa$  et de l'hermiticité  $\varepsilon$ , certains opérateurs sont redondants. En effet, l'expression générale (7.24) conduit à certains cas particuliers. Ces cas sont importants, car ils permettent de réduire le nombre d'opérateurs rotationnels intervenant dans la nouvelle algèbre rotationnelle.

- Si  $\kappa = 0$  et  $\varepsilon = 1$  les opérateurs  ${}^0\mathfrak{R}_{0,m,l}^1$  sont nuls. Dans ce cas, on impose  $n > 0$ .
- Si  $n = 0$ , les opérateurs avec  $\kappa = +1$  et  $\kappa = -1$  sont liés :

$${}^{-1}\mathfrak{R}_{0,m,2l}^0 = -{}^{+1}\mathfrak{R}_{0,m,2l}^0$$

c. On montre<sup>160,235</sup> que dans le groupe  $C_{2v}$  ces propriétés sont les suivantes :  $A_2^{n+|\kappa|} \otimes B_2^{m+\varepsilon+|\kappa|+1}$ .

d. Certains opérateurs comme  $\varphi_y = \frac{i}{2} {}^{+1}\mathfrak{R}_{0,0,0}^1$  font intervenir le nombre imaginaire  $i$ , il est alors évident que la condition sous renversement du temps devient  $n+m+\varepsilon \equiv \text{impair}$  et que  $i^{\kappa} {}^{\kappa}\mathfrak{R}_{n,m,2l}^{\varepsilon} \sim A'$

$${}^{-1}\mathfrak{R}_{0,m,2l}^1 = {}^{+1}\mathfrak{R}_{0,m,2l}^1 \quad (7.30)$$

Cette représentation rotationnelle constitue une approche originale au calcul des transformations de contact du moment dipolaire, et n'a, à notre connaissance, jamais été développée auparavant. Son implémentation au sein du code Mol\_CT nécessite cependant de savoir déterminer les constantes de structures de l'algèbre  $\{\varphi_{\pm}, \varphi_z, J_{\pm}^m, J_z^n, J^{2l}\}$ , et donc de savoir calculer les commutateurs rotationnels entre les représentations  $\mathcal{R}_{n,m,2l}^{\varepsilon,\Gamma}$  et  ${}^{\kappa}\mathfrak{R}_{n,m,2l}^{\varepsilon}$ .

## 7.3.2 Calcul des commutateurs dans la représentation ${}^{\kappa}\mathfrak{R}_{n,m,2l}^{\varepsilon}$

### 7.3.2.1 Limitations des techniques de calcul antérieures

Comme nous l'avons vu ci-dessus, l'application des transformations de contact à l'opérateur moment dipolaire se résume au calcul de commutateurs rovibrationnels du type  $[S_n, M_k]$ , où  $S_n = \sum s_{\mathbf{ubr}} V_{\mathbf{ub}}^{\varepsilon} \mathcal{R}_{\mathbf{r}}^{\varepsilon,\Gamma}$  est exprimé selon les représentations vibrationnelle  $V$  et rotationnelle  $\mathcal{R}$  de l'Hamiltonien, et  $M_k = \sum {}^{\kappa}m_{\mathbf{u}'\mathbf{b}'\mathbf{r}'} V_{\mathbf{u}'\mathbf{b}'}^{\varepsilon} {}^{\kappa}\mathfrak{R}_{\mathbf{r}'}^{\varepsilon}$  est exprimé selon la représentation vibrationnelle  $V$  et la représentation rotationnelle  $\mathfrak{R}$  du moment dipolaire. Les composantes des vecteurs  $\mathbf{u}, \mathbf{u}'$  et  $\mathbf{b}, \mathbf{b}'$  représentent toujours les puissances des opérateurs création  $a_i^{\dagger}$  et annihilation  $a_i$ , respectivement. Les composantes des vecteurs  $\mathbf{r} = \{n, m, 2l\}$  et  $\mathbf{r}' = \{n', m', 2l'\}$  représentent les puissances des composantes rotationnelles dans les représentations  $\mathcal{R}$  et  $\mathfrak{R}$ , respectivement.

Les propriétés de l'algèbre vibrationnelle (évoquées au chapitre 6 et dans l'annexe D) sont bien entendu toujours valables, de sorte que la seule inconnue concerne la détermination des commutateurs  $[\mathcal{R}_{\mathbf{r}}^{\varepsilon,\Gamma}, {}^{\kappa}\mathfrak{R}_{\mathbf{r}'}^{\varepsilon}]$  et anti-commutateurs  $\{\mathcal{R}_{\mathbf{r}}^{\varepsilon,\Gamma}, {}^{\kappa}\mathfrak{R}_{\mathbf{r}'}^{\varepsilon}\}$ . Si l'on dispose d'expressions analytiques pour le calcul des commutateurs/anti-commutateurs  $[\mathcal{R}_{\mathbf{r}}^{\varepsilon,\Gamma}, \mathcal{R}_{\mathbf{r}'}^{\varepsilon}] \pm$  dans la sous-algèbre  $\{J_{\pm}^m, J_z^n, J^{2l}\}$ , il n'en est pas de même pour l'algèbre  $\{\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z, J_{\pm}, J_z, J^2\}$ . En particulier, nous devons donc trouver une méthode générale permettant de calculer

$$\begin{aligned} [\mathcal{R}_{n,m,2l}^{\varepsilon_1,\Gamma}, {}^{\kappa_2}\mathfrak{R}_{o,p,2q}^{\varepsilon_2}] &= \sum_{i,j,r,\kappa_3} c_k(n, m, 2l, \varepsilon_1, \Gamma, o, p, 2q, \varepsilon_2, \kappa_2)^{\kappa_3} \mathfrak{R}_{i,j,2r}^{\varepsilon_3}, \\ \{\mathcal{R}_{n,m,2l}^{\varepsilon_1,\Gamma}, {}^{\kappa_2}\mathfrak{R}_{o,p,2q}^{\varepsilon_2}\} &= \sum_{i,j,r,\kappa_3} c_k(n, m, 2l, \varepsilon_1, \Gamma, o, p, 2q, \varepsilon_2, \kappa_2)^{\kappa_3} \mathfrak{R}_{i,j,2r}^{\varepsilon_3}. \end{aligned} \quad (7.31)$$

Les opérateurs faisant intervenir les cosinus directeurs sont linéaires. Du point de vue de la théorie des algèbres, déterminer les coefficients scalaires  $c_k$  revient à déterminer les constantes de structure de cette algèbre, ce qui n'est actuellement pas connu d'un point de vue mathématique.

Ainsi, seuls quelques commutateurs et anti-commutateurs sont connus<sup>218</sup> à l'heure actuelle, dans d'autres représentations rotationnelles que celle que nous utilisons. Cependant, les représentations rotationnelles que nous utilisons permettent d'obtenir de façon relativement simple des formules analytiques pour tout ordre lorsque  $J^2$  n'intervient pas,

c'est-à-dire des commutateurs et anti-commutateurs du type

$$[\mathcal{R}_{m_1, n_1, 0}^{\varepsilon, \Gamma}, {}^{\kappa} \mathfrak{A}_{m_2, n_2, 0}^{\varepsilon}], \{\mathcal{R}_{m_1, n_1, 0}^{\varepsilon, \Gamma}, {}^{\kappa} \mathfrak{A}_{m_2, n_2, 0}^{\varepsilon}\} \quad (7.32)$$

Par exemple nous avons obtenu

$$[\mathcal{R}_{m_1, n_1, 0}^{\varepsilon, \Gamma}, {}^0 \mathfrak{A}_{0, 0, 0}^0] = -4 d m_1 {}^1 \mathfrak{A}_{m_1-1, n_1, 0}^{|\varepsilon-1|}, \quad (7.33)$$

$$[\mathcal{R}_{m_1, 0, 0}^{\varepsilon, \Gamma}, {}^1 \mathfrak{A}_{0, 0, 0}^0] = 4 d m_1 {}^0 \mathfrak{A}_{m_1-1, 0, 0}^{|\varepsilon-1|}, \quad (7.34)$$

$$\{\mathcal{R}_{m_1, n_1, 0}^{\varepsilon, \Gamma}, {}^0 \mathfrak{A}_{0, 0, 0}^0\} = 8 d {}^0 \mathfrak{A}_{m_1, n_1, 0}^{\varepsilon}. \quad (7.35)$$

avec  $d = 1/4$  si  $\varepsilon = 0$  et  $d = 1/2$  si  $\varepsilon = 1$ .

Dans un cas général, et pour l'application des transformations de contact du moment dipolaire à l'ordre trois, des commutateurs et anti-commutateurs ont été obtenus au cours de la thèse de H.Seghir<sup>249</sup>. Ce travail a ensuite été étendu par les travaux de J.Lamouroux<sup>246</sup>, dans lesquels les constantes de structure exacte de l'algèbre rotationnelle ont été calculées jusqu'à l'ordre huit pour l'application des TC à des molécules triatomiques<sup>e</sup>. En quelques mots la technique utilisée était basée sur l'inversion d'un système à  $N$  inconnues, construit à partir des éléments matriciels dans la base standard des opérateurs  ${}^{\kappa_3} \mathfrak{A}_{i, j, 2r}^{\varepsilon_3}$  et des produits d'opérateurs  $\mathcal{R}_{n, m, 2l}^{\varepsilon_1, \Gamma} \times {}^{\kappa_2} \mathfrak{A}_{o, p, 2q}^{\varepsilon_2}$ . Bien qu'ayant permis d'appliquer avec succès les TC au moment dipolaire de molécules triatomiques en construisant des tables de commutations lues par Mol\_CT, cette approche atteint ses limites en cas de vibrations dégénérées, car elle introduit de nombreuses redondances dans les équations, ce qui augmente énormément la taille du système à résoudre et restreint donc l'ordre maximal de calcul des commutateurs. De plus, on ne peut être certain que le rang du système est égal au nombre d'inconnues, ce qui oblige parfois à ajouter de nouvelles contraintes pour résoudre le système.

### 7.3.2.2 Procédure générale pour le calcul des constantes de structure de l'algèbre

Comme nous venons de le voir, les tables de commutation déterminées dans les travaux précédents ne peuvent pas être utilisées pour l'application des TC du moment dipolaire à des molécules non planaires (et au méthane en particulier), puisqu'elles ne prennent pas en compte la composante  $\varphi_y$  des cosinus directeurs. Il était donc nécessaire d'effectuer le calcul d'une nouvelle table, plus complète. Pour cela, il a été introduit dans le travail présenté dans ce manuscrit une nouvelle approche générale pour le calcul des constantes de structures de l'algèbre  $\{\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z, J_{\pm}, J_z, J^2\}$ . L'idée principale est décrite dans ce qui suit :

e. Les molécules triatomiques étant planes, les tables de commutation calculées par J.Lamouroux ne prennent pas en compte la composante  $\varphi_y$  des cosinus directeurs.

(i) Dans un premier temps, tous les opérateurs rotationnels  $\mathcal{R}_i$  et  $\mathfrak{R}_j$  à un ordre donné sont générés et développés de façon univoque en fonction des générateurs  $\{J_x, J_y, J_z\}$  et  $\{\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z, \}$ . Un opérateur rotationnel quelconque  $\mathfrak{R}_j$  peut alors se développer comme

$$\mathfrak{R}_j = \sum_{\mathbf{n}} b_{\mathbf{n}} \varphi_x^{n_1} \varphi_y^{n_2} \varphi_z^{n_3} J_x^{n_4} J_y^{n_5} J_z^{n_6}, \quad (7.36)$$

et de la même façon pour tout opérateur  $\mathcal{R}_i$

$$\mathcal{R}_i = \sum_{\mathbf{n}} a_{\mathbf{n}} J_x^{n_4} J_y^{n_5} J_z^{n_6}, \quad (7.37)$$

où le vecteur  $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6)$  contient les indices  $n_1, n_2, \dots, n_6$  correspondant aux puissances<sup>f</sup> des opérateurs  $\{\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z, J_x, J_y, J_z\}$ . Pour alléger les notations, introduisons les vecteurs  $\mathcal{J} = (\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z, J_x, J_y, J_z)$ . Les opérateurs  $\mathcal{R}_i$  représentent un cas particulier pour lequel les vecteurs  $\mathcal{J}$  et  $\mathbf{n}$  prennent toujours la forme  $\mathcal{J} = (0, 0, 0, J_x, J_y, J_z)$  et  $\mathbf{n} = (0, 0, 0, n_4, n_5, n_6)$ . Ces relations peuvent s'écrire de façon matricielle comme

$$\begin{bmatrix} \mathcal{R}_1 \\ \vdots \\ \mathcal{R}_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & \dots & A_{1i} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{i1} & \dots & A_{ii} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{J}^{n_1} \\ \vdots \\ \mathcal{J}^{n_i} \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{bmatrix} \mathfrak{R}_1 \\ \vdots \\ \mathfrak{R}_j \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B_{11} & \dots & B_{1j} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ B_{jj} & \dots & B_{jj} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{J}^{n_1} \\ \vdots \\ \mathcal{J}^{n_j} \end{bmatrix} \quad (7.38)$$

où les matrices  $A_{lk}$  et  $B_{lk}$  contiennent les coefficients  $a_{\mathbf{n}}$  et  $b_{\mathbf{n}}$ . La notation  $\mathcal{J}^{n_i}$  permet d'associer les composantes du vecteur  $\mathcal{J}$  aux indices contenus dans  $\mathbf{n}_i$ . Cette procédure nécessite donc de pouvoir ordonner n'importe quel terme, produit des composantes  $\{\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z, J_x, J_y, J_z\}$  de  $\mathcal{J}$  selon l'ordre choisi  $\varphi_x^{n_1} \varphi_y^{n_2} \varphi_z^{n_3} J_x^{n_4} J_y^{n_5} J_z^{n_6}$ . Pour cela nous avons développé un code Maple permettant de réordonner les termes rotationnels selon cette forme (par exemple  $\varphi_y J_y J_x = \varphi_y J_x J_y + i\varphi_y J_z$ ). Cette procédure est **générale, valable quelle que soit l'algèbre considérée** et le **nombre de générateurs** et ne nécessite que les relations de commutations entre les générateurs de l'algèbre. On peut par exemple l'utiliser pour réarranger des termes vibrationnels en  $p_k q_l p_m$  sous la forme  $q_l p_k p_m$ .

Après réarrangement des termes et construction des matrices  $A_{lk}$  et  $B_{lk}$ , les relations (7.38) sont inversées et les expressions

$$\mathcal{J}^{n_j} = A_{ji}^{-1} \mathcal{R}_i \quad \text{et} \quad \mathcal{J}^{n_j} = B_{ji}^{-1} \mathfrak{R}_i \quad (7.39)$$

sont stockées en mémoire ou sur le disque.

(ii) Ensuite, tous les commutateurs et anti-commutateurs entre les opérateurs  $\mathcal{R}_i$  et  $\mathfrak{R}_j$

f. Puisque les commutateurs rotationnels n'introduisent pas de termes en  $\varphi_\alpha$  d'ordre supérieur à un, les indices  $n_1, n_2, n_3$  ne peuvent valoir que 0 ou 1.

à un ordre donné sont générés et développés en fonction des composantes du vecteur  $\mathcal{J}$  :

$$[\mathcal{R}_i, \mathfrak{R}_j]_{\pm} = \sum_{\mathbf{n}} d_{\mathbf{n}} \varphi_x^{n_1} \varphi_y^{n_2} \varphi_z^{n_3} J_x^{n_4} J_y^{n_5} J_z^{n_6}, \quad (7.40)$$

et correctement arrangés par notre procédure d'ordonnement. Ces relations sont stockées sur le disque dans un fichier temporaire.

(iii) Finalement, les relations (7.39) sont insérées dans les expressions (7.40) et permettent d'écrire les commutateurs  $[\mathcal{R}_i, \mathfrak{R}_j]_{\pm}$  sous la forme recherchée

$$[\mathcal{R}_i, \mathfrak{R}_j]_{\pm} = [\mathcal{R}_{n,m,2l}^{\varepsilon_1, \Gamma}, \kappa_2 \mathfrak{R}_{o,p,2q}^{\varepsilon_2}]_{\pm} = \sum_{i,j,r,\kappa_3} c_k(n, m, 2l, \varepsilon_1, \Gamma, o, p, 2q, \varepsilon_2, \kappa_2)^{\kappa_3} \mathfrak{R}_{i,j,2r}^{\varepsilon_3}. \quad (7.41)$$

Les coefficients  $c_k(n, m, 2l, \varepsilon_1, \Gamma, o, p, 2q, \varepsilon_2, \kappa_2)$  sont alors stockés dans un fichier, et permettent de produire des tables de commutation, lues par la suite par le code de transformations de contact appliquées au dipôle.

Cette procédure s'avère particulièrement efficace puisqu'elle a permis de calculer l'ensemble des constantes de structures de l'algèbre rotationnelle jusqu'à l'ordre huit en moins de trois heures. Il est bien entendu tout à fait envisageable de calculer les coefficients des commutateurs rotationnels à un ordre plus élevé, mais l'ordre huit s'avère amplement suffisant pour l'application des transformations de contact au moment dipolaire du méthane pour les premières polyades. Quelques exemples de commutateurs rotationnels sont présentés dans l'annexe D.

Un code permettant d'effectuer les transformations de contact sur l'opérateur moment dipolaire des molécules triatomiques a été développé sous Maple pendant les travaux de thèse de J.Lamouroux<sup>236,246</sup>. Une version écrite en Fortran 90 a également été implémentée, afin d'être intégrée aux programmes Mol\_CT, mais n'a pas encore été validée. Dans le travail présenté dans ce manuscrit, nous avons donc développé notre propre code de calcul des TC du moment dipolaire **général**, valable pour tous les systèmes et molécules. Une première version sous Maple a été écrite afin de valider notre approche en comparant aux résultats précédemment obtenus pour les molécules triatomiques, puis pour obtenir les premiers ordres du moment dipolaire effectif du méthane. Après cette étape de validation, nous avons implémenté cette méthode sous forme d'un nouveau code en Fortran 90, lui aussi général, et compatible avec la suite Mol\_CT. Ce code permet, à partir des dérivées du moment dipolaire dans la repère d'Eckart (issues des surfaces *ab initio*) en coordonnées normales, des générateurs  $S_n$  provenant des TC de l'Hamiltonien et des tables de commutation générées précédemment, d'obtenir les paramètres non empiriques de l'opérateur moment dipolaire effectif.

## 7.4 Moment dipolaire effectif du méthane

### 7.4.1 Changement d'axes $T_d \leftrightarrow C_{3v}$ pour $\text{CH}_4$

Comme nous l'avons évoqué au chapitre précédent, dans un souci de généralité, les opérateurs Hamiltonien et moment dipolaire sont construits dans le groupe de symétrie  $C_s$ , de même que les commutateurs impliqués dans les TC. Or, les surfaces *ab initio* utilisées sont généralement construites dans des symétries plus élevées (dans le groupe  $T_d$  pour le méthane). Dans la majorité des cas, la transformation des surfaces d'une symétrie à une autre est directe. Cependant, pour la molécule de méthane, le passage de  $T_d$  à  $C_{3v}/C_s$  n'est pas direct en raison des différentes conventions utilisées pour les systèmes d'axes moléculaires. Pour  $T_d$ , l'axe de quantification ( $Oz$ ) est choisi comme un des axes  $S_4$ , tandis que pour  $C_{3v}/C_s$  l'axe ( $Oz$ ) coïncide avec l'axe  $C_3$  le long d'une liaison  $C-H$ . Ces deux conventions sont représentées dans la Figure 7.1. Cette transformation est effectuée par deux rotations successives, exprimées de façon explicite<sup>281</sup> par la matrice de rotation  $R(\Omega) = R(\frac{\pi}{4}, \cos^{-1} \frac{1}{\sqrt{3}}, 0)$ . Notons  $(x, y, z)$  et  $(x', y', z')$  les axes dans les conventions  $T_d$  et  $C_{3v}$ , respectivement. Ces axes sont reliés ensemble par la rotation<sup>189</sup>

$$\mathcal{R}_x = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix}, \quad (7.42)$$

de telle sorte que

$$(x', y', z')^t = \mathcal{R}_x^{-1} \cdot (x, y, z)^t. \quad (7.43)$$

De même, nous pouvons relier les composantes du moment angulaire total dans les

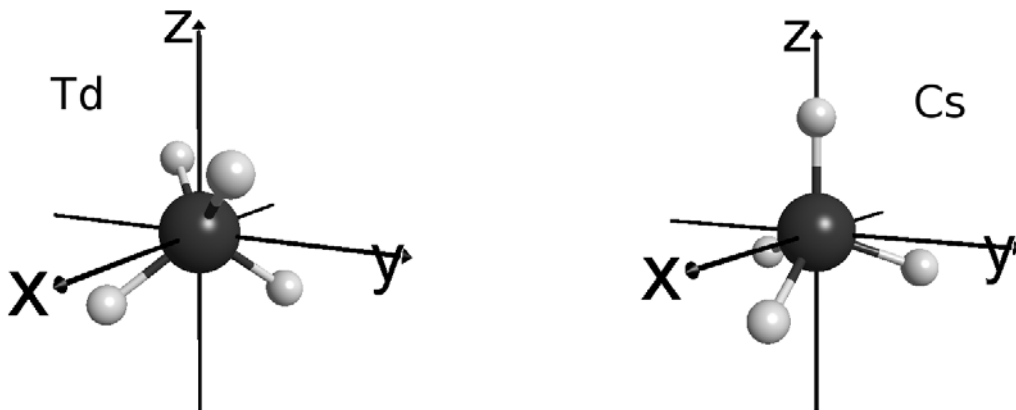


FIGURE 7.1 – Conventions d'axes pour l'orientation dans  $T_d$  et  $C_{3v}/C_s$ , reliées ensemble par la rotation  $\mathcal{R}_x$ .



axes moléculaires par la relation<sup>189</sup>

$$\begin{pmatrix} T_d \\ J_x^{(F_1)} \\ J_y^{(F_1)} \\ J_z^{(F_1)} \end{pmatrix} = \mathcal{R}_J \begin{pmatrix} C_{3v} \\ J_{y,a}^{(E)} \\ J_{x,b}^{(E)} \\ J_z^{(A_2)} \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \mathcal{R}_J = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix}. \quad (7.44)$$

Les coordonnées de symétrie  $S$  sont également transformées comme  $\mathbf{S}^{T_d} = \mathcal{U} \mathbf{S}^{C_{3v}}$ , ou de façon plus explicite

$$\begin{pmatrix} T_d \\ S_1^{(A_1)} \\ S_{2a}^{(E)} \\ S_{2b}^{(E)} \\ S_{3x}^{(F_2)} \\ S_{3y}^{(F_2)} \\ S_{3z}^{(F_2)} \\ S_{4x}^{(F_2)} \\ S_{4y}^{(F_2)} \\ S_{4z}^{(F_2)} \end{pmatrix} = \mathcal{U}_S \begin{pmatrix} C_{3v} \\ S_1^{(A_1)} \\ S_2^{(A_1)} \\ S_3^{(A_1)} \\ S_{4a}^{(E)} \\ S_{4b}^{(E)} \\ S_{5a}^{(E)} \\ S_{5b}^{(E)} \\ S_{6a}^{(E)} \\ S_{6b}^{(E)} \end{pmatrix} \quad (7.45)$$

$$\text{avec} \quad \mathcal{U}_S = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ -\frac{\sqrt{3}}{6} & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{6} & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{6} & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{2}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (7.46)$$

À partir de la relation linéaire entre les coordonnées symétrisées  $S$  et les coordonnées normales  $Q$

$$\left[ \mathbf{S}_{T_d}^{(\Gamma)} \right]_{\text{rect}} = \mathbf{L}_{T_d} \mathbf{Q}_{T_d}^{(\Gamma)} = \mathcal{U}_S \mathbf{L}_{C_{3v}} \mathbf{Q}_{C_{3v}}^{(\Gamma')}, \quad (7.47)$$

on peut dériver la relation très utile

$$\mathbf{X}^{T_d} = (\mathbf{L}_q^{T_d})^{-1} \mathcal{U}_S \mathbf{L}_q^{C_{3v}} \mathbf{X}^{C_{3v}} \equiv \mathcal{U}_q \mathbf{X}^{C_{3v}} \quad (7.48)$$

où  $\mathbf{X}$  peut être par exemple les vecteurs  $\mathbf{q}$ ,  $\mathbf{a}$  ou  $\mathbf{a}^\dagger$ . L'indice  $q$  signifie que l'on travaille en coordonnées sans dimension, soit  $[\mathbf{S}^{(\Gamma)}]_{\text{rect}} = \mathbf{L}_q \mathbf{q}^{(\Gamma)}$ . Appliquée à la molécule de méthane, la matrice  $\mathcal{U}_q$  de transformation des coordonnées  $T_d \rightarrow C_{3v}$  devient :

$$\mathcal{U}_q = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & -\frac{2}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 \end{pmatrix} \quad (7.49)$$

En utilisant les équations (7.44), (7.45) et (7.49), l'Hamiltonien et le moment dipolaire  $T_d$  en coordonnées normales peuvent être exprimés dans le groupe  $C_{3v}$ . Le passage en  $C_s$  est direct en tenant compte de la réduction groupe-sous-groupe  $(A_1, E_a) \rightarrow (A', A')$  et  $(A_2, E_b) \rightarrow (A'', A'')$ .

#### 7.4.2 Formalisme tensoriel pour les modèles effectifs dans le groupe $T_d$

Une fois les modèles effectifs  $H^{eff}$  et  $\widetilde{M}$  construits à un ordre donné, le calcul des transitions rovibrationnelles et des intensités associées n'est plus un problème difficile à résoudre et coûteux en temps de calcul : la solution au problème aux valeurs propres devient alors beaucoup plus simple et rapide à évaluer que pour les méthodes variationnelles. En théorie l'utilisation directe de l'Hamiltonien et du moment dipolaire effectif sous la forme

$$H_n^{(k)} = \sum t_{\mathbf{ubr}} V_{\mathbf{ub}}^\varepsilon \mathcal{R}_{\mathbf{r}}^{\varepsilon, \Gamma} \quad \text{et} \quad \widetilde{M}_n^{(k)} = \sum \kappa m_{\mathbf{u}'\mathbf{b}'\mathbf{r}'} V_{\mathbf{u}'\mathbf{b}'}^\varepsilon \kappa \mathfrak{R}_{\mathbf{r}'}^\varepsilon \quad (7.50)$$

est tout à fait possible<sup>236</sup>. Cependant, une prise en compte explicite des propriétés de symétrie dans  $H^{eff}$  et  $\widetilde{M}$  est d'une importance cruciale, et en particulier pour les toupies sphériques comme la molécule de méthane : réduction de la dimension des matrices par diagonalisation en blocs d'irreps, prise en compte des règles de sélection, attribution des transitions et comparaison directe avec les bases de données existantes. Une autre raison

importante est la compatibilité avec les logiciels traditionnellement employés pour les analyses de spectres. Dans le cas des toupies symétriques et sphériques, comme le méthane, le formalisme *ITO* (*Irreducible Tensor Operators*) a été utilisé pendant des nombreuses années à cet effet, mais uniquement pour des modèles effectifs purement empiriques. Ce n'est que très récemment que notre équipe a étendu cette approche à l'Hamiltonien nucléaire initial des toupies symétriques et sphériques<sup>148,149</sup>

### 7.4.3 Opérateurs moments de transition transformés dans le formalisme ITO

Afin d'obtenir des modèles effectifs comparables aux analyses antérieures, nous convertissons donc les opérateurs Hamiltonien  $H^{eff}$  et moment dipolaire  $\widetilde{M}$  effectifs, calculés à partir des surfaces *ab initio*, dans la représentation ITO :

$$C_s H^{eff}(a^\dagger, a, J_\alpha) \longrightarrow T_d H^{eff} = \sum_{\{i\}} h_{\{i\}} \left( R^{\Omega(K, n\Gamma_r)} \otimes V^{(\Gamma_v)} \right)^{(A_1)} \quad (7.51)$$

$$C_s \widetilde{M}(a^\dagger, a, \varphi_\beta, J_\alpha) \longrightarrow T_d \widetilde{M} = \sum_{\{i\}} \mu_{\{i\}} \left( C^{(F_1)} \otimes \left( R^{\Omega(K, n\Gamma_r)} \otimes V^{(\Gamma_v)} \right)^{(F_2)} \right)^{(A_2)} \quad (7.52)$$

$${}^\kappa \mathfrak{R}_{n,m,2l}^\varepsilon \longrightarrow T_d \mathbb{R} = \sum_{\{i\}} r_{\{i\}} \left( C^{(1g, F_1)} \otimes R^{\Omega(K, n\Gamma_r)} \right)_\sigma^{(\Gamma)} \quad (7.53)$$

où  $V^{(\Gamma_v)}$  et  $R^{\Omega(K, n\Gamma_r)}$  sont les tenseurs vibrationnels et rotationnels, respectivement, et  $C^{(1g, F_1)} \equiv \varphi_{Z\theta}$  les tenseurs des cosinus directeurs. Pour les molécules de type  $XY_4$ , le code TENSOR développé par notre équipe permet une conversion de l'Hamiltonien et du moment dipolaire jusqu'à l'ordre dix<sup>148</sup>, ce qui s'avère suffisant pour nos applications. Les paramètres  $h_{\{i\}}$ ,  $\mu_{\{i\}}$ ,  $r_{\{i\}}$  peuvent alors être évalués numériquement ou analytiquement. Dans ce travail, nous avons utilisé le schéma de couplage des puissances symétrisées des opérateurs vibrationnels comme définis par Nikitin *et al.*<sup>282</sup>. Avec cette définition, nos modèles effectifs dérivés des surfaces *ab initio* par transformations de contact sont complètement compatibles avec le code de calcul MIRS<sup>283</sup> pour l'analyse des spectres (qui a récemment été étendu aux calculs variationnels également). Les calculs des niveaux d'énergie, des positions et des intensités de raies du méthane à partir de nos modèles en polyades par TC présentés dans ce travail ont été effectués avec la dernière version du code MIRS.

### 7.4.4 Comparaison des paramètres *ab initio* et empiriques

Avant de présenter brièvement la procédure pour le calcul des intensités dans MIRS, il est intéressant de s'attarder sur les paramètres non empiriques du moment dipolaire effectif du méthane, obtenus par transformations de contact à partir de surfaces *ab initio*. Dans l'ensemble du travail présenté ici, nous avons utilisé les nouvelles surfaces NRT (Nikitin,

TABLE 7.1 – Exemple de comparaison entre les paramètres effectifs du moment dipolaire du méthane à l’ordre quatre déterminés par la méthode des transformations de contact et ceux calculés à partir de l’ajustement des intensités *ab initio* obtenues par calcul variationnel.

Polyade	Tenseur Rot.	Vibration		Paramètres		
		<b>u</b>	<b>b</b>	TC directes	Ajusté varia. <sup>68</sup>	% d’écart
1	R 0(0,0A1)	0000	0001	5,8181E-002	5.8040E-002	0,24
1	R 1(1,0F1)	0000	0001	1,3719E-004	1.3930E-004	1,53
1	R 1(1,0F1)	0000	0100	1,4056E-004	1.4566E-004	3,62
1	R 2(0,0A1)	0000	0001	1,2099E-006	1.1534E-006	4,67
1	R 2(2,0E )	0000	0001	-1,5410E-007	-1.6120E-007	4,61
1	R 2(2,0F2)	0000	0001	-2,0961E-006	-2.0850E-006	0,53
1	R 2(2,0F2)	0000	0100	1,7436E-007	1.7490E-007	0,30
1	R 3(3,0F1)	0000	0001	-2,8560E-009	-2.8120E-009	1,54
1	R 3(1,0F1)	0000	0100	2,1532E-009	2.2350E-009	3,80
1	R 3(3,0F1)	0000	0100	3,4046E-009	3.7149E-009	9,11
2	R 0(0,0A1)	0000	0010	5.3745E-002	5.4905E-002	2.16
2	R 1(1,0F1)	0000	0010	-1.5768E-004	-1.5900E-004	0.84

Toutes les valeurs sont en  $\text{cm}^{-1}$

Rey, Tyuterev) d’énergie potentielle et de moment dipolaire du méthane, calculées au sein de notre équipe : SEP<sup>71</sup> CCSD(T)/cc-pCVQZ (avec corrections unidimensionnelles ACV5Z) et SMD<sup>108</sup> CCSD(T)/cc-pCVQZ. Ces surfaces ont été utilisées récemment pour le calcul des positions et des intensités de raies du méthane jusqu’à  $9300 \text{ cm}^{-1}$  et des applications à haute température (jusqu’à  $2000\text{K}$ ) par calcul variationnel avec TENSOR. Elles ont également été employées pour l’extension<sup>149,189,206</sup> aux isotopologues  $^{13}\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{D}$  et  $\text{CH}_2\text{D}_2$ . Dans l’ensemble de ces applications, ces deux surfaces *ab initio* ont donné de très bons résultats, et permis d’atteindre des précisions importantes pour des calculs variationnels. De plus, elles vont permettre de pouvoir attribuer de nombreuses bandes encore non analysées dans les bases de données, comme HITRAN<sup>57</sup> par exemple.

Avant l’implémentation des transformations de contact du moment dipolaire pour la molécule de méthane, une approche alternative pour la construction du moment dipolaire effectif avait été développée au sein de notre équipe. Cette dernière était basée sur le constat général suivant : bien qu’il ne soit pas réaliste d’atteindre une précision spectroscopique pour la détermination des niveaux d’énergie (avec une erreur typique de  $0.001 \text{ cm}^{-1}$ ), les approches variationnelles permettent de déterminer les intensités de raies de

façon très précise. Ainsi, pour de nombreuses bandes du méthane<sup>77,149</sup>, il est possible de prédire les intensités avec une précision d'environ 1 à 3%, ce qui est de l'ordre des incertitudes expérimentales, voire meilleures. Bien entendu, pour certaines raies, l'accord peut être moins bon, mais il n'est pas toujours clair si les raisons des désaccords en intensité sont d'origine expérimentale ou théorique. L'idée était donc de combiner la haute précision sur les niveaux d'énergie des TC de l'Hamiltonien<sup>68</sup> et les prédictions variationnelles pour les intensités.

Dans cette section, nous comparons les paramètres effectifs déterminés à partir des TC du dipôle initial issu de la SMD NRT et ceux calculés par ajustement sur les intensités *ab initio* obtenues par calcul variationnel à partir de cette même SMD (modèle combiné "CT-varia")<sup>68</sup>. Bien que les deux approches soient totalement différentes, elles devraient *a priori* aboutir à des paramètres effectifs comparables, puisque les calculs sont issus des mêmes surfaces *ab initio*. Quelques exemples de paramètres obtenus par le biais de ces deux approches sont rassemblés dans la Table 7.1, et les comparaisons avec quelques transitions de la diade et de la pentade issues de la base de données HITRAN sont présentées dans la Table 7.5.

Concernant les paramètres effectifs, les deux modèles aboutissent à des valeurs tout à fait comparables. Un point important est que les signes des divers paramètres sont identiques entre les deux approches, ce qui confirme la cohérence des deux modèles. De plus, après comparaisons des intensités de la Table 7.5., il apparaît que les deux modèles effectifs aboutissent non seulement à des intensités de raies très proches ( $\sim 1\%$ ), mais également que ces intensités sont déterminées de façon très précise, avec un écart moyen à HITRAN de l'ordre de 3% pour la diade et la pentade. L'ensemble de ces considérations permet donc d'une part de valider l'approche des transformations de contact développée dans ce manuscrit, et d'autre part de confirmer la validité et la convergence des calculs variationnels basés sur les deux surfaces NRT.

*Plusieurs travaux, notamment dans le groupe de Dijon, ont porté sur l'étude du dipôle effectif du méthane (citons entre autres Loëte<sup>209</sup>, Hilico<sup>284</sup>, etc.). Cependant, mis à part le paramètre effectif purement rotationnel pour l'état de base (voir section suivante), nous ne sommes pas en mesure de comparer nos autres paramètres à ceux présents dans ces travaux, car le schéma de couplage des opérateurs vibrationnels que nous avons utilisé n'est pas le même que celui considéré dans ces travaux. Une conversion analytique permettant le passage entre les modèles issus de MIRS (Tomsk) et STDS (Dijon) serait donc très utile afin de pouvoir effectuer des comparaisons. Nous prévoyons d'étudier ce problème prochainement.*

### 7.4.5 Calcul des intensités par l'approche effective avec le code MIRS

Comme nous l'avons rappelé en début de chapitre, les intensités de raies infrarouges  $S_{is}$  des transitions rovibrationnelles  $\nu_{is}$  à une température donnée  $T$  sont données, en unités HITRAN, par (5.1) :

$$S_{is} = \frac{8\pi^3 \cdot 10^{-36}}{3h\nu Q(T)} I_0 g_{C_i} \nu_{is} e^{-c_2 E_i/T} (1 - e^{-c_2 \nu_{is}/T}) \times \mathcal{T}_{is},$$

où  $c_2 = hc/k$ ,  $g_{C_i}$  et  $E_i$  sont les poids statistiques de spin nucléaire et l'énergie du niveau inférieur. Pour la molécule de méthane  $^{12}\text{CH}_4$ ,  $I_0 = 0.988247$  est l'abondance isotopique et  $g_{A_1} = g_{A_2} = 5$ ,  $g_E = 2$ ,  $g_{F_1} = g_{F_2} = 3$ . La fonction de partition  $Q(T)$  est prise à partir de la référence 77 (dans laquelle les fonctions de partitions ont été recalculées jusqu'à 2000K), soit à température ambiante  $Q(296\text{K}) = 590.49$ . La force de raie  $\mathcal{T}_{is}$  est le carré de la matrice des moments de transition

$$\mathcal{T}_{is} = \mathcal{T}_{C_i, C_s}^{J_i, J_s} = \sum_{\mathcal{M}_i, \mathcal{M}_s} |\langle \Phi_{\mathcal{M}_i, \sigma_i}^{(J_i, C_i)} | \widetilde{M}_f | \Phi_{\mathcal{M}_s, \sigma_s}^{(J_s, C_s)} \rangle|^2, \quad (7.54)$$

où la sommation est effectuée sur tous les sous-niveaux magnétiques  $\mathcal{M}_s$  et  $\mathcal{M}_i$  des états supérieur et inférieur, respectivement. Les fonctions rovibrationnelles  $\Phi$  sont obtenues après diagonalisation de l'Hamiltonien effectif dans la base de l'oscillateur harmonique et la base standard pour la rotation. Dans l'équation (7.54), on a vu que  $\widetilde{M}_f$  ( $f = X, Y, Z$ ) sont les composantes du moment dipolaire dans le repère fixe du laboratoire. Du fait de l'isotropie de l'espace à trois dimensions (en l'absence de champ externe), on peut se contenter de ne considérer que la composante  $\widetilde{M}_Z = T_d \widetilde{M}$ , exprimée sous la forme (7.52), de sorte que l'on a  $\mathcal{T}_{is} = 3\mathcal{T}_{is}^Z$ .

Les éléments matriciels (7.54) peuvent être calculés simplement en utilisant de théorème de Wigner-Eckart adapté au groupe  $T_d$ , faisant intervenir les symboles de recouplage  $6C$  et  $9C$ , les facteurs isoscalaires  $K$  pour la chaîne de groupe  $O(3) \supset T_d$  ainsi que les éléments matriciels réduits vibrationnels et rotationnels. Le calcul de ces éléments matriciels et des grandeurs qui viennent d'être évoquées est exposé de façon détaillée dans les références 282 et 285.

Une fois les paramètres des modèles effectifs pour l'Hamiltonien et le moment dipolaire (7.51) et (7.52) déterminés, le calcul des positions et intensités de raies n'est plus un problème difficile à résoudre : par exemple, le calcul des intensités jusque  $J = 20$  ne prend que quelques secondes, là où un calcul variationnel nécessiterait presque une journée (mais l'ensemble du spectre serait ainsi généré).

## 7.5 Prédictions non empiriques des intensités du méthane dans la région 0 - 3200 cm<sup>-1</sup>

Nous présentons dans cette section les résultats obtenus pour les intensités des premières polyades du méthane, calculées avec MIRS à partir du modèle effectif du dipôle, obtenu par TC, et de l'Hamiltonien effectif présenté dans la référence 68. En quelques mots, un modèle effectif pour l'Hamiltonien a été construit par application des TC à l'ordre 6. L'écart (RMS) observé entre les niveaux d'énergie calculés à partir des paramètres de ce modèle effectif et ceux obtenus à partir de paramètres empiriques est de l'ordre de 0.1 cm<sup>-1</sup> pour les niveaux de la diade et de la pentade jusque  $J = 30$ . Dans un second temps, nous fixons tous les paramètres de couplage aux valeurs des TC *ab initio* et ajustons seulement les paramètres diagonaux des blocs vibrationnels en utilisant les positions de raies expérimentales. Cela permet d'obtenir un modèle spectroscopique en polyades beaucoup plus robuste, avec moins de paramètres ajustables. Finalement, cette approche permet d'atteindre une précision quasi spectroscopique pour les positions de raies rovibrationnelles du méthane sur l'ensemble des bandes de la diade et de la pentade (environ 0.00015 cm<sup>-1</sup> pour la diade et 0.00058 cm<sup>-1</sup> pour la pentade). Précisons également que les deux surfaces NRT (SEP et SMD) présentées auparavant ont été utilisées pour l'ensemble des calculs (Hamiltonien et moment dipolaire).

### 7.5.1 Spectre rotationnel de l'état de base

Bien que ne possédant pas de moment dipolaire permanent, la molécule de méthane possède un spectre purement rotationnel, autorisé par les termes  $\widetilde{M}_{03}, \widetilde{M}_{05}...$  induits par la distorsion centrifuge. À l'heure actuelle, il existe encore une incertitude et un débat important concernant ce spectre purement rotationnel du méthane. Jusqu'en 2008, les données présentes dans la base HITRAN étaient issues des analyses de Hilico *et al.*<sup>284</sup>. De nouvelles mesures effectuées par Wishnow *et al.*<sup>286</sup> ont suggéré que les intensités des transitions purement rotationnelles étaient sous-estimées d'un facteur d'environ 15%, les auteurs proposant alors de corriger les valeurs dans HITRAN 2008<sup>257</sup>. Des mesures récentes à SOLEIL par Boudon *et al.*<sup>287</sup> sont venues contredire cette proposition, aboutissant à une diminution d'environ 12-13% dans HITRAN 2012<sup>57</sup>, revenant à des intensités légèrement supérieures à celles déterminées par Hilico *et al.*

D'un point de vue théorique deux études indépendantes tendent à valider chacune des versions de HITRAN. Ainsi, Cassam-Chenaï et Liévin<sup>151</sup> ont construit une surface de moment dipolaire, calculée au niveau MRCI/ACV5Z, et ajustée à l'ordre trois, surface qu'ils ont utilisée par la suite pour la construction d'un moment dipolaire effectif, à partir d'une formulation de la théorie des perturbations de type Rayleigh-Schrödinger. Bien que leurs paramètres ne soient pas directement comparables à ceux des autres études, les intensités de raies calculées à partir de ce dipôle effectif sont en bon accord avec les

mesures de Boudon *et al.*, avec un écart moyen d'environ 6%. D'autre part, les calculs variationnels avec le code TENSOR de Rey *et al.*<sup>149</sup>, basés sur les surfaces NRT, présentent un meilleur accord avec les intensités de HITRAN 2008.

En ce qui nous concerne, l'unique paramètre, noté  $\mu_0$ , contribuant aux transitions purement rotationnelles peut être comparé aux paramètres obtenus par Hilico *et al.* et Boudon *et al.*. Les valeurs pour ce paramètre dans les études disponibles dans la littérature sont présentées dans la Table 7.2.

TABLE 7.2 – Comparaison du paramètre  $\mu_0$  de l'état de base déterminé par transformations de contact et ceux présents dans la littérature.

Hilico <i>et al.</i> <sup>284</sup>	Boudon <sup>287</sup> <i>et al.</i>	TC <i>ab initio</i>
7.90 ( $\mu D$ )	7.976 ( $\mu D$ )	8.392 ( $\mu D$ )

Il apparaît que notre paramètre  $\mu_0$  est supérieur d'environ 6.2% au paramètre initialement déterminé par Hilico *et al.*, ce qui correspond à une différence d'intensité d'environ 13% (puisque les forces de raie sont proportionnelles au carré du moment dipolaire). *A priori*, les intensités calculées à partir de notre moment dipolaire effectif seront donc plus

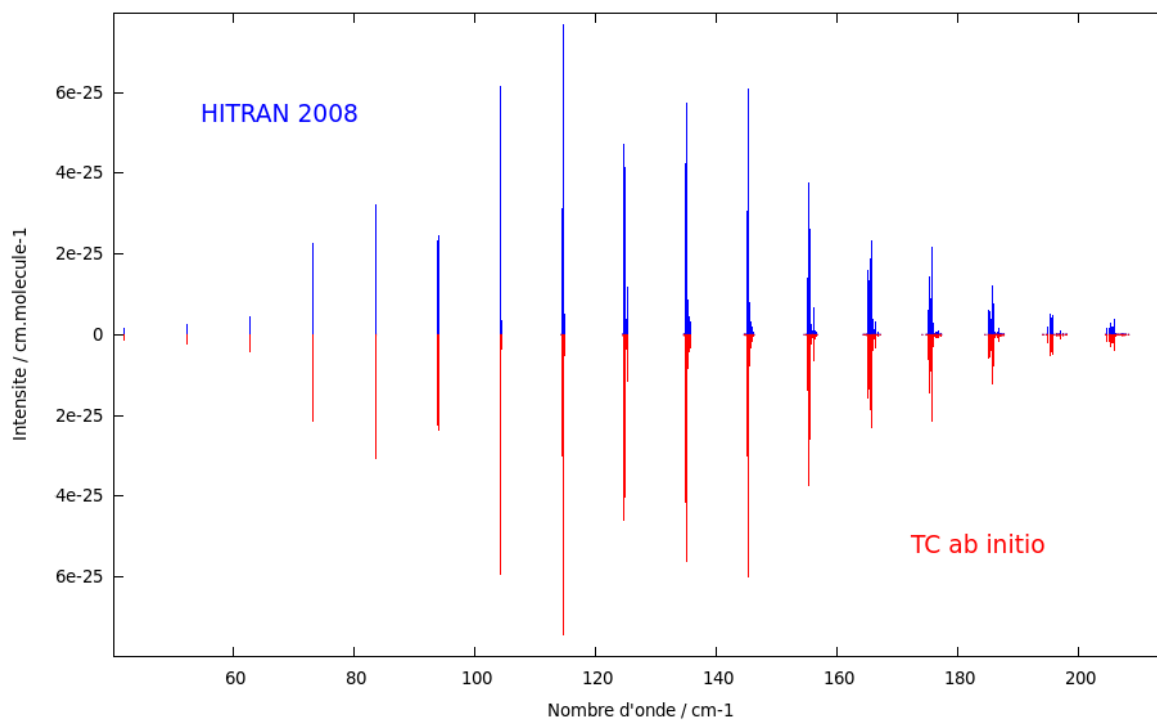


FIGURE 7.2 – Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact (rouge) et les transitions présentes dans HITRAN 2008 (bleu) pour l'état de base du méthane.



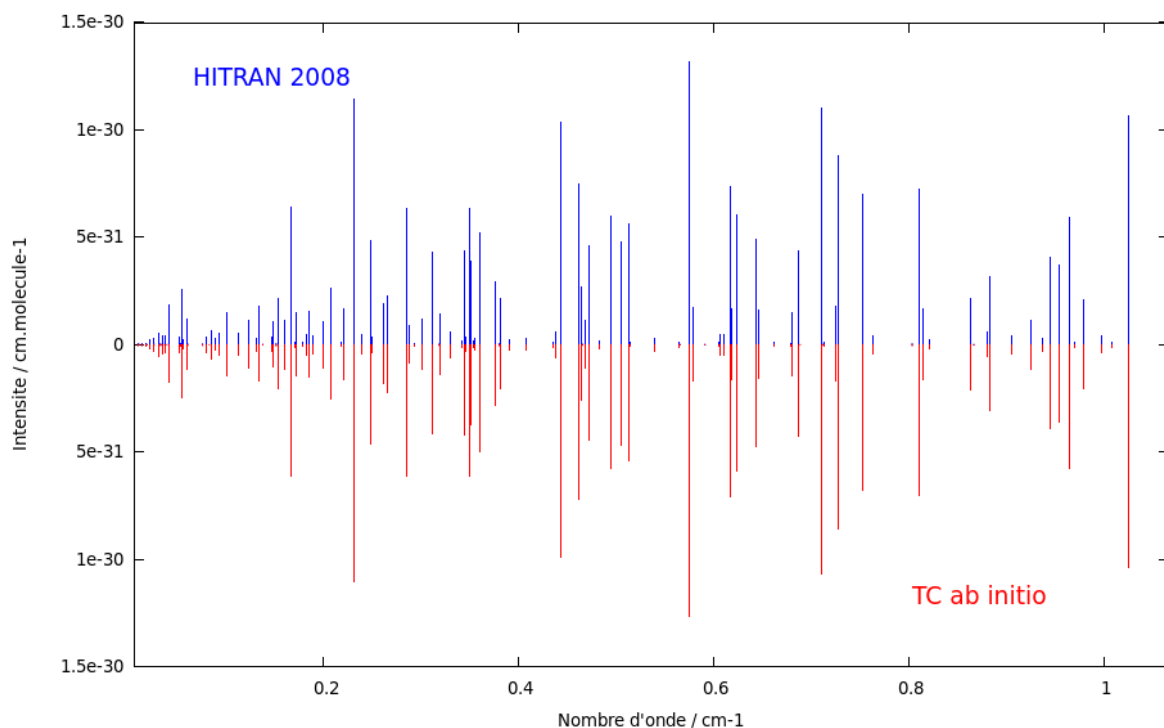


FIGURE 7.3 – Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact (rouge) et les transitions présentes dans HITRAN 2008 (bleu) entre 0 et 1  $\text{cm}^{-1}$  pour l'état de base du méthane.

proches des intensités mesurées par Wishnow *et al.* et présentes dans HITRAN 2008. La Figure 7.2 présente la comparaison entre les intensités issues de HITRAN 2008 et celles calculées avec notre dipôle effectif. L'accord est de l'ordre de 2% (voir Table 7.3 présentant les intensités intégrées  $\sum S_{is}$  calculées à partir des données variationnelles, TC et HITRAN 2008), soit du même ordre que les calculs variationnels effectués avec la même surface de moment dipolaire. Nous ne suggérons pas ici que les données présentes dans HITRAN 2008 sont à préférer aux données de HITRAN 2012, mais constatons uniquement que les surfaces NRT aboutissent à des résultats en meilleur accord avec cette première base de données, ce qui n'est pas en soit une preuve suffisante de validité. Dans l'état actuel des choses, la question du moment dipolaire effectif du méthane pour l'état de base est toujours débattue, et ne pourra être résolue sans de nouvelles données expérimentales ou théoriques, ce qu'ont conclu récemment Brown *et al.*<sup>258</sup>.

TABLE 7.3 – Intensités intégrées pour le spectre rotationnel de l'état de base calculées à partir des intensités *ab initio* TC et variationnelles, et les intensités HITRAN 2008 jusqu'à  $J = 20$  (cutoff à  $10^{-28}$   $\text{cm.molecule}^{-1}$ ). Toutes les intensités sont en  $\text{cm.molecule}^{-1}$ .

HITRAN	Variationnel <sup>149</sup>	TC	TC-HITRAN	TC-Varia
2.23E-23	2.16E-23	2.18E-23	-2.29%	0.92%

## 7.5.2 Diade et Pentade

Les résultats des calculs d'intensités pour les deux premières polyades du méthane (diade et pentade) sont présentés dans cette section. Pour les deux polyades le moment dipolaire a été transformé à l'ordre 4 des TC, afin de permettre une bonne convergence des intensités des bandes interdites, ce qui représente la détermination de 23 et 56 paramètres dans la formalisme ITO, respectivement. Nous comparons dans la Table 7.5 quelques intensités calculées à partir des paramètres de ce modèle effectifs et ceux déterminés par le modèle effectif combiné<sup>68</sup> "TC-varia" (positions TC, intensités ajustées sur le calcul variationnel), et les données présentes dans HITRAN 2008. D'une manière générale, les deux modèles effectifs pour la diade et la pentade donnent des résultats tout à fait comparables aux calculs variationnels (écart moyen inférieur à 1%), et sont en très bon accord avec les intensités de HITRAN 2008 (écart moyen avec les intensités TC d'environ 3% sur l'ensemble des deux polyades). Nous présentons également ces résultats et les comparaisons avec HITRAN 2008 sur plusieurs figures. Les Figures 7.4 et 7.5 représentent le spectre calculé à partir des transformations de contact et les transitions présentes dans HITRAN 2008 jusqu'à  $J = 20$  pour la diade, avec un agrandissement aux régions  $1220\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$  et  $1530\text{-}1670\text{ cm}^{-1}$  dans la Figure 7.5. Les Figures 7.6, 7.7, 7.8, 7.9, 7.10 et 7.11 représentent

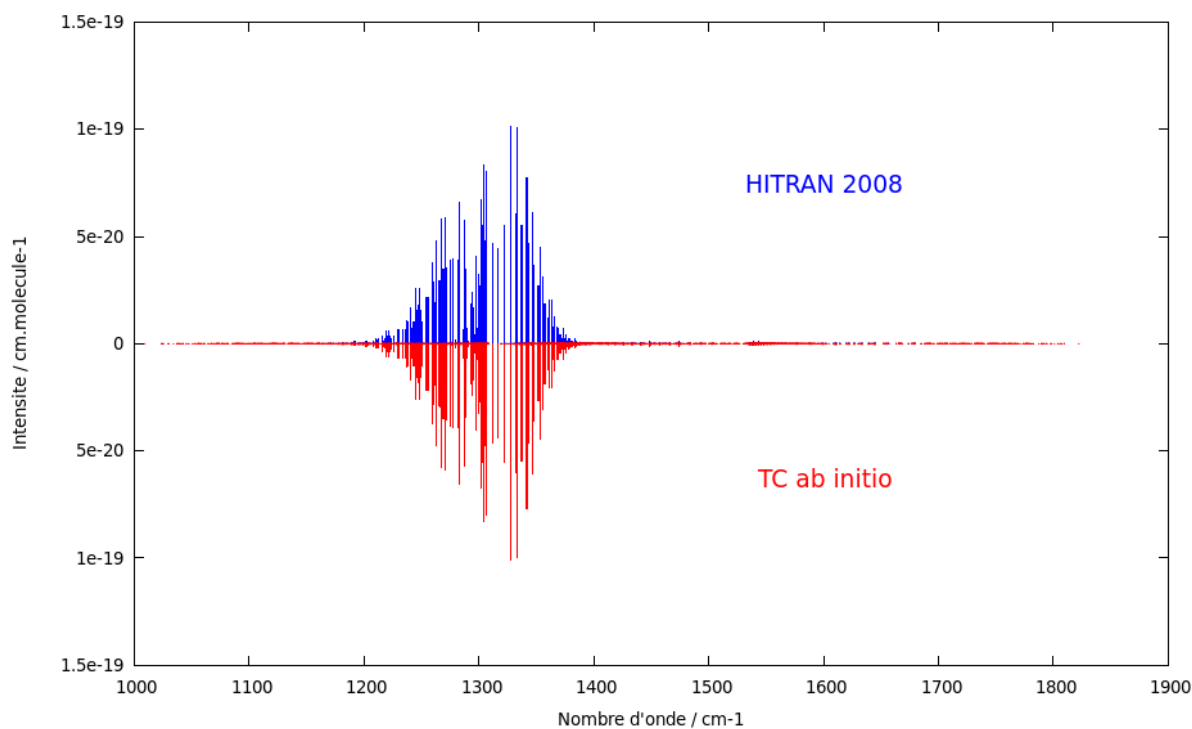


FIGURE 7.4 – Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact (rouge) et les transitions présentes dans HITRAN 2008 (bleu) pour la diade du méthane.

TABLE 7.4 – Intensités intégrées  $\sum S_{is}$  de la diade et de la pentade calculées à partir des intensités *ab initio* TC et variationnelles, et des intensités HITRAN 2008 jusqu'à  $J = 20$  (cutoff à  $10^{-28}$   $\text{cm.molecule}^{-1}$ ). Toutes les intensités sont en  $\text{cm.molecule}^{-1}$ .

Bande	HITRAN	Variationnel <sup>149</sup>	TC	TC-HITRAN	TC-Varia
Diade	5.241E-18	5.419E-18	5.386E-18	2.69%	-0.60%
$\nu_4$	5.187E-18	5.365E-18	5.334E-18	2.76%	-0.59%
$\nu_2$	5.365E-20	5.503E-20	5.274E-20	-1.70%	-4.36%
Pentade	1.123E-17	1.154E-17	1.149E-17	2.59%	-0.35%
$\nu_3$	1.077E-17	1.108E-17	1.104E-17	2.37%	-0.36%
$\nu_1$	1.935E-21	2.323E-21	2.124E-21	9.90%	-8.62%
$2\nu_2$	3.154E-20	3.319E-20	3.231E-20	2.38%	-2.74%
$2\nu_4$	5.511E-20	5.856E-20	5.750E-20	4.16%	-1.84%
$\nu_2 + \nu_4$	3.727E-19	3.653E-19	3.675E-19	1.42%	-0.60%

le spectre calculé à partir des transformations de contact et les transitions présentes dans HITRAN 2008 jusqu'à  $J = 20$  pour la pentade, avec une comparaison faisant apparaître chaque bande individuellement : les bandes  $\nu_3$  (7.7),  $\nu_1$  (7.8),  $2\nu_2$  (7.9),  $2\nu_4$  (7.10), et  $\nu_2 + \nu_4$  (7.11). On notera au passage les différentes échelles pour les intensités, données en  $\text{cm.molécule}^{-1}$ . Les intensités intégrées  $\sum S_{is}$  pour une polyade donnée, calculées à partir des TC, des calculs variationnels et des données HITRAN, sont rassemblées dans la Table 7.4 pour ces deux polyades. L'accord entre les valeurs calculées à partir des surfaces NRT est à nouveau très bon, ce qui permet à la fois de valider le moment dipolaire effectif et la méthode des transformations de contact implémentée dans notre code, et la convergence des calculs variationnels. Le résultat à retenir est que deux méthodes indépendantes (TC et variationnelle) convergent vers un résultat presque identique en utilisant les mêmes surfaces potentielle et dipolaires.

TABLE 7.5 – Exemple de comparaisons entre nos prédictions *ab initio* pour  $^{12}\text{CH}_4$  obtenues par calcul variationnel<sup>149</sup> (Varia) et par transformations de contact (TC) et la base de données HITRAN 2008 pour quelques raies fortes de la diade et de la pentade.

TC			Varia-TC			HITRAN-TC			TC			Varia-TC			HITRAN-TC								
$\tilde{\nu}$	$I$	inférieur	supérieur	$\Delta\tilde{\nu}$	$\Delta I$	$\tilde{\nu}$	$I$	inférieur	supérieur	$\Delta\tilde{\nu}$	$\Delta I$	$\tilde{\nu}$	$I$	inférieur	supérieur	$\Delta\tilde{\nu}$	$\Delta I$						
0000-0001																							
1327.0744	1.01E-19	3	A2	1	4	A1	1	0.0212	-0.2	3.8	-0.0004	1418.8478	1.24E-22	13	E	2	12	E	11	-0.0162	0.2	0.0001	-0.8
1332.7213	1.00E-19	4	A1	1	5	A2	1	0.0241	0.0	3.4	-0.0004	1601.7669	1.23E-22	5	F1	1	6	F2	8	-0.0061	0.4	0.0000	-2.5
1303.7123	8.29E-20	4	A1	1	4	A2	1	0.0097	0.0	3.6	-0.0003	1534.9020	1.21E-22	6	A1	1	6	A2	2	0.0144	0.5	0.0001	-1.7
1306.1401	7.99E-20	3	A2	1	3	A1	1	0.0073	0.0	3.6	-0.0003	1482.5227	1.21E-22	5	F2	1	4	F1	5	0.0032	0.6	0.0001	-2.5
1306.2694	6.92E-20	6	A1	1	6	A2	1	0.0131	0.0	3.3	0.0000	1412.1877	1.20E-22	14	F2	4	13	F1	17	-0.0197	-0.1	-0.0001	0.0
1302.0444	6.71E-20	6	A2	1	6	A1	1	0.0141	0.0	3.5	-0.0001	1556.8641	1.19E-22	13	F1	1	13	F2	15	-0.0260	0.2	0.0000	-1.7
1298.1244	1.21E-21	14	F1	2	14	F2	6	0.0471	0.3	1.7	-0.0001	1425.6986	1.17E-22	12	F2	1	11	F1	13	-0.0196	0.5	0.0000	-1.7
1290.7407	1.17E-21	14	F1	1	14	F2	5	0.0466	0.0	2.6	0.0000	1405.8656	1.17E-22	15	A2	2	14	A1	7	-0.0239	-0.6	0.0000	0.0
1279.6678	1.16E-21	14	F2	1	14	F1	4	0.0483	0.1	2.6	0.0004	1412.1527	1.14E-22	14	F1	3	13	F2	17	-0.0196	-0.4	-0.0001	-0.8
1216.6298	1.14E-21	14	F2	2	13	F1	9	-0.0813	-0.1	2.7	-0.0001	1556.8238	1.11E-22	13	A1	1	13	A2	6	-0.0262	0.2	0.0001	-0.9
1216.3290	1.13E-21	14	F1	1	13	F2	10	-0.0806	0.5	1.8	0.0000	1405.7954	1.10E-22	15	A1	1	14	A2	6	-0.0235	0.2	0.0000	0.9
1210.7839	1.09E-21	14	F1	2	13	F2	9	-0.0730	0.1	2.8	-0.0002	1655.5082	1.09E-22	10	F2	3	11	F1	11	0.0192	1.1	0.0000	0.9
0000-0101																							
3067.3002	2.16E-19	4	A1	1	5	A2	7	-0.0076	0.2	-1.9	-0.0001	2828.0923	5.00E-21	4	A1	1	4	A2	3	0.0075	-0.1	0.0003	4.0
3057.6873	2.15E-19	3	A2	1	4	A1	7	-0.0065	0.3	-1.9	0.0000	2919.1311	4.97E-21	4	A1	1	5	A2	6	-0.0311	0.3	0.0006	2.7
3085.8323	1.72E-19	6	A1	1	7	A2	10	-0.0043	0.6	-1.2	-0.0002	2900.1169	4.10E-21	3	A2	1	4	A1	5	-0.0228	0.1	0.0006	3.1
3018.5283	1.60E-19	3	A2	1	3	A1	4	-0.0007	0.2	-1.9	0.0005	2953.1956	3.87E-21	6	A2	1	7	A1	7	-0.0476	0.3	0.0002	2.3
3067.1642	1.30E-19	4	F2	1	5	F1	20	-0.0069	0.2	-1.5	-0.0001	2878.3620	3.29E-21	3	A2	1	4	A1	4	0.0070	0.0	0.0003	3.2
3067.2611	1.29E-19	4	F1	1	5	F2	18	-0.0073	0.5	-1.6	0.0004	2847.7186	3.24E-21	0	A1	1	1	A2	2	-0.0055	0.1	0.0006	3.9
3057.7606	1.29E-19	3	F1	1	4	F2	16	-0.0069	0.0	-2.4	-0.0001	2966.1087	3.13E-21	7	A2	1	8	A1	9	-0.0520	0.1	0.0007	1.9
3057.7264	1.29E-19	3	F2	1	4	F1	15	-0.0067	0.0	-2.4	0.0002	2945.9421	3.10E-21	6	A1	1	7	A2	7	-0.0368	0.4	0.0003	2.2
3076.5497	1.20E-19	5	F1	2	6	F2	23	-0.0068	0.5	-1.7	0.0000	2818.5658	3.08E-21	3	A2	1	3	A1	2	0.0161	-0.5	-0.0002	3.8
3076.7252	1.19E-19	5	F1	1	6	F2	24	-0.0077	0.7	-0.8	0.0000	2916.0033	2.60E-21	4	F2	1	5	F1	16	-0.0294	0.1	0.0005	2.6
3048.1531	1.15E-19	2	F2	1	3	F1	13	-0.0059	0.7	-0.9	0.0003	2918.7344	2.56E-21	4	F1	1	5	F2	15	-0.0297	0.7	0.0005	2.6
2958.0171	1.07E-19	6	A1	1	5	A2	8	0.0172	0.8	-1.0	0.0002	2989.0854	2.55E-21	8	A1	1	9	A2	10	-0.0667	0.6	-0.0003	1.9

 Les attributions pour les niveaux inférieur et supérieur sont données sous la forme  $J, \Gamma, n$ ; les positions  $\tilde{\nu}$  et les écarts  $\Delta\tilde{\nu}$  sont en  $\text{cm}^{-1}$ 

 Les intensités  $I$  sont en  $\text{cm.molecule}^{-1}$ ; les écarts en intensité  $\Delta I$  sont en %.

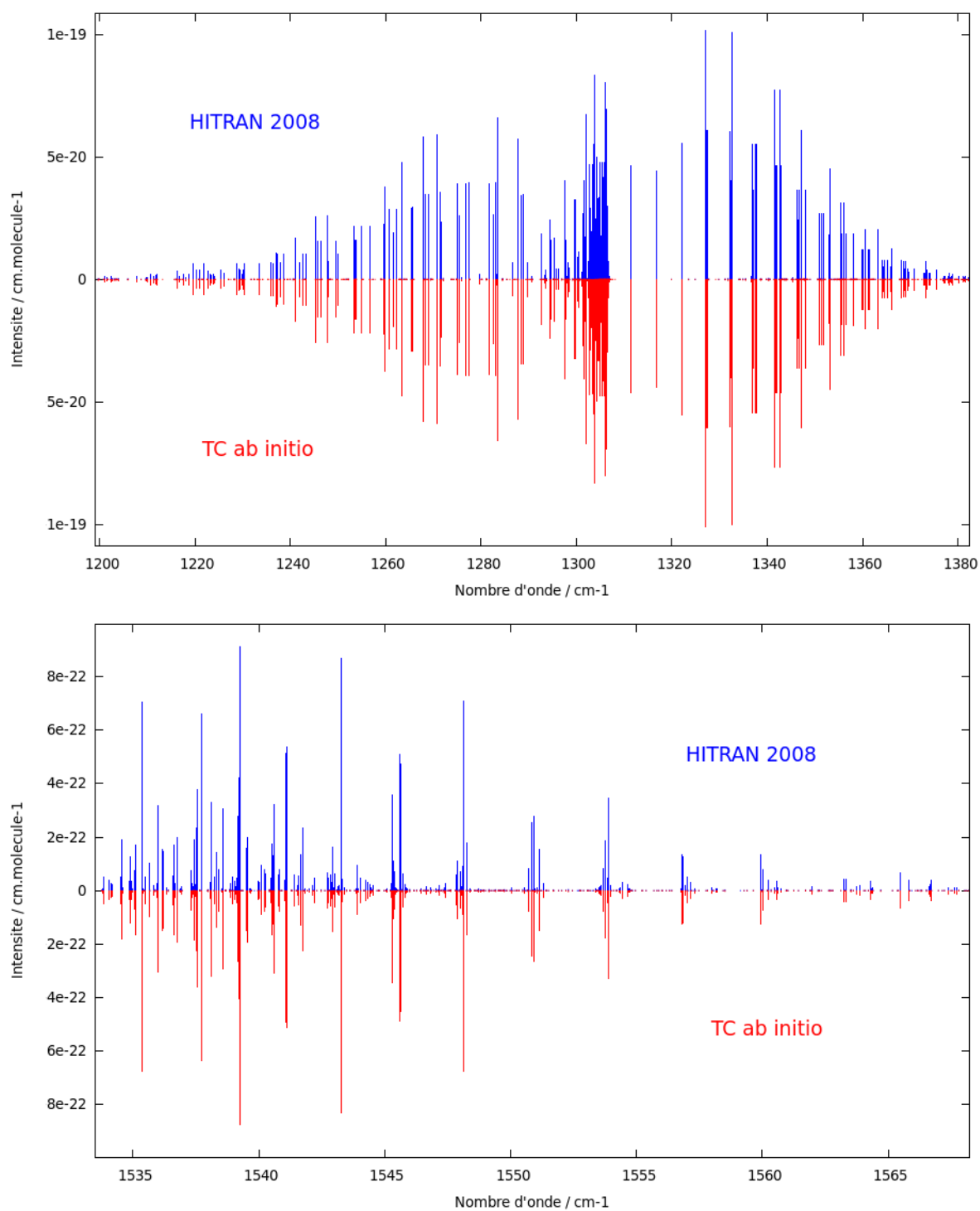


FIGURE 7.5 – Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact (rouge) et les transitions présentes dans HITRAN 2008 (bleu) pour la diade du méthane dans les régions 1220-1380  $\text{cm}^{-1}$  (haut) et 1530-1670  $\text{cm}^{-1}$  (bas).

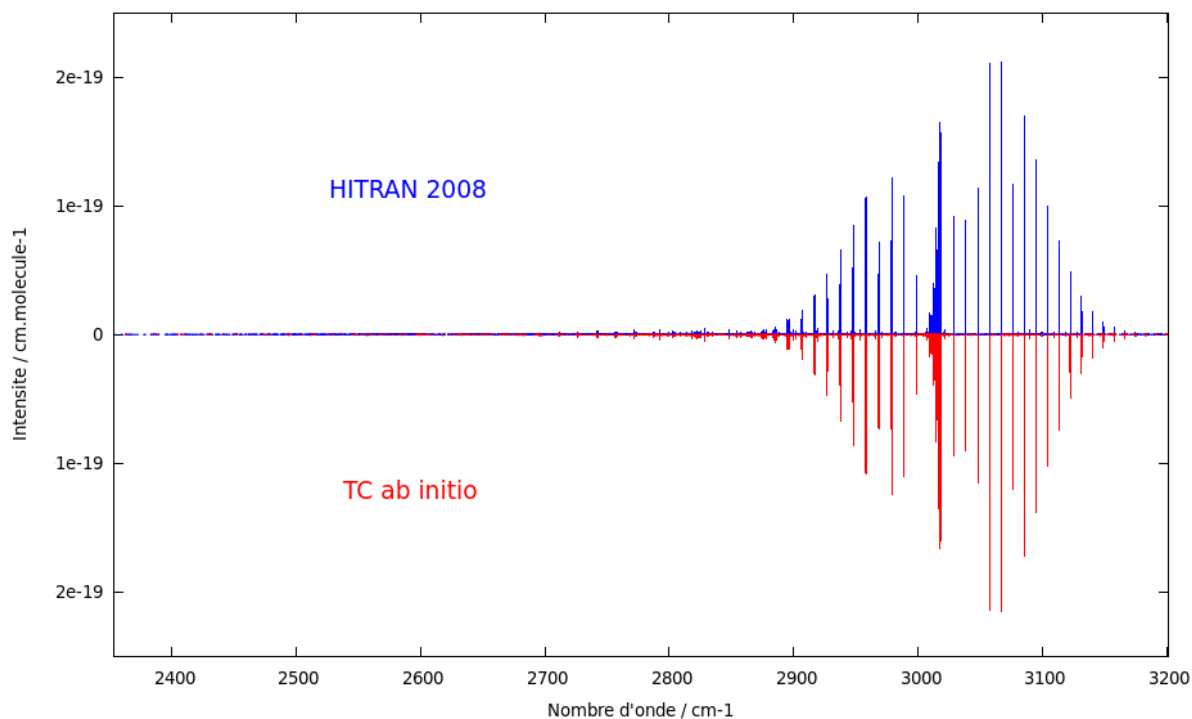


FIGURE 7.6 – Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact (rouge) et les transitions présentes dans HITRAN 2008 (bleu) pour la pentade du méthane.

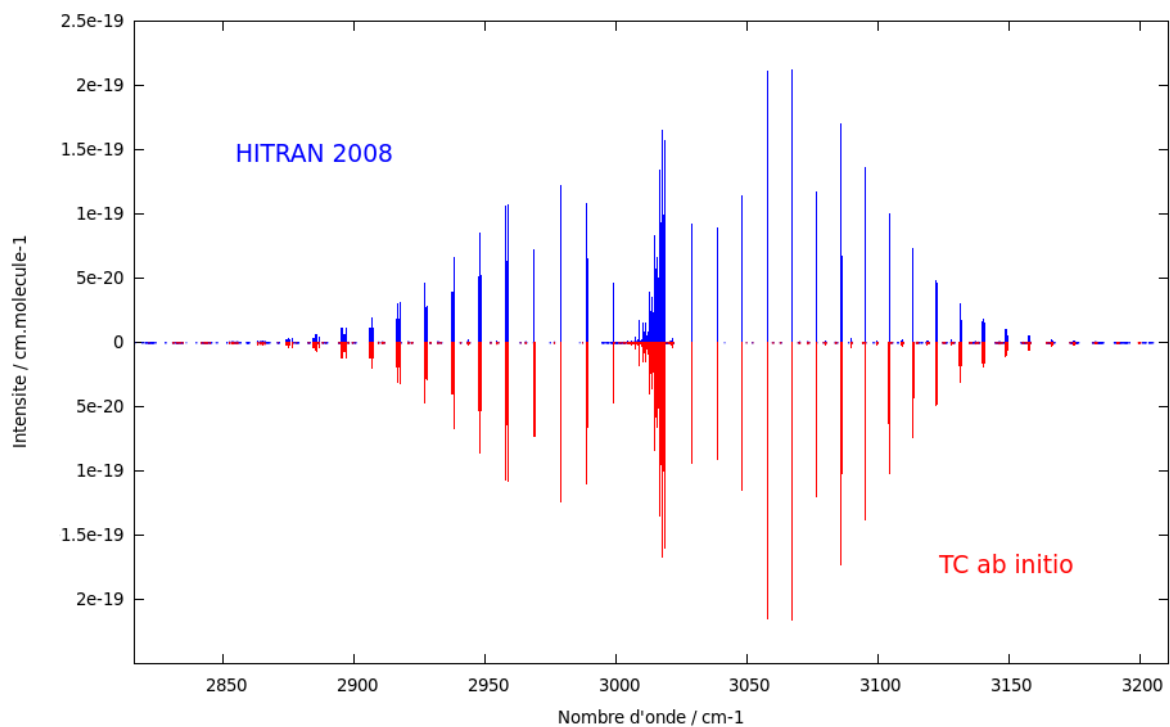


FIGURE 7.7 – Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact (rouge) et les transitions présentes dans HITRAN 2008 (bleu) pour la bande fondamentale  $\nu_3$  du méthane.

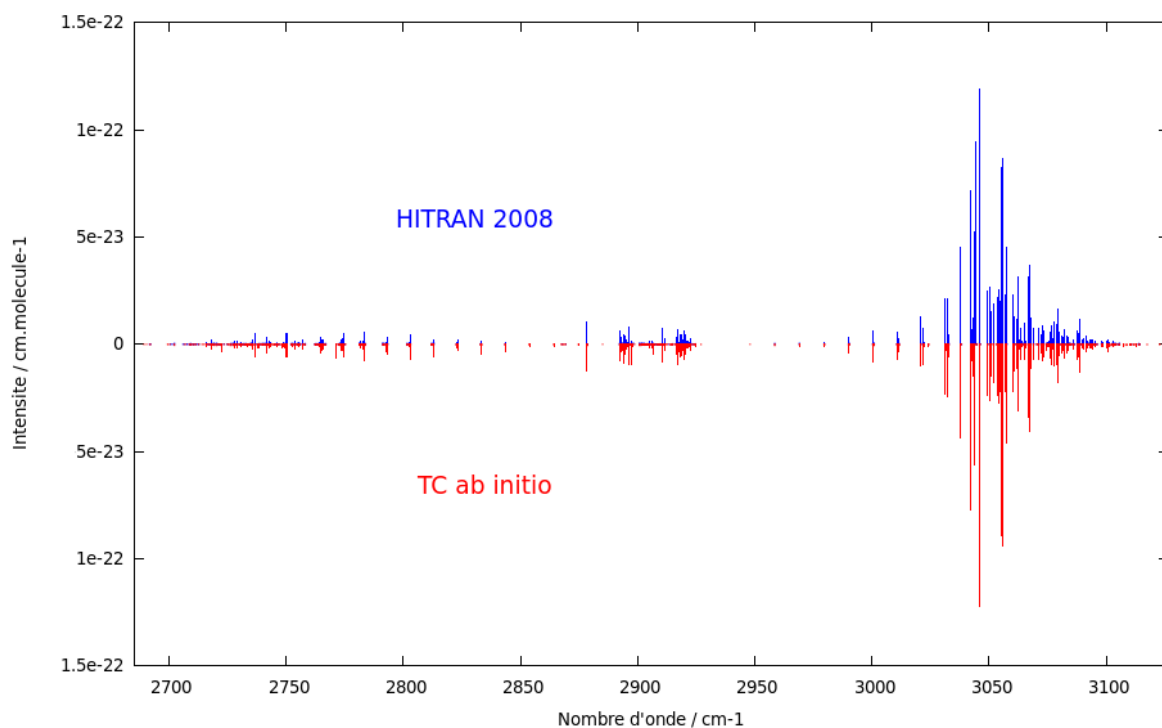


FIGURE 7.8 – Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact (rouge) et les transitions présentes dans HITRAN 2008 (bleu) pour la bande fondamentale inactive en IR  $\nu_1$  du méthane.

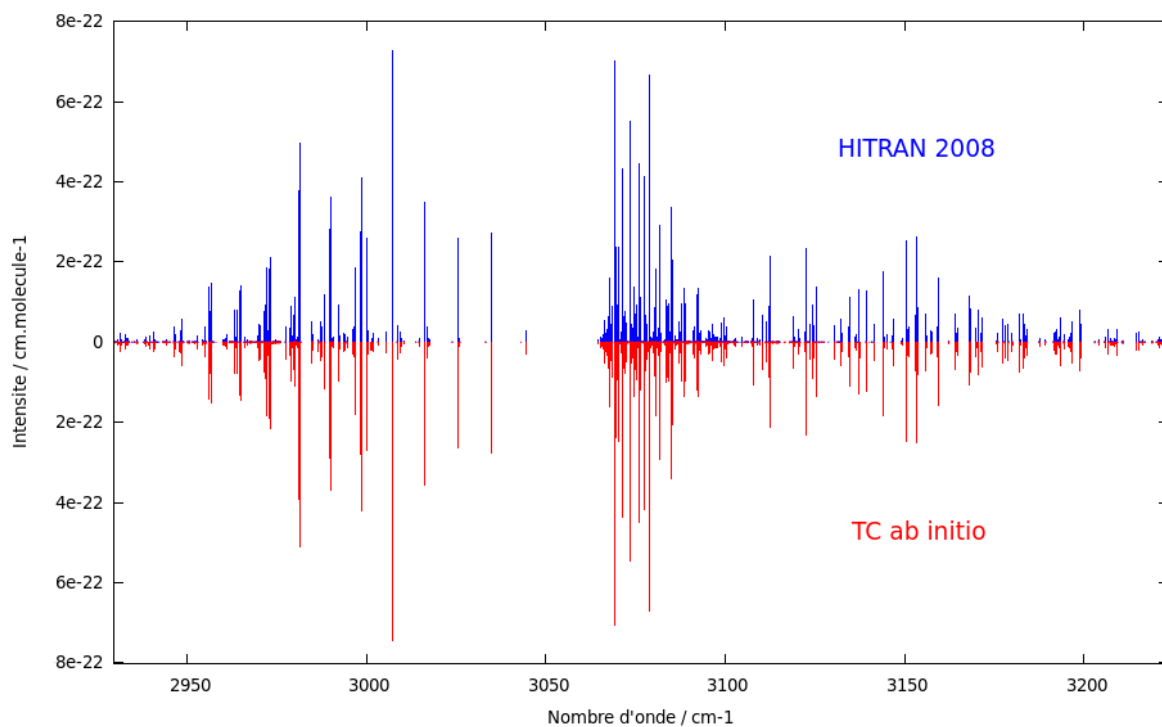


FIGURE 7.9 – Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact (rouge) et les transitions présentes dans HITRAN 2008 (bleu) pour la bande harmonique  $2\nu_2$  du méthane.

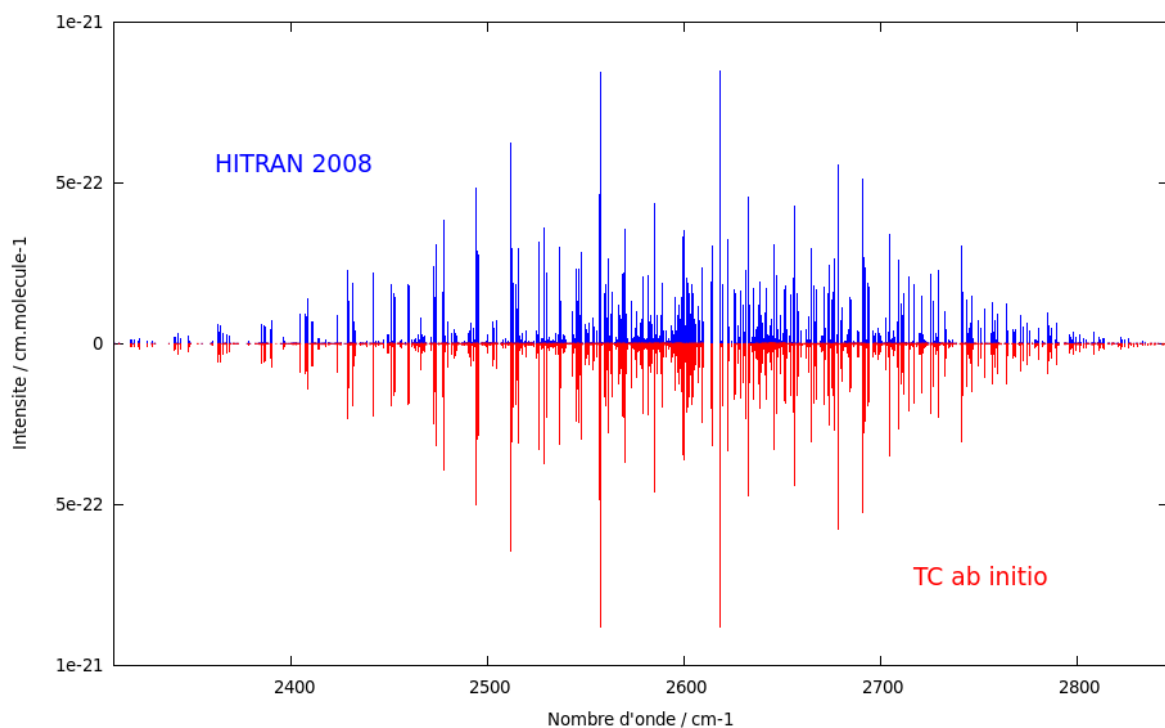


FIGURE 7.10 – Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact (rouge) et les transitions présentes dans HITRAN 2008 (bleu) pour la bande harmonique  $2\nu_4$  du méthane.

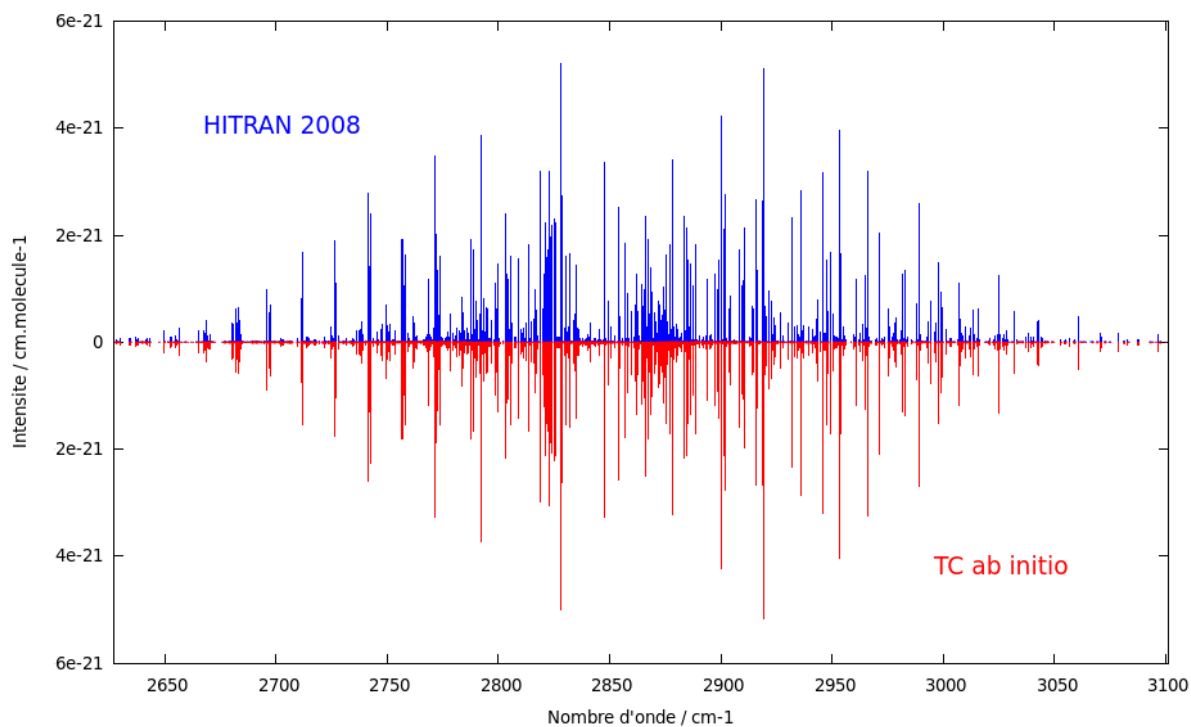


FIGURE 7.11 – Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact (rouge) et les transitions présentes dans HITRAN 2008 (bleu) pour la bande de combinaison  $\nu_2 + \nu_4$  du méthane.



### 7.5.3 Bandes chaudes : Diade - Diade

La dernière bande que nous avons étudiée dans ces travaux est le système des bandes chaudes  $P_1 - P_1$  (diade - diade). À température ambiante, les intensités les plus fortes de ces bandes sont très faibles par rapport aux raies fortes des deux premières polyades (diade et pentade), mais deviennent prépondérantes dans la région millimétrique avec l'augmentation de la température, raison pour laquelle une détermination très précise des paramètres effectifs de cette bande est nécessaire. Pour cela, nous avons calculé le moment dipolaire effectif à l'ordre 3 des TC, ce qui représente la détermination de 31 paramètres dans le formalisme ITO. Les intensités intégrées  $\sum S_{is}$  pour cette bande, calculées à partir des TC, des calculs variationnels et des données HITRAN, sont rassemblées dans la Table 7.6. D'une manière générale, le modèle effectif donne des résultats tout à fait comparables aux prédictions variationnelles (écart moyen d'environ 1%), et sont en très bon accord avec les intensités de HITRAN 2008 (écart moyen avec les intensités TC d'environ 3% sur l'ensemble des bandes), comme on peut le voir sur la Figure 7.12 comparant les intensités HITRAN 2008 et TC pour la bande  $\nu_4 - \nu_4$ .

Cependant, un écart notable pour les bandes les moins intenses  $\nu_2 - \nu_2$  et surtout  $\nu_2 - \nu_4$  est observé entre les intensités TC et des données HITRAN, alors que les prédictions variationnelles sont en bon accord avec celles du modèle effectif. Ainsi, nous présentons sur la Figure 7.13 une comparaison entre les intensités calculées à partir du moment dipolaire effectif issu des TC et les données présentes dans HITRAN 2008. La Figure 7.14

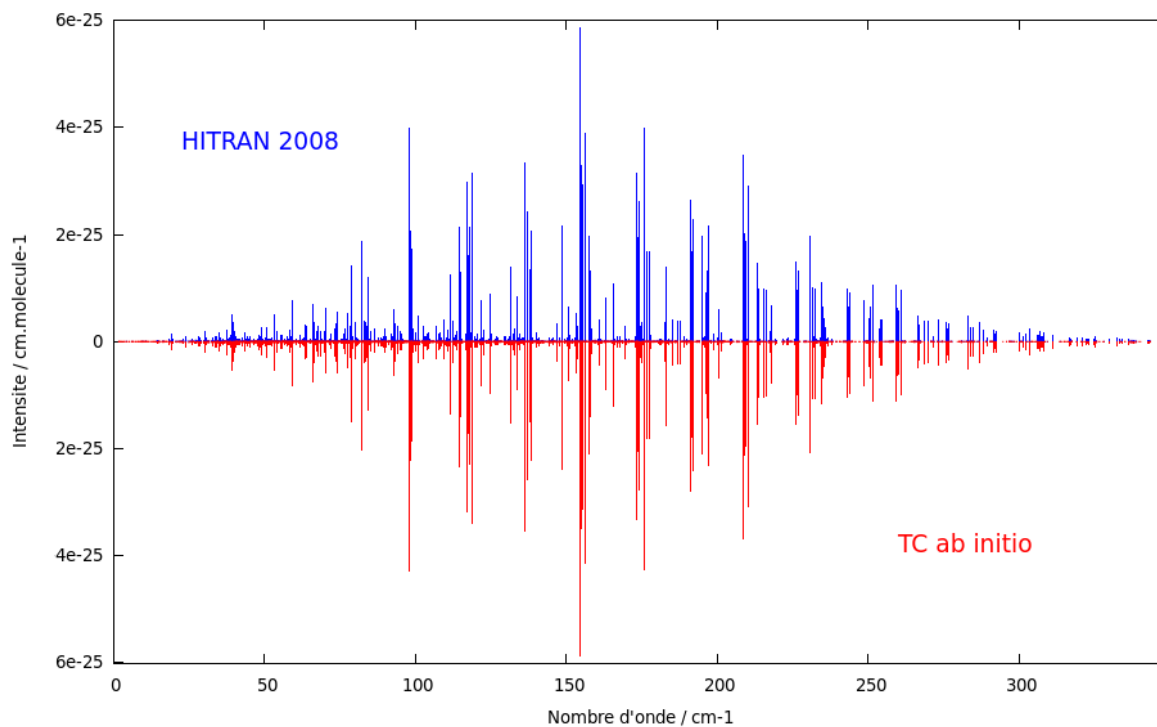


FIGURE 7.12 – Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact (rouge) et les transitions présentes dans HITRAN 2008 (bleu) pour la bande de différence  $\nu_4 - \nu_4$  du méthane.

TABLE 7.6 – Intensités intégrées pour la bande de différence diade-diade calculées à partir des intensités TC, variationnelles et HITRAN 2008 jusqu'à  $J = 20$  (cutoff à  $10^{-28}$  cm.molecule $^{-1}$ ). Toutes les intensités sont en cm.molecule $^{-1}$ .

Bande	HITRAN	Variationnel <sup>149</sup>	TC	TC-HITRAN	TC-Varia
Total	2.973E-23	2.888E-23	2.867E-23	-3.57%	0.73%
$\nu_4 - \nu_4$	2.151E-23	2.501E-23	2.456E-23	12.42%	-1.83%
$\nu_2 - \nu_4$	8.230E-24	3.864E-24	4.098E-24	-100.83%	5.71%
$\nu_2 - \nu_2$	1.122E-26	0.982E-26	1.023E-26	-9.68%	4.01%

présente quant à elle une comparaison entre les intensités calculées variationnellement et les données présentes dans HITRAN 2008. Un écart conséquent entre les prédictions TC et données HITRAN est observé, alors que les calculs variationnels et TC paraissent en bon accord. Des études ou calculs complémentaires indépendants sont donc nécessaires dans cette région afin de déterminer si le modèle *ab initio* est en cause (problème de convergence des intensités variationnelles, ordre des TC insuffisant) ou s'il faut émettre des doutes sur la validité des données de HITRAN pour cette bande. On notera que l'ordre de grandeur des intensités étant faible, des erreurs dans le modèle *ab initio* ou les données de la base HITRAN sont possibles.

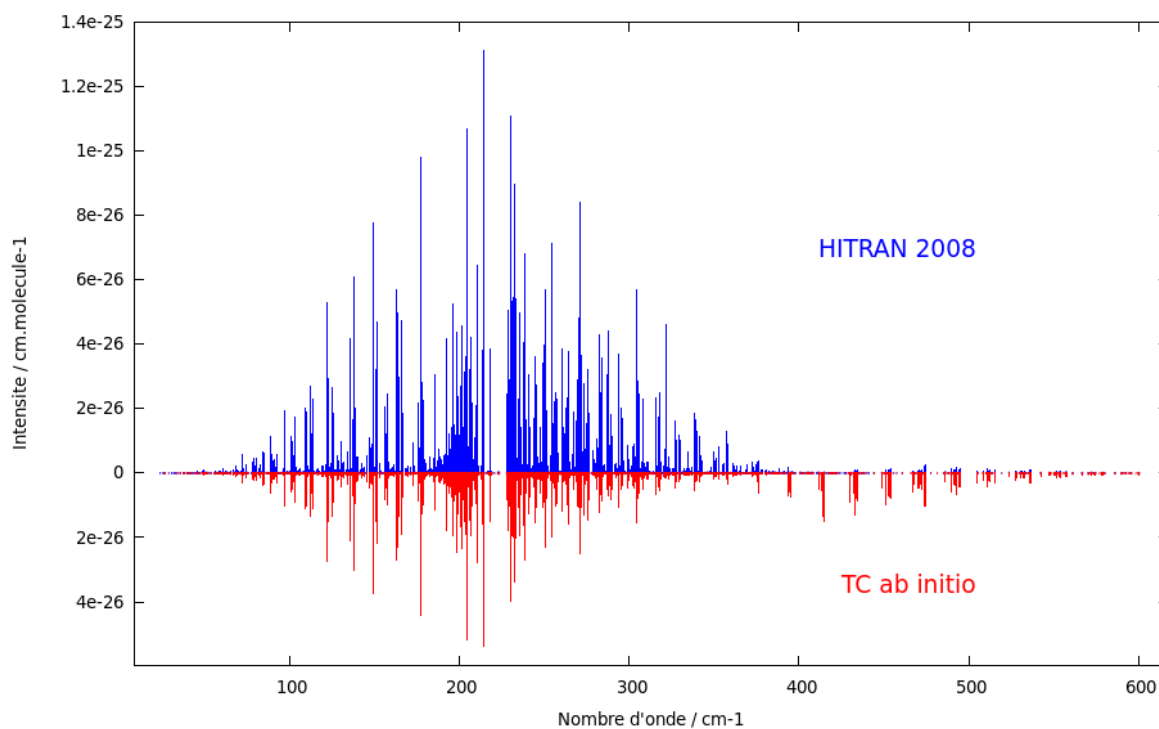


FIGURE 7.13 – Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact (rouge) et les transitions présentes dans HITRAN 2008 (bleu) pour la bande de différence  $\nu_2 - \nu_4$  du méthane.

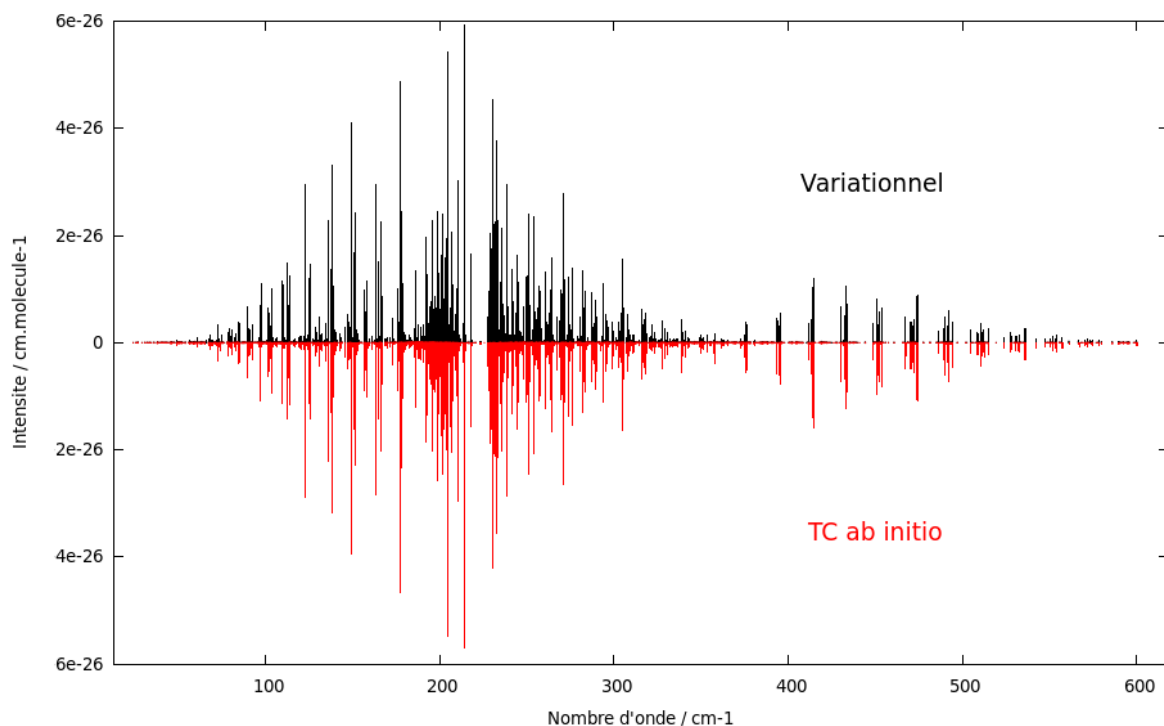


FIGURE 7.14 – Comparaison entre les prédictions théoriques à partir des modèles effectifs calculés par transformations de contact (rouge) et les transitions calculées avec les mêmes surfaces *ab initio* par NMVar (noir) pour la bande de différence  $\nu_2 - \nu_4$  du méthane.

Comme on l'a vu pour la molécule d'éthylène précédemment, les prédictions théoriques *ab initio* peuvent donc permettre de déceler des erreurs ou incohérences dans les bases de données ou analyses, et apporter une information supplémentaire permettant potentiellement de trancher lors d'une hésitation entre deux jeux de données. Les travaux présentés dans ce manuscrit ont permis la validation du code des transformations de contact du moment dipolaire et de la procédure de calcul des commutateurs rotationnels. Cela constitue la première étape vers un calcul des intensités de raies du méthane pour des polyades plus élevées (Octade, Tétradécade...). La principale limitation de notre code sera due au nombre de commutateurs à calculer pour déterminer les paramètres du dipôle effectif à un ordre suffisant pour décrire les bandes en questions, mais l'ensemble des critères de sélection des termes (présentés au chapitre précédent) permet d'optimiser ce type de calcul. À l'heure actuelle, nous avons calculé les paramètres du dipôle effectif jusqu'à l'ordre cinq des TC, ce qui a nécessité environ deux heures de calcul sur un seul processeur Xéon d'une station de travail. Cependant, comme le nombre de contributions intervenant dans le calcul des commutateurs augmente fortement avec l'ordre, on peut s'attendre à ce que les transformations aux ordres six et sept nécessitent plusieurs dizaines d'heures. Une solution envisageable pour accélérer cette étape serait de paralléliser le code des TC, puisque chaque commutateur peut être calculé de façon indépendante des autres.

Une autre voie d'extension de ce travail serait la prise en compte des isotopologues du méthane, et en particulier la molécule  $\text{CH}_3\text{D}$ , pour laquelle les effets isotopiques ont été étudiés récemment<sup>189</sup> avec les surfaces NRT. Enfin, une progression naturelle serait l'extension à la molécule d'éthylène et ses isotopologues, pour laquelle la convergence des calculs variationnels des niveaux rovibrationnels au-delà de  $3000\text{ cm}^{-1}$  est un problème très difficile s'il l'on veut considérer des nombres quantiques  $J$  élevés. Nous prévoyons ainsi d'utiliser nos nouvelles surfaces *ab initio*<sup>163,288</sup> pour l'étude de l'éthylène par transformations de contact dans les mois à venir.

## 7.6 Résumé du chapitre

### Les notions à retenir...

Nous avons présenté dans ce chapitre l'application de la méthode des transformations de contact à l'opérateur moment dipolaire pour le calcul des intensités à partir d'un modèle effectif non empirique.

- Pour la première fois, le calcul systématique des paramètres du dipôle effectif à partir de surfaces *ab initio* a été implémenté pour la molécule de méthane, ce qui permettrait de généraliser à tout type de molécule.
- Les constantes de structures de l'algèbre ont été calculées de manière exacte grâce à une nouvelle procédure automatisée.
- Les résultats pour les premières polyades du méthane sont en bon accord avec les données de la base HITRAN et les prédictions variationnelles.

### Les références en lien avec ce chapitre...

Voici une liste non exhaustive des principaux articles ou ouvrages auxquels ce chapitre fait référence.

A.V. NIKITIN, M. REY ET V.G. TYUTEREV *Rotational and vibrational energy levels of methane calculated from a new potential energy surface*, Chem. Phys. Lett., **501**, 179 (2011).

M. REY, A.V. NIKITIN ET V.G. TYUTEREV *First principles intensity calculations of the methane rovibrational spectra in the infrared up to 9300  $\text{cm}^{-1}$* , Phys. Chem. Chem. Phys., **15**, 10 049 (2013).

V. BOUDON, O. PIRALI, P. ROY, J-B. BRUBACH, L. MANCERON ET J. VANDER-AUWERA *The high-resolution far-infrared spectrum of methane at the SOLEIL synchrotron*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., **111**, 1117 (2010).

M.R. ALIEV ET J.K.G. WATSON. *Higher-order effects in the vibration-rotation spectra of semirigid molecules*, Molecular Spectroscopy : Modern Research, vol. 3, K. Narahari Rao, Academic Press (1985).

V.G. TYUTEREV, S. TASHKUN, M. REY, R. KOCHANOV, A.V. NIKITIN, ET T. DELAHAYE. *Accurate spectroscopic models for methane polyads derived from a potential energy surface using high-order Contact Transformations*, J. Phys. Chem. A, **117**, 13 779, (2013).



# Propriétés des représentations vibrationnelle $V$ et rotationnelles $\mathcal{R}$ et $\mathfrak{R}$

*Les représentations vibrationnelle et rotationnelles adaptées au calcul des TC ont été introduites et présentées succinctement aux chapitres 6 et 7. Nous présentons ici les expressions analytiques permettant le calcul des commutateurs et anti-commutateurs dans les représentations  $V$  et  $\mathcal{R}$ . Puisqu'il n'existe pas de relation analytique pour la détermination des commutateurs dans la représentation  $\mathfrak{R}$ , nous donnerons quelques exemples de termes calculés à partir de notre nouvelle procédure, décrite au chapitre 7.*

## D.1 Commutateurs et anti-commutateurs dans la représentation $V$

Comme nous l'avons évoqué au chapitre 6, dans le schéma d'ordre d'Amat-Nielsen les commutateurs rovibrationnels peuvent se décomposer comme

$$[A_1, A_2] = [R_1 \cdot V_1, R_2 \cdot V_2] = \frac{1}{2} \{V_1, V_2\} [R_1, R_2] + \frac{1}{2} [V_1, V_2] \{R_1, R_2\}.$$

Nous cherchons donc à déterminer n'importe quel commutateur ( $[\cdot, \cdot] = [\cdot, \cdot]_-$ ) ou anti-commutateur ( $\{\cdot, \cdot\} = [\cdot, \cdot]_+$ ) du type

$$[V_{\mathbf{ub}}^\varepsilon, V_{\mathbf{wb}}^{\varepsilon'}]_{\pm}, \quad (\text{D.1})$$

où les composantes des vecteurs  $\mathbf{u} = \{u_1, u_2, u_3 \dots\}$  et  $\mathbf{b} = \{b_1, b_2, b_3 \dots\}$  représentent les puissances des opérateurs création et annihilation, respectivement. Pour simplifier les notations, limitons-nous ici au cas de molécules triatomiques. L'extension aux molécules à plus de trois atomes ne pose pas de difficulté particulière, mais nécessite l'introduction de nombreux indices pour les puissances des opérateurs ( $a^\dagger, a$ ), ce qui alourdit les notations.

Les opérateurs  $V_{\mathbf{ub}}^\varepsilon$  et  $V_{\mathbf{wc}}^{\varepsilon'}$  peuvent se développer sous la forme

$$V_{\mathbf{ub}}^\varepsilon = \frac{a_1^{\dagger u_1} a_2^{\dagger u_2} a_3^{\dagger u_3} a_1^{b_1} a_2^{b_2} a_3^{b_3} + (-1)^\alpha a_1^{\dagger b_1} a_2^{\dagger b_2} a_3^{\dagger b_3} a_1^{u_1} a_2^{u_2} a_3^{u_3}}{2}, \quad (\text{D.2})$$

$$V_{\mathbf{wc}}^{\varepsilon'} = \frac{a_1^{\dagger w_1} a_2^{\dagger w_2} a_3^{\dagger w_3} a_1^{c_1} a_2^{c_2} a_3^{c_3} + (-1)^\beta a_1^{\dagger c_1} a_2^{\dagger c_2} a_3^{\dagger c_3} a_1^{w_1} a_2^{w_2} a_3^{w_3}}{2}, \quad (\text{D.3})$$

où

$$\alpha = 0 \text{ si } \varepsilon = 1 \quad \text{et} \quad \alpha = 1 \text{ si } \varepsilon = -1, \quad (\text{D.4})$$

$$\beta = 0 \text{ si } \varepsilon' = 1 \quad \text{et} \quad \beta = 1 \text{ si } \varepsilon' = -1, \quad (\text{D.5})$$

ou bien sous forme plus compacte

$$V_{\mathbf{ub}}^\varepsilon = \frac{1}{2} \left( W_{\mathbf{ub}} + (-1)^\alpha (W_{\mathbf{ub}})^\dagger \right), \quad (\text{D.6})$$

$$V_{\mathbf{wc}}^{\varepsilon'} = \frac{1}{2} \left( W_{\mathbf{wc}} + (-1)^\beta (W_{\mathbf{wc}})^\dagger \right). \quad (\text{D.7})$$

L'expression d'un commutateur/anti-commutateur entre ces deux opérateurs s'écrit donc comme

$$\begin{aligned} [V_{\mathbf{ub}}^\varepsilon, V_{\mathbf{wc}}^{\varepsilon'}]_\pm &= V_{\mathbf{ub}}^\varepsilon V_{\mathbf{wc}}^{\varepsilon'} \pm V_{\mathbf{wc}}^{\varepsilon'} V_{\mathbf{ub}}^\varepsilon \\ &= \frac{1}{4} \left\{ \begin{aligned} &[W_{\mathbf{ub}}, W_{\mathbf{wc}}]_\pm + (-1)^{\alpha+\beta+1} [W_{\mathbf{ub}}, W_{\mathbf{wc}}]_\pm^\dagger \\ &(-1)^\alpha \left( [W_{\mathbf{ub}}^\dagger, W_{\mathbf{wc}}]_\pm + (-1)^{\alpha+\beta+1} [W_{\mathbf{ub}}^\dagger, W_{\mathbf{wc}}]_\pm^\dagger \right) \end{aligned} \right\}. \quad (\text{D.8}) \end{aligned}$$

D'après (D.8), seuls deux types de commutateurs/anti-commutateurs entre les opérateurs élémentaires  $W_{\mathbf{ub}}$  et  $W_{\mathbf{wc}}$  sont à déterminer :

$$[W_{\mathbf{ub}}, W_{\mathbf{wc}}]_\pm \quad \text{et} \quad [W_{\mathbf{ub}}^\dagger, W_{\mathbf{wc}}]_\pm, \quad (\text{D.9})$$

les deux autres contributions étant calculées par conjugaison hermitique (très simple dans l'algèbre  $(a^\dagger, a)$  puisqu'il suffit de permuter les puissances des opérateurs  $a_i^\dagger$  et  $a_i$ ).

### Calcul de $[W_{\mathbf{ub}}, W_{\mathbf{wc}}]_\pm$

Un commutateur/anti-commutateur entre les opérateurs élémentaires  $W_{\mathbf{ub}}$  et  $W_{\mathbf{wc}}$  s'exprime simplement comme

$$[W_{\mathbf{ub}}, W_{\mathbf{wc}}]_\pm = \left[ a_1^{\dagger u_1} a_2^{\dagger u_2} a_3^{\dagger u_3} a_1^{b_1} a_2^{b_2} a_3^{b_3}, a_1^{\dagger w_1} a_2^{\dagger w_2} a_3^{\dagger w_3} a_1^{c_1} a_2^{c_2} a_3^{c_3} \right]_\pm. \quad (\text{D.10})$$

Le calcul du produit des opérateurs  $W_{\mathbf{ub}}$  et  $W_{\mathbf{wc}}$ , intervenant dans (D.10), s'écrit

$$W_{\mathbf{ub}} W_{\mathbf{wc}} = a_1^{\dagger u_1} a_2^{\dagger u_2} a_3^{\dagger u_3} a_1^{b_1} a_2^{b_2} a_3^{b_3} \cdot a_1^{\dagger w_1} a_2^{\dagger w_2} a_3^{\dagger w_3} a_1^{c_1} a_2^{c_2} a_3^{c_3}. \quad (\text{D.11})$$



En rassemblant les termes opérant sur le même espace comme

$$W_{\mathbf{ub}}W_{\mathbf{wc}} = a_1^{\dagger u_1} a_1^{b_1} a_1^{\dagger w_1} a_1^{c_1} \times a_2^{\dagger u_2} a_2^{b_2} a_2^{\dagger w_2} a_2^{c_2} \times a_3^{\dagger u_3} a_3^{b_3} a_3^{\dagger w_3} a_3^{c_3}, \quad (\text{D.12})$$

puis en ordonnant les termes correctement (opérateurs  $a^\dagger$  devant les opérateurs  $a$ ), on obtient finalement :

$$\begin{aligned} W_{\mathbf{ub}}W_{\mathbf{wc}} &= a_1^{\dagger u_1} \left( a_1^{\dagger w_1} a_1^{b_1} + [a_1^{b_1}, a_1^{\dagger w_1}] \right) a_1^{c_1} \\ &\times a_2^{\dagger u_2} \left( a_2^{\dagger w_2} a_2^{b_2} + [a_2^{b_2}, a_2^{\dagger w_2}] \right) a_2^{c_2} \\ &\times a_3^{\dagger u_3} \left( a_3^{\dagger w_3} a_3^{b_3} + [a_3^{b_3}, a_3^{\dagger w_3}] \right) a_3^{c_3}. \end{aligned} \quad (\text{D.13})$$

Les commutateurs entre opérateurs  $(a^\dagger, a)$  sont donnés de manière générale par<sup>160</sup> :

$$[a_i^{\dagger n} a_i^m, a_i^{\dagger s} a_i^l] = \sum_{k=1}^x (C_m^k C_s^k - C_n^k C_l^k) k! a_i^{\dagger n+s-k} a_i^{m+l-k}, \quad (\text{D.14})$$

avec  $x = \max(\min(m, s), \min(n, l))$  et les  $C_n^p$  combinaisons  $C_n^p = \frac{n!}{(n-p)!p!}$ . Dans le cas des termes impliqués dans (D.13), cette expression se simplifie comme

$$[a_i^m, a_i^{\dagger s}] = \sum_{k=1}^{x'} C_m^k C_s^k k! a_i^{\dagger s-k} a_i^{m-k}, \quad (\text{D.15})$$

avec  $x' = \min(m, s)$ . Finalement, le calcul de l'ensemble des commutateurs et anti-commutateurs dans la représentation vibrationnelle  $V$  est effectué à partir des relations (D.15) et (D.13).

## D.2 Commutateurs et anti-commutateurs dans la représentation $\mathcal{R}$

Les commutateurs rovibrationnels pour le calcul de l'Hamiltonien effectif font également intervenir les commutateurs et anti-commutateurs d'opérateurs rotationnels dans la représentation  $\mathcal{R}$  du type

$$[\mathcal{R}_{m_1, n_1, 2l_1}^{\varepsilon, \Gamma}, \mathcal{R}_{m_2, n_2, 2l_2}^{\varepsilon', \Gamma'}]_{\pm}, \quad (\text{D.16})$$

où  $n_i, m_i, l_i$  sont les puissances des opérateurs rotationnels élémentaires  $J_{\pm}, J_z, J^2$ , respectivement. Posons, comme dans le cas des commutateurs vibrationnels

$$\alpha = 0 \text{ si } \varepsilon = 1 \quad \text{et} \quad \alpha = 1 \text{ si } \varepsilon = -1, \quad (\text{D.17})$$

$$\beta = 0 \text{ si } \varepsilon' = 1 \quad \text{et} \quad \beta = 1 \text{ si } \varepsilon' = -1. \quad (\text{D.18})$$

Il a été montré<sup>249</sup>, à partir des propriétés de l'algèbre  $\{J_{\pm}, J_z, J^2\}$ , que les commuta-

teurs du type  $[\mathcal{R}_{m_1, n_1, 2l_1}^{\varepsilon, \Gamma}, \mathcal{R}_{m_2, n_2, 2l_2}^{\varepsilon', \Gamma'}]$  pouvaient se mettre sous la forme suivante :

$$[\mathcal{R}_{m_1, n_1, 2l_1}^{\varepsilon, \Gamma}, \mathcal{R}_{m_2, n_2, 2l_2}^{\varepsilon', \Gamma'}] = \frac{e}{2} \begin{cases} \sum_i f_i(m_1, n_1, m_2, n_2) \mathcal{R}_{m_1+m_2, i, 2(l_1+l_2)}^{\varepsilon'', \Gamma''} \\ + \delta_{m_1 \geq m_2} \cdot (-1)^{m_2+n_2+\beta} \sum_{i,j} h_{i,j}(m_1, n_1, m_2, n_2) \mathcal{R}_{m_1-m_2, i, 2(j+l_1+l_2)}^{\varepsilon'', \Gamma''} \\ + \delta_{m_1 < m_2} \cdot (-1)^{m_1+n_1-\alpha-1} \sum_{i,j} h_{i,j}(m_2, n_2, m_1, n_1) \mathcal{R}_{m_2-m_1, i, 2(j+l_1+l_2)}^{\varepsilon'', \Gamma''} \end{cases} \quad (\text{D.19})$$

avec

$$e = \begin{cases} -1 & \text{si } \Gamma \otimes \Gamma' = \Gamma'' = A'' \otimes A'', \\ 1 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (\text{D.20})$$

et  $\delta_{a < b} = 1$  si  $a < b$  et 0 sinon. L'hermiticité  $\varepsilon''$  des opérateurs rotationnels est définie comme  $\varepsilon'' = -\varepsilon \times \varepsilon'$ .

Les coefficients  $f_i$  et  $h_{i,j}$  sont obtenus à partir des expressions générales des deux grandeurs quelconques  $F(a, b, c, d)$  et  $H(a, b, c, d)$ , exprimés par

$$F(a, b, c, d) = \sum_i c_i(a, b, c, d) y^i = \eta(b, d, c, -a) - \eta(d, b, a, -c) \quad (\text{D.21})$$

et

$$H(a, b, c, d) = \sum_{i,j} h_{i,j}(a, b, c, d) y^i J^j = \eta(b, d, -c, -a) \nu(c, c, -a) - \eta(d, b, a, c) \nu(c, c, a) \quad (\text{D.22})$$

avec

$$\eta(r, s, t, u) = \sum_{i=0}^r \sum_{j=i}^{s+i} C_r^i C_s^{j-i} \left(\frac{t}{2}\right)^{r-i} \left(\frac{u}{2}\right)^{s-j+i} y^j, \quad (\text{D.23})$$

et

$$\nu(r, s, t) = \prod_{i=0}^{r-1} \left\{ J^2 - \left( y + \frac{s+t}{2} - i \right) \left( y + \frac{s+t}{2} - i - 1 \right) \right\}. \quad (\text{D.24})$$

$f_i$  et  $h_{i,j}$  s'identifient donc comme les coefficients devant les termes  $y^i$  et  $y^i J^j$  dans (D.21) et (D.22), respectivement, où  $y$  est une variable de développement arbitraire.

Les anti-commutateurs sont obtenus d'une manière similaire :

$$\left\{ \mathcal{R}_{m_1, n_1, 2l_1}^{\varepsilon, \Gamma}, \mathcal{R}_{m_2, n_2, 2l_2}^{\varepsilon', \Gamma'} \right\} = \frac{e}{2} \begin{cases} \sum_i f_i(m_1, n_1, m_2, n_2) \mathcal{R}_{m_1+m_2, i, 2(l_1+l_2)}^{\varepsilon'', \Gamma''} \\ + \delta_{m_1 \geq m_2} \cdot (-1)^{m_2+n_2+\beta} \sum_{i,j} h_{i,j}(m_1, n_1, m_2, n_2) \mathcal{R}_{m_1-m_2, i, 2(j+l_1+l_2)}^{\varepsilon'', \Gamma''} \\ + \delta_{m_1 < m_2} \cdot (-1)^{m_1+n_1-\alpha} \sum_{i,j} h_{i,j}(m_2, n_2, m_1, n_1) \mathcal{R}_{m_2-m_1, i, 2(j+l_1+l_2)}^{\varepsilon'', \Gamma''} \end{cases} \quad (\text{D.25})$$

L'hermiticité  $\varepsilon''$  des opérateurs rotationnels est définie comme  $\varepsilon'' = \varepsilon \times \varepsilon'$ .

## D.3 Exemples de commutateurs et anti-commutateurs dans la représentation $\mathfrak{R}$

Comme nous l'avons vu au chapitre 7, les constantes de structures de l'algèbre  $\{\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z, J_\pm, J_z, J^2\}$  ne sont pas connues analytiquement. Nous ne disposons donc pas d'expression analytique générale pour le calcul de commutateurs ou anti-commutateurs du type

$$[\mathcal{R}_{n,m,2l}^{\varepsilon_1, \Gamma_1}, \kappa_2 \mathfrak{R}_{o,p,2q}^{\varepsilon_2}] = \sum_{h,j,r} c_k(n, m, 2l, \varepsilon_1, \Gamma_1, o, p, 2q, \varepsilon_2, \kappa_2)^{\kappa_3} \mathfrak{R}_{i,j,2r}^{\varepsilon_3}. \quad (\text{D.26})$$

Nous donnons dans la Table D.1 quelques exemples de commutateurs et anti-commutateurs rotationnels, calculés selon la procédure décrite à la section 7.3.2.2.

TABLE D.1 – Exemples de commutateurs et anti-commutateurs entre les représentations rotationnelles  $\mathcal{R}$  et  $\mathfrak{R}$ , calculés avec notre code (Maple).

com./anti-com.	$n$	$m$	$2l$	$\varepsilon_1$	$\Gamma_1$	$o$	$p$	$2q$	$\kappa_2$	$\varepsilon_2$	$\Gamma_2$	$c_k$	$h$	$j$	$2r$	$\kappa_3$	$\varepsilon_3$	$\Gamma_3$
commutateur	0	0	2	0	$A'$	0	0	0	0	0	$A''$	-2	1	0	0	-1	1	$A''$
commutateur	1	0	0	-1	$A''$	3	0	0	0	1	$A''$	$-\frac{i}{2}$	3	0	0	-1	0	$A'$
												$-\frac{i}{2}$	3	0	0	1	0	$A'$
												$-3i$	2	1	0	0	0	$A'$
commutateur	2	0	0	1	$A''$	1	0	0	-1	1	$A''$	2	1	1	0	1	1	$A'$
												-2	2	0	0	0	1	$A'$
commutateur	3	1	0	1	$A''$	1	0	0	-1	0	$A'$	$-3i$	3	1	0	0	0	$A'$
												$\frac{27i}{2}$	2	0	0	1	0	$A'$
												$-3i$	2	2	0	1	0	$A'$
anti-commutateur	0	2	0	1	$A'$	0	0	2	0	0	$A''$	2	0	2	2	0	0	$A''$
anti-commutateur	0	2	0	1	$A'$	1	0	2	0	0	$A'$	2	1	2	2	0	0	$A'$
												1	0	1	2	1	0	$A'$
												1	2	1	0	-1	0	$A'$
												$\frac{1}{2}$	1	0	0	0	0	$A'$
												$-\frac{1}{2}$	0	1	0	1	0	$A'$
-1	0	3	0	1	0	$A'$												
anti-commutateur	0	1	2	1	$A''$	1	1	0	1	0	$A''$	$2i$	1	0	0	1	0	$A'$
												$2i$	2	1	0	0	0	$A'$
												$-2i$	1	2	0	1	0	$A'$
												$2i$	1	2	2	1	0	$A'$
												$-2i$	1	0	2	1	0	$A'$
anti-commutateur	1	0	0	-1	$A''$	1	2	0	-1	1	$A''$	$-i$	0	4	0	1	1	$A'$
												$\frac{5i}{2}$	0	0	0	1	1	$A'$
												$-\frac{3i}{2}$	0	2	0	1	1	$A'$
												$i$	2	2	0	-1	1	$A'$
												$2i$	1	1	0	0	1	$A'$
												$i$	0	2	2	1	1	$A'$



# Relations entre les schémas d'ordre de Parker-Watson et d'Amat-Nielsen

*Nous rappelons ici les relations à l'ordre 2 entre les générateurs dans le schéma d'ordre d'Amat-Nielsen et des générateurs dans le schéma de Parker-Watson (Transformations de Contact séquentielles), présentés au chapitre 5. Ces expressions permettent de retrouver les relations établies dans la référence 156 à partir des Transformations de Contact non-séquentielles.*

Dans le schéma d'Amat-Nielsen, les générateurs à l'ordre 2 sont définis comme :

$$i\lambda S_1 = \lambda(\sigma_{12} + \sigma_{21} + \sigma_{30}) \quad (\text{E.1})$$

$$i\lambda^2 S_2 = \lambda^2(\sigma_{13} + \sigma_{22} + \sigma_{31} + \sigma_{40}) \quad (\text{E.2})$$

Pour deux opérateurs  $A$  et  $B$  qui ne commutent pas on peut écrire :

$$e^{(A+B)} = e^{(A)} e^{(B)} e^{(-\frac{1}{2}[A,B])} \dots, \quad (\text{E.3})$$

soit en considérant les générateurs (E.1) :

$$\begin{aligned} e^{(i\lambda S_1)} &= e^{(\lambda(\sigma_{12} + \sigma_{21} + \sigma_{30}))} \\ &= e^{(\lambda\sigma_{12})} e^{(\lambda(\sigma_{21} + \sigma_{30}))} e^{\left(-\frac{\lambda^2}{2}[\sigma_{12}, (\sigma_{21} + \sigma_{30})]\right)} + O(\lambda^3) \end{aligned} \quad (\text{E.4})$$

et finalement

$$e^{(i\lambda S_1)} = e^{(\lambda\sigma_{12})} e^{(\lambda\sigma_{21})} e^{(\lambda\sigma_{30})} e^{\left(-\frac{\lambda^2}{2}[\sigma_{12}, \sigma_{30}] + [\sigma_{12}, (\sigma_{21} + \sigma_{30})]\right)} + O(\lambda^3) \quad (\text{E.5})$$

De même on peut écrire pour (E.2) :

$$e^{(i\lambda^2 S_2)} = e^{(\lambda^2\sigma_{13})} e^{(\lambda^2\sigma_{22})} e^{(\lambda^2\sigma_{31})} e^{(\lambda^2\sigma_{40})} + O(\lambda^3). \quad (\text{E.6})$$

Le produit de (E.5) et (E.6) s'écrit alors :

$$\begin{aligned} e^{(i\lambda S_1)} e^{(i\lambda^2 S_2)} &= e^{(\lambda\sigma_{12})} e^{(\lambda^2\sigma_{13})} e^{(\lambda\sigma_{21})} e^{(\lambda^2\sigma_{22})} e^{(\lambda\sigma_{30})} e^{(\lambda^2\sigma_{31})} e^{(\lambda^2\sigma_{40})} \\ &\times e^{(\lambda^2 A)} + O(\lambda^3) . \end{aligned} \quad (\text{E.7})$$

où  $A$  est l'opérateur défini comme

$$A = -\frac{1}{2} ([\sigma_{21}, \sigma_{30}] + [\sigma_{12}, \sigma_{21}] + [\sigma_{12}, \sigma_{30}]) \quad (\text{E.8})$$

Dans le schéma séquentiel de Parker-Watson, les générateurs à l'ordre 2 sont donnés par

$$\begin{aligned} i\lambda S'_1 &= \lambda\sigma'_{12} = \lambda\sigma_{12} \\ i\lambda^2 S'_2 &= \lambda^2\sigma'_{13} = \lambda^2(\sigma_{13} + \Delta_{13}) \\ i\lambda S'_3 &= \lambda\sigma'_{21} = \lambda\sigma_{21} \\ i\lambda^2 S'_4 &= \lambda^2\sigma'_{22} = \lambda^2(\sigma_{22} + \Delta_{22}) \\ i\lambda S'_5 &= \lambda\sigma'_{30} = \lambda\sigma_{30} \\ i\lambda^2 S'_6 &= \lambda^2\sigma'_{31} = \lambda^2(\sigma_{31} + \Delta_{31}) \\ i\lambda^2 S'_7 &= \lambda^2\sigma'_{40} = \lambda\sigma_{40} \end{aligned} \quad (\text{E.9})$$

et les produits des générateurs s'écrivent alors

$$\underbrace{e^{(i\lambda S_1)} e^{(i\lambda^2 S_2)}}_{\text{Schéma classique des TC}} = \underbrace{e^{(\lambda\sigma_{12})} e^{(\lambda^2\sigma'_{13})} e^{(\lambda\sigma_{21})} e^{(\lambda^2\sigma'_{22})} e^{(\lambda\sigma_{30})} e^{(\lambda^2\sigma'_{31})} e^{(\lambda^2\sigma_{40})}}_{\text{Schéma séquentiel des TC}} + O(\lambda^3) \quad (\text{E.10})$$

En utilisant les relations (E.9), et en identifiant les relations (E.10) et (E.7), nous obtenons les relations suivantes :

$$\begin{aligned} [\sigma_{21}, \sigma_{30}] &= \Delta_{31} \\ [\sigma_{12}, \sigma_{21}] &= \Delta_{13} \\ [\sigma_{12}, \sigma_{30}] &= \Delta_{22} \end{aligned} \quad (\text{E.11})$$

Ainsi, les relations à l'ordre 2 entre les générateurs dans le schéma d'ordre d'Amat-Nielsen et des générateurs dans le schéma de Parker-Watson peuvent s'écrire simplement comme :

$$\begin{aligned} \sigma'_{12} &= \sigma_{12} \\ \sigma'_{13} &= \sigma_{13} + \frac{1}{2}([\sigma_{12}, \sigma_{21}])_{13} \\ \sigma'_{21} &= \sigma_{21} \\ \sigma'_{22} &= \sigma_{22} + \frac{1}{2}([\sigma_{12}, \sigma_{30}])_{22} \\ \sigma'_{30} &= \sigma_{30} \\ \sigma'_{31} &= \sigma_{31} + \frac{1}{2}([\sigma_{21}, \sigma_{30}])_{31} \\ \sigma'_{40} &= \sigma_{40} \end{aligned} \quad (\text{E.12})$$

# Ordonnancement des termes dans Mol\_CT

*Nous présentons ici les différents critères et vecteurs d'ordre utilisés dans le code Mol\_CT afin de trier les contributions provenant des commutateurs calculés lors des TC.*

L'algorithme des TC généralisées décrit au chapitre 6 permet notamment

- de construire des modèles spectroscopiques « sur mesure », prenant en compte des résonances multiples d'ordre quelconque, y compris pour des séries de polyades pouvant interagir entre elles ;
- d'obtenir de façon exacte, complète et non tronquée, l'algèbre de commutateurs et anti-commutateurs rotationnels et vibrationnels. Cette algèbre est connue en déterminant dans le cas général d'une molécule polyatomique les constantes de structure de l'algèbre de Lie enveloppante (voir schapitre 7).

Les commutateurs intervenant dans les transformations de contact se décomposent suivant l'équation (6.10) dans le schéma d'Amat-Nielsen. Ainsi, selon les ordres de grandeur des opérateurs vibrationnels et rotationnels, certains termes que nous calculons appartiennent en réalité à des ordres supérieurs à  $\lambda_{max}$ . Dans le but d'optimiser le calcul des commutateurs, nous effectuons un tri de ces termes pour chaque opération, grâce à un ensemble d'indices que nous allons définir. Comme on vient de le voir, chaque terme intervenant dans les différents opérateurs ( $S$ ,  $H$ ,  $\dots$ ) peut s'écrire comme une somme de contributions du type

$$h_{\mathbf{ubr}} = t_{\mathbf{ubr}}^o V_{\mathbf{ub}}^\varepsilon \mathcal{R}_{\mathbf{r}}^{\varepsilon, \Gamma} \quad (\text{F.1})$$

et étiqueté de façon univoque par un *vecteur d'indices*

$$\mathbf{i} = (\mathbf{u}, \mathbf{b}, \mathbf{r}). \quad (\text{F.2})$$

exprimé dans les bases d'opérateurs vibrationnels  $V$  et rotationnels  $\mathcal{R}$ . De plus, chacun

de ces termes peut être caractérisé par un *vecteur d'ordres* (de grandeur)

$$\mathbf{o} = (c, s, n, p, v, r), \quad (\text{F.3})$$

ce qui conduit au schéma d'ordonnement des termes implémenté de la façon suivante<sup>235</sup>. Pour un terme du type (F.1),  $c$  est appelé *ordre courant* et  $n$  *ordre nominal* (ordre de perturbation) du terme dans l'opérateur non transformé. De même que les opérateurs eux-mêmes, les paramètres  $t_{\mathbf{ubr}}^o$  de (F.1) correspondent à un certain ordre. Afin de tenir compte de cet ordre, nous introduisons l'*ordre courant*  $p$  du paramètre  $t_{\mathbf{ubr}}^o$  dans le vecteur (F.3). L'ordre  $v = u_1 + u_2 + u_3 + \dots + b_1 + b_2 + b_3 + \dots$  est la somme des puissances des opérateurs vibrationnels et l'ordre  $r = r_1 + r_2 + r_3$  la somme des puissances des opérateurs rotationnels. Ces ordres permettent d'optimiser le calcul des commutateurs et anti-commutateurs pour les Hamiltoniens effectifs.

Ainsi, lors du calcul d'un commutateur  $[S, O] = [S, O]_-$  ou d'un anti-commutateur  $\{S, O\} = [S, O]_+$ , le vecteur  $\mathbf{o}$  peut se calculer suivant les règles suivantes

$$\begin{aligned} n([S, O]_{\pm}) &= n(S) + n(O) , \\ p([S, O]_{\pm}) &= p(S) + p(O) , \\ s([S, O]_{\pm}) &= s(S) + s(O) + s([S, O]_V) + s([S, O]_R) \end{aligned} \quad (\text{F.4})$$

où  $[\dots]_V$  représente le commutateur vibrationnel et  $[\dots]_R$  représente le commutateur rotationnel. Notons  $n$  et  $m$  les puissances de monômes vibrationnels, le *degré de correction* vibrationnel  $s$  d'un terme se calcule alors par

$$[V^{(n)}, V^{(m)}]_{\pm} = \underbrace{V^{(l)}}_{s=0} + \underbrace{V^{(l-2)}}_{s=2} + \underbrace{V^{(l-4)}}_{s=4} + \dots \quad (\text{F.5})$$

avec

$$l = \begin{cases} n + m & \text{pour les anti-commutateurs ,} \\ n + m - 2 & \text{pour les commutateurs.} \end{cases} \quad (\text{F.6})$$

Il en va de même pour le calcul du degré de correction rotationnel. Les termes de degré de correction  $s$  nul apportent de nouveaux termes, tandis que les termes de degré de correction plus élevé ne font pas apparaître de termes supplémentaires en  $r^n J^m$  qui n'existaient pas déjà à des ordres moins élevés. Une sélection suivant le degré de correction  $s$  permet donc de ne conserver que les termes « principaux » et de retrouver les schémas d'ordre définis précédemment. Pour des ordres de transformation élevés, le nombre de contributions de degré de correction élevé augmente de façon extrêmement rapide, et malgré de petites valeurs, le cumul de ces contributions peut être comparable aux termes de degré de correction moins élevé.



On définit alors l'ordre courant par la formule générale

$$c = C_p p + C_s s + C_{str} V_{str} + C_{bnd} V_{bnd} + C_z r_z + C_j R_j + C_0 . \quad (F.7)$$

L'ordre  $V_{str}$  est la somme des puissances vibrationnelles des modes d'élongations, l'ordre  $V_{bnd}$  est la somme des puissances vibrationnelles des modes de pliage alors que l'ordre  $R_j = r_+ + r_-$  correspond à la somme des puissances des opérateurs  $J_+$  (ou  $J_-$ ) et  $J^2$ . Cette formule permet de calculer l'ordre courant de chacun des termes provenant des commutateurs et anti-commutateurs dans un schéma d'ordre de grandeur défini par l'ensemble des différents coefficients ( $C_p$ ,  $C_s$ ,  $C_{str}$ ,  $C_{bnd}$ ,  $C_z$ ,  $C_j$ ,  $C_0$ ). Dans des cas particuliers, la formule (F.7) permet de retrouver les schémas d'ordre de grandeur précédemment définis. Par exemple, dans le cas particulier où

$$C_p = 1 , C_s = 0 , C_{str} = 0 , C_{bnd} = 0 , C_z = -1 , C_j = -1 , C_0 = 0 , \quad (F.8)$$

on retrouve le schéma d'Amat-Nielsen.

Il existe dès lors deux manières différentes de classer les différents termes provenant des opérations de commutation :

- Soit les termes similaires sont ceux possédant le même vecteur d'indices (F.2)

$$t_i^{o_1} h_i + t_i^{o_2} h_i = t_i^o h_i \quad (F.9)$$

avec

$$t_i^{o_1} + t_i^{o_2} = t_i^o$$

$$\mathbf{o} = \{ \min(c_1, c_2) , \min(s_1, s_2) , \min(n_1, n_2) , \min(p_1, p_2) , v , r \}$$

Dans ce cas, toutes les contributions à un terme du type  $r^n J^m$  donné des commutateurs et anti-commutateurs jusqu'à l'ordre  $\lambda^{N_{max}}$  des TC sont prises en compte. Ce modèle sera nommé "*cur\_ord = all*" dans la suite.

- Soit les termes similaires sont ceux possédant le même vecteur d'ordre  $\mathbf{o}$  et le même vecteur d'indices  $\mathbf{i}$ . Dans ce cas, les contributions des commutateurs et des anti-commutateurs supérieures à chaque ordre des TC ne sont pas prises en compte. Ce modèle, nommé "*cur\_ord ≤ N<sub>max</sub>*" est celui que nous avons utilisé pour réaliser les TC du moment dipolaire.



# Interface graphique à TENSOR

*Au cours du travail présenté dans ce manuscrit, nous avons développé une interface graphique permettant de piloter l'ensemble des codes développés au sein de l'équipe PMT (NMMOD, NMVar, Mol\_CT). Nous présentons brièvement ici les principales caractéristiques de cette interface.*

L'ensemble des programmes développés par l'équipe est écrit en FORTRAN et nécessite l'utilisation de scripts parfois complexe pour un utilisateur extérieur. Pour simplifier la construction de ces scripts, nous avons développé une interface graphique TENSOR GUI, commune à tous ces logiciels. C'est une application écrite en C et qui utilise l'ensemble de bibliothèques logicielles graphiques GTK+. Elle est compilable pour tous les systèmes d'exploitation, et ne nécessite pas ou peu d'installation de la part de l'utilisateur (sur Windows il est nécessaire d'installer le paquet GTK\_runtime, disponible en ligne, sur Linux et Mac OS aucune installation supplémentaire n'est nécessaire). Nous décrivons les principales fonctionnalités de cette interface graphique dans ce qui suit.

L'interface est divisée en plusieurs onglets, chacun permettant de piloter un des programmes présentés dans ce manuscrit.

## Onglet NMMod

Cet onglet permet de construire les scripts et d'exécuter NMMod pour la construction du modèle d'Hamiltonien de Watson-Eckart en coordonnées normales, conformément à ce qui a été présenté au chapitre 3. Les données d'entrée nécessaires sont un fichier de géométrie à l'équilibre (en coordonnées internes) et un fichier de paramètres pour le potentiel (en coordonnées internes ou adaptées à la symétrie). L'interface permet alors de choisir parmi les options suivantes, présentées sur la Figure G.1 :

- le groupe sous-groupe moléculaire dans lequel on souhaite travailler,
- l'ordre de développement du tenseur inverse d'inertie, du potentiel et de l'Ha-

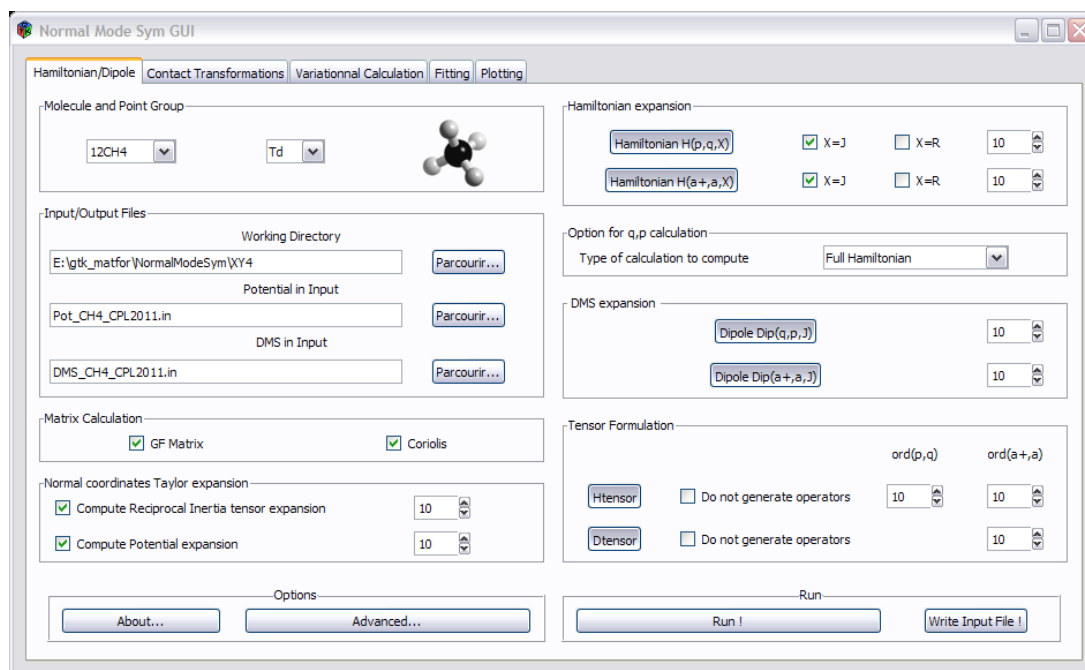


FIGURE G.1 – Onglet de contrôle de NMod (construction du modèle d’Hamiltonien).

Hamiltonien en coordonnées normales (actuellement limité à 50 pour les molécules triatomiques, 20 pour les tétra-atomiques, 14 pour les penta-atomiques et 10 pour les hexa-atomiques),

- la représentation des opérateurs rotationnels de l’Hamiltonien ( $J$  ou  $\mathcal{R}$ ),
- l’ordre pour un développement en  $(a^\dagger, a)$ , et, le cas échéant, l’ordre de réduction de l’Hamiltonien (cf. chapitre 3),
- pour les toupies symétriques et sphériques, la conversion des termes de l’Hamiltonien selon le formalisme ITO.

De nombreuses options plus avancées sont disponibles et accessibles par le menu “Advanced” (par exemple la possibilité de ne calculer que la partie potentielle pour l’étude des effets de la réduction, etc.). Une fois le système paramétré, un simple clic sur le bouton “Run!” permet l’exécution du programme NMod. Un exemple d’exécution d’un calcul est donné sur la Figure G.2.

### Onglet NMVar

Une fois le modèle d’Hamiltonien construit, l’onglet “Variational Calculation” permet de paramétrer NMVar pour le calcul variationnel des positions et des intensités. Les options accessibles sont alors les suivantes (Figure G.3) :

- le groupe sous-groupe moléculaire dans lequel on souhaite travailler,
- choix de la taille de la base vibrationnelle par l’intermédiaire du critère  $v_{max}$ ,

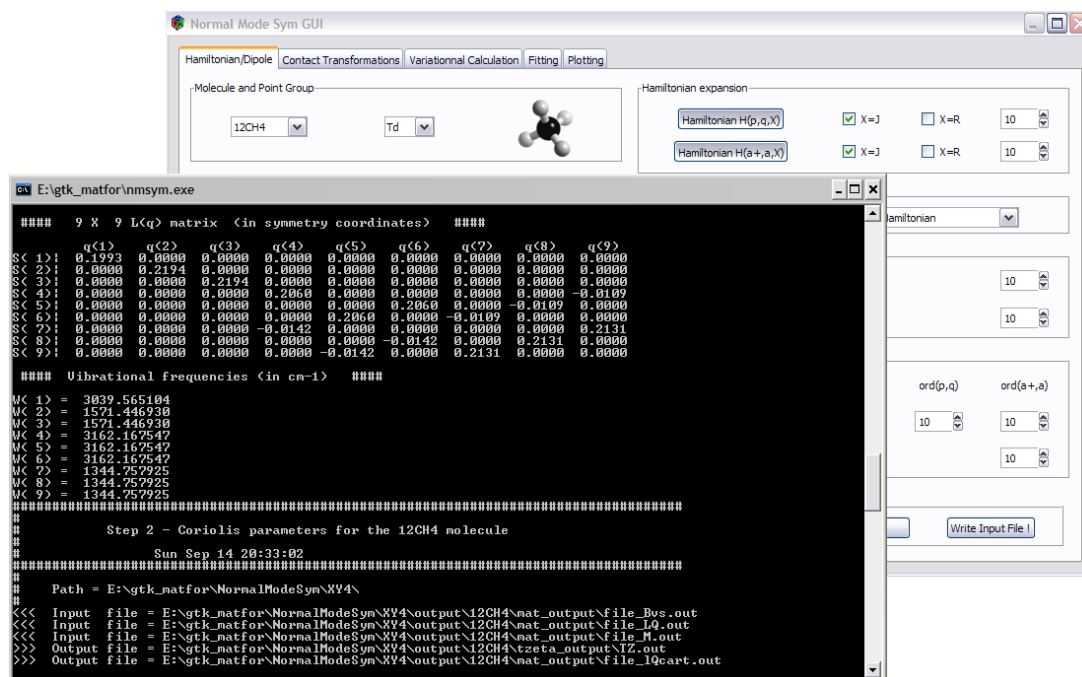


FIGURE G.2 – Exemple de construction de l’Hamiltonien de Watson-Eckart avec NMod.

- choix du “pruning scheme”, qui peut être différent du schéma en polyades habituellement défini pour les toupies symétriques et sphériques (dans le cas général, cela consiste à déterminer les paramètres  $\kappa_i$  de (3.114), ce qui permet un choix de bases très souple),

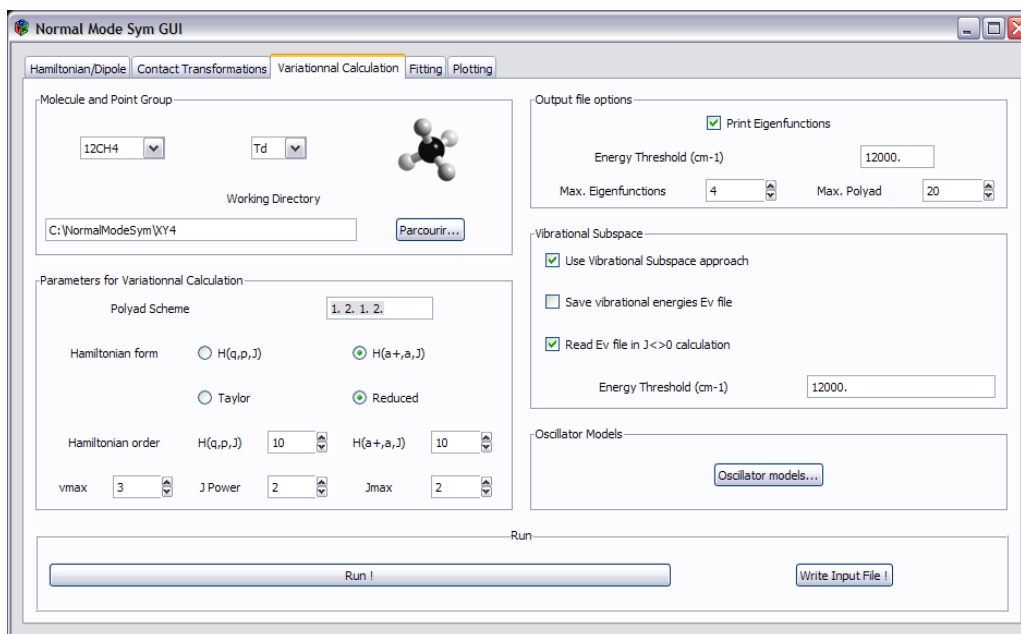


FIGURE G.3 – Onglet de contrôle de NMVar (calcul des niveaux rovibrationnels et des intensités par méthode variationnelle).

- utilisation de la procédure VSS (remplacement des centres de bandes connus par les observées, application d'un cutoff en énergie pour la sélection d'un sous-espace vibrationnel),
- choix du modèle d'oscillateur pour la base vibrationnelle (oscillateur harmonique, Morse, Pöschl-Teller, Kratzer, Pseudo-harmonique).
- valeur maximale du nombre quantique  $J$  pour les calculs de spectre rovibrationnel

L'option "J Power" n'accepte pour le moment pas de valeur supérieure à 2 (puissance maximale des opérateurs rotationnels), mais cette fonctionnalité sera très prochainement étendue à des puissances supérieures à 2 pour l'utilisation d'Hamiltoniens effectifs (comme ceux construits par transformations de contact).

## Onglet Plotting

L'interface intègre également une fonctionnalité permettant de représenter graphiquement les coupes de potentiel (à une ou deux dimensions, Figure G.4), ce qui permet par exemple d'étudier la présence d'artefacts dus au développement de Taylor tronqué, ou de barrières artificielles. Un exemple est donné sur la Figure G.5, où l'on voit clairement que trois des coupes présentant un comportement. Comme nous l'avons évoqué au chapitre 3, ce type d'étude est important afin de s'assurer que les fonctions d'onde n'explorent pas des régions où des artefacts dans le potentiel pourraient avoir une influence dramatique sur

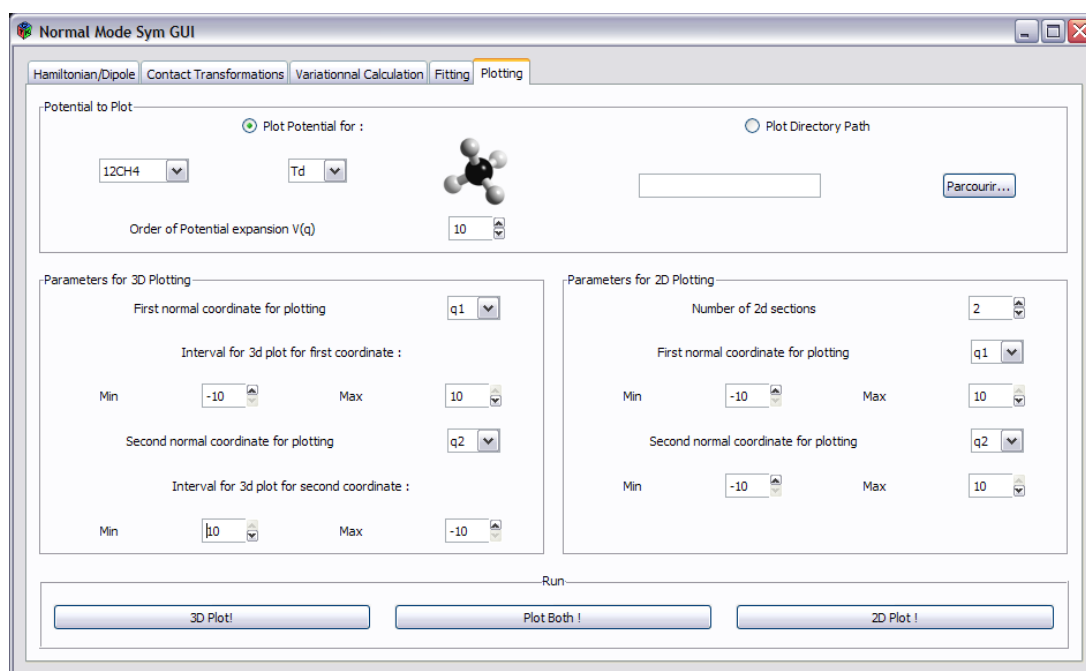


FIGURE G.4 – Onglet de contrôle de NMPlot (représentation graphique des coupes de potentiel et des spectres moléculaires).

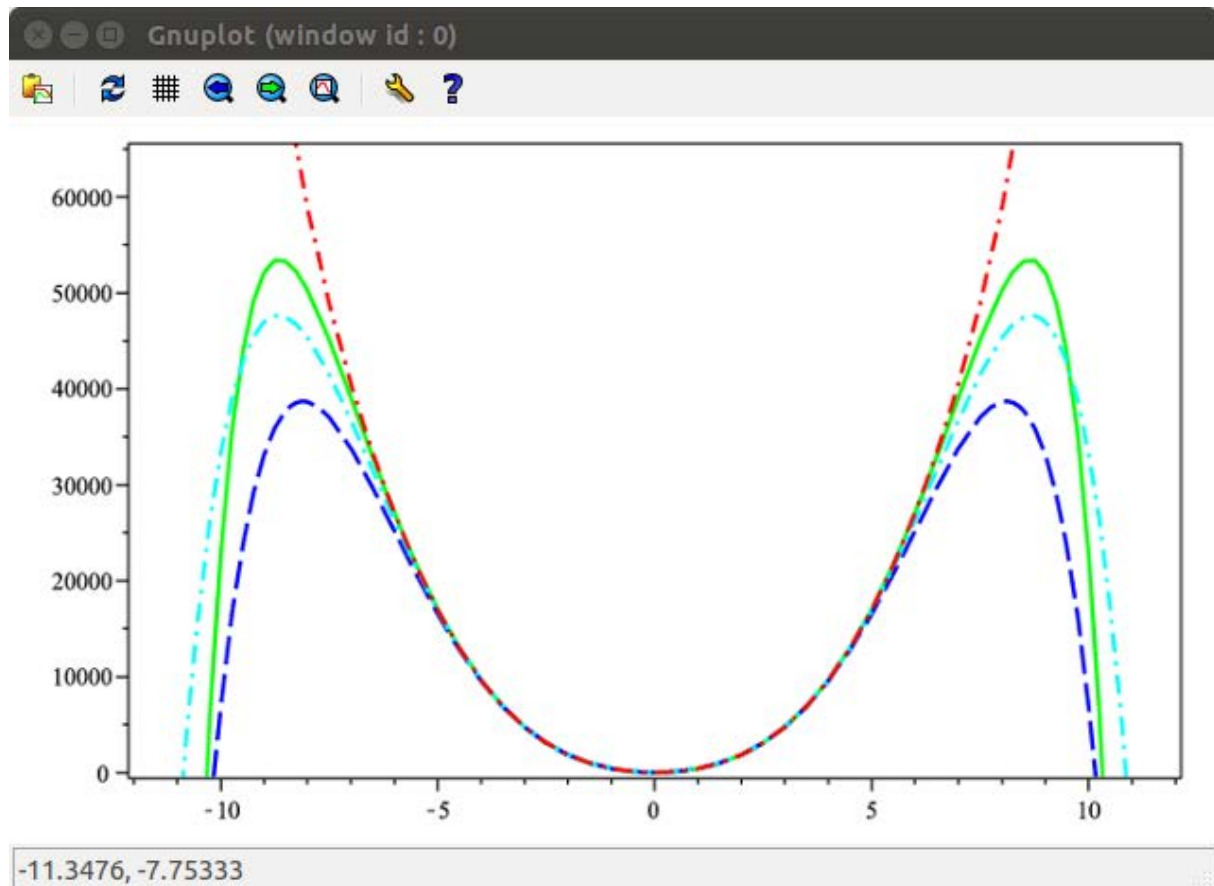


FIGURE G.5 – Exemple de représentation graphique de coupes de potentiel unidimensionnelles avec NMPlot.

le calcul et la convergence des niveaux rovibrationnels. Cette fonctionnalité de l’interface nécessite l’installation au préalable du logiciel libre de représentation graphique Gnuplot, compatible avec la plupart des systèmes d’exploitation.

Une autre possibilité offerte par l’onglet “Plotting” est de pouvoir représenter directement le résultat des prédictions variationnelles pour les positions et les intensités, en affichant le spectre en question à l’écran (Figure G.6). Une option permet également d’afficher les transitions issues de bases de données (ou toute autre source) sur le même graphe afin de pouvoir faire des comparaisons visuelles rapides.

### Onglets Transformations de Contact et Fitting

Les deux derniers onglets de l’interface graphique sont encore en cours de développement. Pour les transformations de contact, l’idée à court terme serait d’intégrer le calcul de modèles effectifs pour le moment dipolaire à partir de SMD et des générateurs issus de la transformation de l’Hamiltonien (cf. chapitre 7), puis de faire lire les paramètres effectifs à NMVar pour le calcul des intensités. Il serait alors possible avec une même

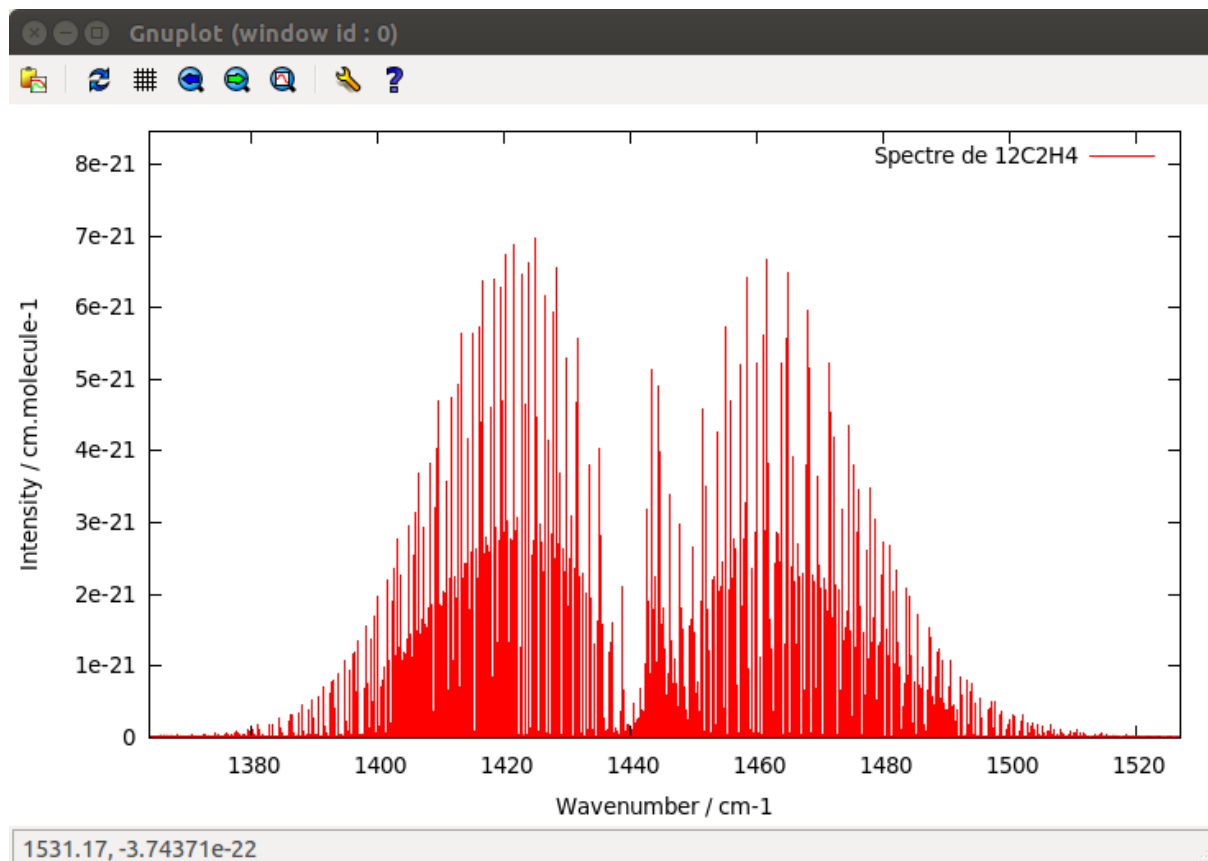


FIGURE G.6 – Exemple de représentation graphique d’un spectre moléculaire avec NM-Plot.

interface de faire des prédictions pour les intensités par deux méthodes indépendantes. À plus long terme, l’intégration de l’ensemble de la suite Mol\_CT est à envisager.

En ce qui concerne l’onglet “Fitting”, il s’agit d’un objectif à très long terme qui consiste à lier les paramètres des modèles effectifs aux paramètres de développement des surfaces *ab initio*. L’idée serait alors de faire remonter l’information des modèles effectifs et spectres moléculaires aux surfaces en apportant des corrections empiriques directement aux constantes de forces. Pour le moment, il ne s’agit cependant que d’un projet non prioritaire pour notre équipe.







# Conclusion

Dans ce travail de thèse, nous avons entrepris l'étude théorique de deux hydrocarbures, à savoir les molécules d'éthylène  $C_2H_4$  et de méthane  $CH_4$ . Ces deux molécules sont en effet d'une importance cruciale pour la description des atmosphères planétaires, et celles des exoplanètes en particulier. Cela suppose donc une description précise des états moléculaires afin de prédire les spectres pour des conditions extrêmes (en particulier en température), difficilement accessibles expérimentalement. Des prédictions théoriques *ab initio* sont alors souvent le seul moyen d'y parvenir, et nécessitent à la fois de disposer de surfaces *ab initio* très précises, et de modèles théoriques capables de converger les positions et intensités de raies pour les grands nombres quantiques  $V, J$ .

Dans un premier temps, nous avons calculé de nouvelles surfaces *ab initio* (surfaces d'énergie potentielle et de moment dipolaire) pour la molécule d'éthylène par des méthodes de chimie quantique avancées. Une grille de points *ab initio* étendue a été construite, puis ajustée à une représentation analytique, ceci afin d'être directement utilisables par nos codes de calculs pour la résolution de l'équation de Schrödinger nucléaire. Afin d'améliorer la précision des niveaux rotationnels, nous avons mis au point une procédure permettant une optimisation empirique de la géométrie d'équilibre, à partir de calculs variationnels et de données expérimentales. La construction de telles surfaces à douze dimensions représente un véritable défi, tant par le nombre de points *ab initio* constituant la grille, que par la quantité de paramètres impliqués dans l'ajustement d'une représentation analytique adaptée. De plus, le nombre relativement élevé d'électrons dans la molécule nous contraint à l'utilisation de méthodes de chimie quantique à la fois précises et rapides.

Par la suite, ces surfaces ont été utilisées pour des prédictions théoriques de spectres par calcul variationnel à partir du modèle d'Hamiltonien de Watson en coordonnées normales, dans les axes d'Eckart. L'ensemble de ces calculs a été effectué avec le code TENSOR, développé au sein de l'équipe PMT du GSMA, et qui a permis le calcul de spectres à haute résolution pour plusieurs systèmes complexes à quatre ou cinq atomes ( $PH_3$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3D$ ) avant ce travail. Ce n'est que récemment que cette approche a été étendue aux systèmes hexa-atomiques, pour l'étude de la molécule d'éthylène. Les centres de bandes vibrationnels de l'éthylène et certains de ses isotopologues ( $^{13}C^{12}CH_4$ ,  $^{13}C_2H_4$ ,  $^{12}C_2D_4$ ), ainsi que

les “shifts” isotopiques des espèces en question, ont été calculés de façon purement *ab initio* avec une précision très supérieure à tous les travaux effectués ces dernières années (inférieure à  $3\text{ cm}^{-1}$  pour les bandes fondamentales, et à  $5\text{ cm}^{-1}$  pour les premières harmoniques). Cependant, puisque cette précision n’est pas suffisante pour des applications à haute résolution, les centres de bandes ont été fixés aux valeurs expérimentales lors du calcul des niveaux rovibrationnels et des intensités, via une procédure basée sur la séparation et la résolution du problème vibrationnel, puis rovibrationnel. Avec cette approche, il a été possible de déterminer les niveaux rovibrationnels de l’éthylène  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  à des précisions jamais atteintes pour des calculs *ab initio* appliqués à une molécule hexa-atomique. Enfin, nous avons déterminé les positions et les intensités de raies rovibrationnelles pour la molécule d’éthylène et l’isotopologue  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ . Concernant  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ , les prédictions jusqu’à  $J = 45$  sont en très bon accord avec les données disponibles dans les bases de données (HITRAN), avec une précision sur les positions d’environ  $0.1\text{ cm}^{-1}$ , et de 3-4 % en moyenne pour les intensités (ce qui est de l’ordre des incertitudes sur les intensités expérimentales). Ces données ont également permis de mettre à jour certaines incohérences dans la base HITRAN. Pour l’isotopologue  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$ , le calcul des transitions est bien plus difficile, du fait de sa plus basse symétrie. Nos prédictions *ab initio*, calculées jusqu’à  $J = 31$ , paraissent qualitativement correctes en comparaison avec les dernières analyses effectuées pour cet isotopologue. Cependant, le manque d’informations nous empêche d’effectuer une étude plus approfondie. Ces données pourraient à terme alimenter les bases de données afin de combler les lacunes des bases actuelles dans plusieurs gammes spectrales. Elle permettent de valider, d’une part, les surfaces *ab initio* que nous avons calculées, et d’autre part, notre approche variationnelle avec ses différentes approximations. Finalement, nous avons calculé le spectre de l’éthylène à deux températures relativement élevées (750 et 1000 K). Cela constitue une première étape vers une extension aux très hautes températures pour des applications astrophysiques.

En parallèle, une approche alternative pour la prédiction théorique des intensités de raies de molécules polyatomiques a été considérée. Cette méthode, basée sur la construction de modèles effectifs non empiriques par Transformations de Contact à partir de surface *ab initio*, est développée depuis plusieurs années au sein de l’équipe PMT, en collaboration avec l’IOA de Tomsk. Elle vise à propager l’information contenue dans les surfaces *ab initio* aux modèles effectifs, traditionnellement employés pour les analyses de spectres à la précision expérimentale, et à construire des modèles plus robustes. Cette approche a été appliquée par le passé avec succès aux molécules triatomiques ( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), et dernièrement aux prédictions des positions de raies du méthane. Le problème de la construction d’un modèle effectif non empirique pour cette molécule n’avait encore jamais été abordé par l’équipe auparavant. À partir des travaux d’anciens étudiants en thèse (H. Seghir, J. Lamouroux, R. Kochanov), nous avons étendu le formalisme utilisé pour les molécules triatomiques aux molécules penta-atomiques, et au méthane en parti-

culier. Ainsi, une nouvelle méthode pour le calcul exact des commutateurs rotationnels impliqués dans les Transformations de Contact, ainsi qu'un code pour la détermination des paramètres effectifs du moment dipolaire d'une molécule polyatomique ont été développés. Ces approches ont été validées dans un premier temps par comparaison avec les résultats obtenus précédemment pour les molécules triatomiques. Par la suite, nous avons étendu les calculs des paramètres effectifs du dipôle au cas du méthane, à partir des dernières surfaces *ab initio* NRT (Nikitin, Rey, Tyuterev) construites par l'équipe. Les résultats pour les premières polyades sont en très bon accord avec les données présentes dans HITRAN. Ils confirment également les prédictions variationnelles effectuées par l'équipe avec le code TENSOR à partir des mêmes surfaces *ab initio*, ce qui permet de valider nos deux approches.

Ce travail constituera donc le point de départ pour l'étude de la molécule d'éthylène et de ses isotopologues d'une part, et la construction de modèles effectifs pour le moment dipolaire de molécules à plus de trois atomes d'autre part. À court terme, ces deux thématiques seront liées, avec l'extension de l'approche des Transformations de Contact au cas de l'éthylène. Bien sûr, de nombreuses voies d'amélioration ou d'extension de ce travail existent et seront explorées dans les années à venir. Nous proposons ici quelques suggestions afin de le compléter :

- l'amélioration des surfaces d'énergie potentielle et de moment dipolaire pour la molécule d'éthylène, par l'augmentation de la taille de la base d'orbitale dans le calcul CCSD(T), et la prise en compte d'effets négligés jusqu'ici, comme les effets relativistes. Dans la continuité de ce qui a été fait pour la molécule de méthane, des corrections empiriques à la SEP sur les fréquences harmoniques permettraient d'améliorer grandement la précision des centres de bande.
- effectuer les Transformations de Contact du dipôle du méthane à des ordres plus élevés afin d'étudier les polyades supérieures (octade, tétradécade...). Une comparaison entre les paramètres effectifs déterminés par les modèles effectifs empiriques et dérivés des TC serait aussi particulièrement instructive.
- introduire le formalisme ITO au sein des Transformations de Contact (et non *a posteriori* du calcul, comme c'est actuellement le cas) afin de prendre en compte de manière explicite la symétrie des toupies symétriques et sphériques. Cela permettrait en particulier de réduire drastiquement le nombre de commutateurs à calculer dans les TC, et donc d'atteindre des ordres plus élevés.
- l'extension de cette approche aux isotopologues du méthane (en particulier CH<sub>3</sub>D) et à la molécule d'éthylène, en vue de la construction de bases de données théoriques très précises.
- l'étude de ces différents systèmes à de hautes températures, ce qui représente l'objectif à long terme de notre équipe. L'utilisation conjointe des approches effectives et variationnelles permettrait des avancées considérables dans ce domaine.



# Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, *Quantisation as an eigen value problem*, Ann. Phys. **79**, 361 (1926).
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, *Quantum theory of molecules*, Ann. Phys. **84**, 457 (1927).
- [3] T. C. Thompson and C. A. Mead, *Adiabatic electronic energies and nonadiabatic couplings to all orders for system of three identical nuclei with conical intersection*, J. Chem. Phys. **82**, 2408 (1985).
- [4] V. P. Brito, H. T. Coelho, and T. K. Das, *Adiabatic approximation in few-body molecular and nuclear systems*, Phys. Rev. A **40**, 3346 (1989).
- [5] C. W. Patterson, *Corrections to the Born-Oppenheimer approximation for a harmonic-oscillator*, Phys. Rev. A **47**, 879 (1993).
- [6] F. M. Fernández, *Corrections to the Born-Oppenheimer approximation by means of perturbation-theory*, Phys. Rev. A **50**, 2953 (1994).
- [7] D. W. Schwenke, *Beyond the potential energy surface : Ab initio corrections to the Born-Oppenheimer approximation for H<sub>2</sub>O*, J. Phys. Chem. A **105**, 2352 (2001).
- [8] F. Holka, P. G. Szalay, J. Fremont, M. Rey, K. A. Peterson, and V. G. Tyuterev, *Accurate ab initio determination of the adiabatic potential energy function and the Born-Oppenheimer breakdown corrections for the electronic ground state of LiH isotopologues*, J. Chem. Phys. **134** (2011).
- [9] D. R. Hartree, *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field Part III : Term values and intensities in series an optical spectra*, P. Camb. Philol. S. **24**, 426 (1928).
- [10] D. R. Hartree, *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field Part II : some results and discussion*, P. Camb. Philol. S. **24**, 111 (1928).

- [11] W. Pauli, *Concerning the influence of the equilibrium ability of the electron mass on the Zeeman effect*, Z. Phys. **31**, 373 (1925).
- [12] J. C. Slater, *The theory of complex spectra*, Phys. Rev. **34**, 1293 (1929).
- [13] V. Fock, *Approximation method for the solution of the quantum mechanical multi-body problems*, Z. Phys. **61**, 126 (1930).
- [14] V. Fock, *“Selfconsistent field” with Exchange for Sodium*, Z. Phys. **62**, 795 (1930).
- [15] R. S. Mulliken, *Electronic structures of polyatomic molecules and valence. II. General considerations*, Phys. Rev. **41**, 49 (1932).
- [16] C. C. J. Roothaan, *New developments in molecular orbital theory*, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- [17] J. C. Slater, *Analytic atomic wave functions*, Phys. Rev. **42**, 33 (1932).
- [18] S. F. Boys, *Electronic wave functions .I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system*, P. Roy. Soc. Lond. A. Mat. **200**, 542 (1950).
- [19] W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople, *Self-consistent molecular-orbital methods .I. Use of gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals*, J. Chem. Phys. **51**, 2657 (1969).
- [20] T. H. Dunning, *Gaussian-basis sets for use in correlated molecular calculations .I. The atoms boron through neon and hydrogen*, J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).
- [21] D. W. Schwenke, *The extrapolation of one-electron basis sets in electronic structure calculations : How it should work and how it can be made to work*, J. Chem. Phys. **122** (2005).
- [22] D. W. Schwenke, *On one-electron basis set extrapolation of atomic and molecular correlation energies*, Mol. Phys. **110**, 2557 (2012).
- [23] A. Rauk, L. C. Allen, and E. Clementi, *Electronic structure and inversion barrier of ammonia*, J. Chem. Phys. **52**, 4133 (1970).
- [24] I. Shavitt, *The history and evolution of Configuration Interaction*, Mol. Phys. **94**, 3 (1998).
- [25] A. Szabo and N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Books on Chemistry Series, Dover Publications, 1996.



- [26] M. Nooijen, K. R. Shamasundar, and D. Mukherjee, *Reflections on size-extensivity, size-consistency and generalized extensivity in many-body theory*, Mol. Phys. **103**, 2277 (2005).
- [27] S. R. Langhoff and E. R. Davidson, *Configuration Interaction calculations on nitrogen molecule*, Int. J. Quantum Chem. **8**, 61 (1974).
- [28] L. Meissner, *Size-consistency corrections for configuration interaction calculations*, Chem. Phys. Lett. **146**, 204 (1988).
- [29] P. G. Szalay, *Analytic energy derivatives for coupled-cluster methods describing excited-states - general formulas and comparison of computational costs*, Int. J. Quantum Chem. **55**, 151 (1995).
- [30] P. G. Szalay, *Configuration Interaction : Corrections for size-consistency*, John Wiley & Sons, Ltd, 2002.
- [31] J. A. Pople, R. Seeger, and R. Krishnan, *Variational configuration interaction methods and comparison with perturbation theory*, Int. J. Quantum Chem. **12**, 149 (1977).
- [32] F. Spiegelmann, J. P. Malrieu, D. Maynaud, and J. P. Zurrú, *Essay - About the role of correlation in atoms and molecules and its determination*, J. Chim. Phys. PCB. **83**, 69 (1986).
- [33] R. Shepard, *The Multiconfiguration Self-Consistent Field Method*, John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [34] D. R. Hartree, W. Hartree, and B. Swirles, *Self-consistent field, including exchange and superposition of configurations, with some results for oxygen*, Philos. T. Roy. Soc. A **238**, 229 (1940).
- [35] B. O. Roos, *The Complete Active Space Self-Consistent Field Method and its Applications in Electronic Structure Calculations*, John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [36] H. J. Werner and E. A. Reinsch, *The self-consistent electron pairs method for multiconfiguration reference state functions*, J. Chem. Phys. **76**, 3144 (1982).
- [37] H. J. Werner and P. J. Knowles, *An efficient internally contracted multiconfiguration reference configuration-interaction method*, J. Chem. Phys. **89**, 5803 (1988).
- [38] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, and J. S. Binkley, *Electron correlation theories and their application to study of simple reaction potential surfaces*, Int. J. Quantum Chem. **14**, 545 (1978).

- [39] G. D. Purvis and R. J. Bartlett, *A full coupled-cluster singles and doubles model - the inclusion of disconnected triples*, J. Chem. Phys. **76**, 1910 (1982).
- [40] R. J. Bartlett and M. Musial, *Coupled-cluster theory in quantum chemistry*, Rev. Mod. Phys. **79**, 291 (2007).
- [41] F. Coester and H. Kummel, *Short-range correlations in nuclear wave functions*, Nucl. Phys. **17**, 477 (1960).
- [42] J. Noga and R. J. Bartlett, *The full CCSDT model for molecular electronic-structure*, J. Chem. Phys. **86**, 7041 (1987).
- [43] N. Oliphant and L. Adamowicz, *Multireference coupled-cluster method using a single-reference formalism*, J. Chem. Phys. **94**, 1229 (1991).
- [44] S. A. Kucharski and R. J. Bartlett, *Hilbert space multireference coupled-cluster methods. I. the single and double excitation model*, J. Chem. Phys. **95**, 8227 (1991).
- [45] M. Kállay, P. G. Szalay, and P. R. Surján, *A general state-selective multireference coupled-cluster algorithm*, J. Chem. Phys. **117**, 980 (2002).
- [46] S. Koch and W. Kutzelnigg, *Comparison of CEPA and CP-MET methods*, Theor. Chim. Acta **59**, 387 (1981).
- [47] P. G. Szalay, *Towards state-specific formulation of multireference coupled-cluster theory : Coupled Electron Pair Approximations (CEPA) leading to multireference configuration interaction (MR-CI) type equations* Recent Advances in Coupled-Cluster Methods, volume 3, pages 81–123, World Scientific, 1997.
- [48] R. J. Gdanitz and R. Ahlrichs, *The averaged coupled-pair functional (ACPF) : A size-extensive modification of MR-CI(SD)*, Chem. Phys. Lett. **143**, 413 (1988).
- [49] R. J. Gdanitz, *A new version of the multireference averaged coupled-pair functional (MR-ACPF-2)*, Int. J. Quantum Chem. **85**, 281 (2001).
- [50] P. G. Szalay and R. J. Bartlett, *Multi-reference averaged quadratic coupled-cluster method : a size-extensive modification of multi-reference CI*, Chem. Phys. Lett. **214**, 481 (1993).
- [51] P. G. Szalay and R. J. Bartlett, *Approximately extensive modifications of the multi-reference configuration interaction method : A theoretical and practical analysis*, J. Chem. Phys. **103**, 3600 (1995).
- [52] M. Ernzerhof, C. M. Marian, and S. D. Peyerimhoff, *On the calculation of 1st-order properties - Expectation value versus energy derivative approach*, Int. J. Quantum Chem. **43**, 659 (1992).

- [53] H. J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, and Others, *MOLPRO, version 2012.1, a package of ab initio programs*, 2012.
- [54] J. Lipinski, *On the consequences of the violation of the Hellmann-Feynman theorem in calculations of electric properties of molecules*, Chem. Phys. Lett. **363**, 313 (2002).
- [55] M. Kállay, J. Gauss, and P. G. Szalay, *Analytic first derivatives for general coupled-cluster and Configuration Interaction models*, J. Chem. Phys. **119**, 2991 (2003).
- [56] J. F. Stanton, J. Gauss, M. E. Harding, and P. G. Szalay, *CFOUR, version 2.0, Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry*, 2014.
- [57] L. S. Rothman, I. E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. C. Benner, P. F. Bernath, and Others, *The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database*, J. Quant. Spectrosc. Ra. **130**, 4 (2013).
- [58] N. Jacquinet-Husson, L. Crepeau, R. Armante, C. Boutammine, A. Chedin, N. A. Scott, and Others, *The 2009 edition of the GEISA spectroscopic database*, J. Quant. Spectrosc. Ra. **112**, 2395 (2011).
- [59] Y. L. Babikov, S. N. Mikhailenko, A. Barbe, and V. G. Tyuterev, *S&MPO : An information system for ozone spectroscopy on the WEB*, J. Quant. Spectrosc. Ra. **145**, 169 (2014).
- [60] V. G. Tyuterev et al., *TDS spectroscopic data-bank for spherical tops - DOS version*, J. Quant. Spectrosc. Ra. **52**, 459 (1994).
- [61] H. Partridge and D. W. Schwenke, *The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive ab initio calculations and experimental data*, J. Chem. Phys. **106**, 4618 (1997).
- [62] S. Carter, J. M. Bowman, and N. C. Handy, *Extensions and tests of "multimodes" : a code to obtain accurate vibration/rotation energies of many-mode molecules*, Theor. Chem. Acc. **100**, 191 (1998).
- [63] O. L. Polyansky et al., *High-accuracy ab initio rotation-vibration transitions for water*, Science **299**, 539 (2003).
- [64] P. Cassam-Chenai and J. Lievin, *Alternative perturbation method for the molecular vibration-rotation problem*, Int. J. Quantum Chem. **93**, 245 (2003).
- [65] J. Tennyson, J. R. Henderson, and N. G. Fulton, *DVR3D - For The Fully Point-wise Calculation of Ro-Vibrational Spectra of Triatomic-Molecules*, Comput. Phys. Commun. **86**, 175 (1995).

- [66] S. N. Yurchenko, W. Thiel, and P. Jensen, *Theoretical ROVibrational Energies (TROVE) : A robust numerical approach to the calculation of rovibrational energies for polyatomic molecules*, J. Mol. Spectrosc. **245**, 126 (2007).
- [67] G. Avila and T. Carrington Jr., *Solving the vibrational Schrödinger equation using bases pruned to include strongly coupled functions and compatible quadratures*, J. Chem. Phys. **137** (2012).
- [68] V. Tyuterev, S. Tashkun, M. Rey, R. Kochanov, A. Nikitin, and T. Delahaye, *Accurate Spectroscopic Models for Methane Polyads Derived from a Potential Energy Surface Using High-Order Contact Transformations*, J. Phys. Chem. A **117**, 13779 (2013).
- [69] B. T. Sutcliffe and J. Tennyson, *The construction and fitting of molecular-potential energy surfaces and their use in vibration-rotation calculations*, Int. J. Quantum Chem. , 507 (1986).
- [70] A. V. Nikitin, F. Holka, V. G. Tyuterev, and J. Fremont, *Vibration energy levels of the PH<sub>3</sub>, PH<sub>2</sub>D, and PHD<sub>2</sub> molecules calculated from high order potential energy surface*, J. Chem. Phys. **130** (2009).
- [71] A. V. Nikitin, M. Rey, and V. G. Tyuterev, *Rotational and vibrational energy levels of methane calculated from a new potential energy surface*, Chem. Phys. Lett. **501**, 179 (2011).
- [72] A. V. Nikitin, M. Rey, and V. G. Tyuterev, *Rotational and vibrational energy levels of methyl fluoride calculated from a new potential energy surface*, J. Mol. Spectrosc. **274**, 28 (2012).
- [73] G. Avila and T. Carrington Jr., *Using a pruned basis, a non-product quadrature grid, and the exact Watson normal-coordinate kinetic energy operator to solve the vibrational Schrodinger equation for C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>*, J. Chem. Phys. **135** (2011).
- [74] S. Carter, A. R. Sharma, and J. M. Bowman, *First-principles calculations of rovibrational energies, dipole transition intensities and partition function for ethylene using MULTIMODE*, J. Chem. Phys. **137** (2012).
- [75] C. de Bergh, R. Courtin, B. Bezaud, A. Coustenis, and Others, *Applications of a new set of methane line parameters to the modeling of Titan's spectrum in the 1.58 μm window*, Planet. Sp. Sci. **61**, 85 (2012).
- [76] G. Tinetti, T. Encrenaz, and A. Coustenis, *Spectroscopy of planetary atmospheres in our Galaxy*, Astron. Astrophys. Rev. **21** (2013).

- [77] M. Rey, A. V. Nikitin, and V. G. Tyuterev, *Theoretical hot methane line lists up to  $T=2000K$  for astrophysical applications*, *Astrophys. J.* **789**, 2 (2014).
- [78] Y. A. Ba et al., *MeCaSDa and ECaSDa : methane and ethene calculated spectroscopic databases for the virtual atomic and molecular data centre*, *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **130**, 62 (2013).
- [79] O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, Y. S. Aslapovskaya, and V. M. Horneman, *High resolution spectroscopic study of  $C_2H_4$  : Re-analysis of the ground state and  $\nu_4$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_{10}$ , and  $\nu_{12}$  vibrational bands*, *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **118**, 14 (2013).
- [80] M. A. Loroño Gonzalez et al., *High-resolution spectroscopy and preliminary global analysis of C-H stretching vibrations of  $C_2H_4$  in the 3000 and 6000  $cm^{-1}$  regions*, *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **111**, 2265 (2010).
- [81] T. L. Tan, S. Y. Lau, P. P. Ong, K. L. Goh, and H. H. Teo, *High-resolution Fourier transform infrared spectrum of the  $\nu_{12}$  fundamental band of ethylene ( $C_2H_4$ )*, *J. Mol. Spectrosc.* **203**, 310 (2000).
- [82] G. B. Lebron and T. L. Tan, *High-resolution Fourier transform infrared spectrum of the  $\nu_{11}$  band of ethylene ( $(C_2H_4)$ -C-12)*, *J. Mol. Spectrosc.* **288**, 11 (2013).
- [83] M. Rotger, V. Boudon, and J. V. Auwera, *Line positions and intensities in the  $\nu_{12}$  band of ethylene near 1450  $cm^{-1}$  : An experimental and theoretical study*, *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **109**, 952 (2008).
- [84] O. N. Ulenikov, G. A. Onopenko, E. S. Bekhtereva, T. M. Petrova, A. M. Solodov, and A. A. Solodov, *High resolution study of the  $\nu_5 + \nu_{12}$  band of  $C_2H_4$* , *Mol. Phys.* **108**, 637 (2010).
- [85] W. J. Lafferty, J. M. Flaud, and F. K. Tchana, *The high-resolution infrared spectrum of ethylene in the 1800-2350  $cm^{-1}$  spectral region*, *Mol. Phys.* **109**, 2501 (2011).
- [86] J. Harper, A. R. Morrisson, and J. L. Duncan, *Fourier-transform infrared spectroscopic analyses of the epsilon-12 fundamentals of  $C_2H_4$  and  $C_2D_4$* , *Chem. Phys. Lett.* **83**, 32 (1981).
- [87] N. Dam, R. Engeln, J. Reuss, A. Pine, and A. Fayt, *Ethylene hot bands from molecular jet double-resonance spectroscopy*, *J. Mol. Spectrosc.* **139**, 215 (1990).
- [88] J. Oomens, J. Reuss, G. C. Mellau, S. Klee, I. Gulaczyk, and A. Fayt, *The ethylene hot band spectrum near 3000  $cm^{-1}$* , *J. Mol. Spectrosc.* **180**, 236 (1996).
- [89] T. L. Tan, K. L. Goh, P. P. Ong, and H. H. Teo, *Analysis of the  $\nu_{12}$  band of ethylene-C-13(2) by high-resolution FTIR spectroscopy*, *J. Mol. Spectrosc.* **207**, 189 (2001).

- [90] T. L. Tan, L. L. Kang, K. L. Goh, and H. H. Teo, *Analysis of the  $\nu_{11}$  band of ethylene- $C-13(2)$  by high-resolution Fourier transform infrared spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **393**, 343 (2004).
- [91] T. L. Tan, M. G. Gabona, and G. B. Lebron, *The  $\nu_{12}$  band of  $C_2D_4$* , J. Mol. Spectrosc. **266**, 113 (2011).
- [92] J.-M. Flaud, W. J. Lafferty, R. Sams, and V. M. Devi, *High resolution analysis of the ethylene-1- $^{13}C$  spectrum in the 8.4-14.3- $\mu m$  region*, J. Mol. Spectrosc. **259**, 39 (2010).
- [93] T. J. Lee, W. D. Allen, and H. F. Schaefer, *The analytic evaluation of energy 1st derivatives for 2-configuration self-consistent-field configuration-interaction (TCSCF-CI) wave-functions - application to ozone and ethylene*, J. Chem. Phys. **87**, 7062 (1987).
- [94] N. C. Handy, C. W. Murray, and R. D. Amos, *Study of  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ , and  $C_6H_6$  using Kohn-Sham theory*, J. Phys. Chem. **97**, 4392 (1993).
- [95] K. Machida and Y. Tanaka, *Anharmonic-force field of ethylene*, J. Chem. Phys. **61**, 5040 (1974).
- [96] J. M. L. Martin, T. J. Lee, P. R. Taylor, and J. P. Francois, *The anharmonic-force field of ethylene,  $C_2H_4$ , by means of accurate ab-initio calculations*, J. Chem. Phys. **103**, 2589 (1995).
- [97] W. Raballand, M. Rotger, V. Boudon, and M. Loëte, *Spectroscopy of  $X_2Y_4$  ( $D_{2h}$ ) molecules : tensorial formalism adapted to the  $O(3) \supset D_{2h}$  chain, Hamiltonian and transition moment operators*, J. Mol. Spectrosc. **217**, 239 (2003).
- [98] D. Papoušek and M. R. Aliev, *Molecular vibrational-rotational spectra : theory and applications of high resolution infrared, microwave, and Raman spectroscopy of polyatomic molecules*, Amsterdam ; New York : Elsevier Scientific Pub. Co., 1982.
- [99] P. R. Bunker and P. Jensen, *Molecular symmetry and spectroscopy*, Ottawa : NRC Research Press, 2nd edition, 1998.
- [100] J. L. Duncan and E. Hamilton, *An improved general harmonic force-field for ethylene*, Theochem-J. Mol. Struc. **1**, 65 (1981).
- [101] T. J. Lee and P. R. Taylor, *A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods*, Int. J. Quantum Chem. **23**, 199 (1989).
- [102] C. L. Janssen and I. M. B. Nielsen, *New diagnostics for coupled-cluster and Moller-Plesset perturbation theory*, Chem. Phys. Lett. **290**, 423 (1998).

- [103] T. J. Lee, *Comparison of the T-1 and D-1 diagnostics for electronic structure theory : a new definition for the open-shell D-1 diagnostic*, Chem. Phys. Lett. **372**, 362 (2003).
- [104] H. Lischka, R. Shepard, F. B. Brown, and I. Shavitt, *New implementation of the graphical unitary-group approach for multi-reference direct configuration-interaction calculations*, Int. J. Quantum Chem. **15**, 91 (1981).
- [105] H. Lischka, R. Shepard, I. Shavitt, and R. M. Pitzer, *COLUMBUS, release 7.0 (2012), quantum chemistry programs*, 2012.
- [106] J. L. Duncan, D. C. McKean, and P. D. Mallinso, *Infrared crystal spectra of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>D<sub>4</sub>, and AS-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>D<sub>2</sub> and general harmonic force field of ethylene*, J. Mol. Spectrosc. **45**, 221 (1973).
- [107] F. Pawłowski et al., *Molecular equilibrium structures from experimental rotational constants and calculated vibration-rotation interaction constants*, J. Chem. Phys. **116**, 6482 (2002).
- [108] A. V. Nikitin, M. Rey, and V. G. Tyuterev, *New dipole moment surfaces of methane*, Chem. Phys. Lett. **565**, 5 (2013).
- [109] R. Rey, *Transformation from internal coordinates to Cartesian displacements in the Eckart frame for a triatomic molecule*, Chem. Phys. **229**, 217 (1998).
- [110] B. T. Sutcliffe and J. Tennyson, *A general treatment of vibration-rotation coordinates for triatomic-molecules*, Int. J. Quantum Chem. **39**, 183 (1991).
- [111] M. J. Bramley and T. Carrington, *A general discrete variable method to calculate vibrational-energy levels of 3-atom and 4-atom molecules*, J. Chem. Phys. **99**, 8519 (1993).
- [112] C. G. J. Jacobi, *Sur l'élimination des noeuds dans le problème des trois corps*, J. Reine Angew. Math. **26**, 115 (1843).
- [113] R. Radau, *Sur une transformation des équations différentielles de la dynamique*, Ann. Sci. Ec. Norm. S. **5**, 311 (1868).
- [114] C. Eckart, *Some studies concerning rotating axes and polyatomic molecules*, Phys. Rev. **47**, 552 (1935).
- [115] T. C. Thompson and D. G. Truhlar, *Optimization of vibrational coordinates, with an application to the water molecule*, J. Chem. Phys. **77**, 3031 (1982).
- [116] B. T. Sutcliffe and J. Tennyson, *A generalized-approach to the calculation of ro-vibrational spectra of triatomic-molecules*, Mol. Phys. **58**, 1053 (1986).

- [117] B. T. Sutcliffe, *Coordinates systems and transformations*, in *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*, volume 1, chapter 31, pages 485–500, Wiley, Chichester, 2003.
- [118] B. T. Sutcliffe, *Molecular Hamiltonians*, in *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*, volume 1, chapter 32, pages 501–525, Wiley, Chichester, 2003.
- [119] B. T. Sutcliffe, *The Eckart Hamiltonian for molecules : a critical exposition*, in *Quantum Dynamics of Molecules : The New Experimental Challenge to Theorists*, volume 57 of *NATO Advanced Study Institutes Series*, pages 1–37, Springer US, 1980.
- [120] B. Podolsky, *Quantum-mechanically correct form of Hamiltonian function for conservative systems*, *Phys. Rev.* **32**, 812 (1928).
- [121] E. B. Wilson, *Some mathematical methods for the study of molecular vibrations*, *J. Chem. Phys.* **9**, 76 (1941).
- [122] N. C. Handy, *The derivation of vibration-rotation kinetic-energy operators, in internal coordinates*, *Mol. Phys.* **61**, 207 (1987).
- [123] J. Pesonen and L. Halonen, *Recent advances in the theory of vibration-rotation hamiltonians*, in *Adv. Chem. Phys.*, edited by I. Prigogine and S. A. Rice, volume 125 of *Advances in Chemical Physics*, pages 269–349, 2003.
- [124] E. B. Wilson and J. B. Howard, *The vibration-rotation energy levels of polyatomic molecules I. Mathematical theory of semirigid asymmetrical top molecules*, *J. Chem. Phys.* **4**, 260 (1936).
- [125] J. K. G. Watson, *Simplification of molecular vibration-rotation Hamiltonian*, *Mol. Phys.* **15**, 479 (1968).
- [126] J. K. G. Watson, *Vibration-rotation Hamiltonian of linear molecules*, *Mol. Phys.* **19**, 465 (1970).
- [127] E. B. Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations : The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover Books on Chemistry Series, Dover Publications, 1955.
- [128] C. D. Lin, *Hyperspherical coordinate approach to atomic and other Coulombic three-body systems*, *Phys. Rep.* **257**, 1 (1995).
- [129] D. Lauvergnat and A. Nauts, *Exact numerical computation of a kinetic energy operator in curvilinear coordinates*, *J. Chem. Phys.* **116**, 8560 (2002).



- [130] F. Gatti and C. Iung, *Exact and constrained kinetic energy operators for polyatomic molecules : The polyspherical approach*, Phys. Rep. **484**, 1 (2009).
- [131] Y. Justum, M. Menou, A. Nauts, and X. Chapuisat, *N-atom molecular systems : bunch of relative position vectors, local coordinates and quantum-mechanical kinetic energy operators*, Chem. Phys. **223**, 211 (1997).
- [132] A. Csaszar and N. Handy, *On the form of the exact quantum-mechanical vibrational kinetic-energy operator for penta-atomic molecules in internal coordinates*, Mol. Phys. **86**, 959 (1995).
- [133] J. Makarewicz and A. Skalozub, *Exact quantum mechanical kinetic energy operator in valence coordinates for internal motions of a polyatomic molecule*, Chem. Phys. Lett. **306**, 352 (1999).
- [134] D. Luckhaus, *6D vibrational quantum dynamics : Generalized coordinate discrete variable representation and (a)diabatic contraction*, J. Chem. Phys. **113**, 1329 (2000).
- [135] J. Makarewicz, *Computational molecular spectroscopy*, chapter ch. 12, page 391, Wiley, Chichester ; New York, 2000.
- [136] E. Matyus, G. Czako, and A. G. Csaszar, *Toward black-box-type full- and reduced-dimensional variational (ro)vibrational computations*, J. Chem. Phys. **130**, 134112 (2009).
- [137] P. M. Morse, *Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels*, Phys. Rev. **34**, 57 (1929).
- [138] A. H. Stroud and D. Secrest, *Gaussian quadrature formulas*, Prentice-Hall series in automatic computation, Prentice-Hall, 1966.
- [139] G. Szegő, *Orthogonal Polynomials*, volume 23, American Mathematical Society Colloquium Publications, 1939.
- [140] J. M. Bowman, T. Carrington, and H.-D. Meyer, *Variational quantum approaches for computing vibrational energies of polyatomic molecules*, Mol. Phys. **106**, 2145 (2008).
- [141] J. C. Light, I. P. Hamilton, and J. V. Lill, *Generalized discrete variable approximation in quantum-mechanics*, J. Chem. Phys. **82**, 1400 (1985).
- [142] Z. Bacic and J. C. Light, *Theoretical methods for rovibrational states of floppy molecules*, Annu. Rev. Phys. Chem. **40**, 469 (1989).
- [143] C. Leforestier, *Grid representation of rotating triatomics*, J. Chem. Phys. **94**, 6388 (1991).

- [144] J. C. Light and T. Carrington, *Discrete-variable representations and their utilization*, in *Adv. Chem. Phys.*, edited by I. Prigogine and S. A. Rice, volume 114 of *Advances in Chemical Physics*, pages 263–310, 2000.
- [145] C. Lanczos, *An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators*, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **45**, 255 (1950).
- [146] J. K. G. Watson, *Different forms of effective Hamiltonians*, *Mol. Phys.* **103**, 3283 (2005).
- [147] P. Cassam-Chenai, *Rayleigh-Schrodinger perturbation theory generalized to eigenoperators in non-commutative rings*, *J. Math. Chem.* **49**, 821 (2011).
- [148] M. Rey, A. V. Nikitin, and V. G. Tyuterev, *Complete nuclear motion Hamiltonian in the irreducible normal mode tensor operator formalism for the methane molecule*, *J. Chem. Phys.* **136**, 244106 (2012).
- [149] M. Rey, A. V. Nikitin, and V. G. Tyuterev, *First principles intensity calculations of the methane rovibrational spectra in the infrared up to  $9300\text{ cm}^{-1}$* , *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 10049 (2013).
- [150] E. Matyus, G. Czako, B. T. Sutcliffe, and A. G. Csaszar, *Vibrational energy levels with arbitrary potentials using the Eckart-Watson Hamiltonians and the discrete variable representation*, *J. Chem. Phys.* **127** (2007).
- [151] P. Cassam-Chenai and J. Lievin, *Ab initio calculation of the rotational spectrum of methane vibrational ground state*, *J. Chem. Phys.* **136** (2012).
- [152] B. T. Darling and D. M. Dennison, *The water vapor molecule*, *Phys. Rev.* **57**, 128 (1940).
- [153] J. H. Meal and S. R. Polo, *Vibration-rotation interaction in polyatomic molecules .I. Zeta-matrices*, *J. Chem. Phys.* **24**, 1119 (1956).
- [154] B. L. Crawford and W. H. Fletcher, *The determination of normal coordinates*, *J. Chem. Phys.* **19**, 141 (1951).
- [155] A. R. Hoy, I. M. Mills, and G. Strey, *Anharmonic force constant calculations*, *Mol. Phys.* **24**, 1265 (1972).
- [156] M. R. Aliev and J. K. G. Watson, *Vibration-rotation theory*, in *Molecular Spectroscopy : Modern Research*, chapter 1, pages 2–67, Number vol. 3, Elsevier Science, 1985.
- [157] G. Amat, H. H. Nielsen, and T. G., *Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules*, volume 76, pages 85–86, Wiley, 1971.

- [158] Z. Z. Xin, Y. B. Duan, H. M. Zhang, M. Hirayama, and K. I. Matumoto, *Excited two-photon coherent state of the radiation field*, J. Phys. B-At. Mol. Opt. **29**, 4493 (1996).
- [159] M. Rey, F. Michelot, and V. G. Tyuterev, *Formalism of the displaced squeezed Fock states for variational calculations of highly excited ro-vibrational levels : Diatomic molecules*, Phys. Rev. A **78**, 22511 (2008).
- [160] Y. Makushkin and V. Tyuterev, *Perturbation Methods and Effective Hamiltonians in Molecular Spectroscopy [in Russian]*, Nauka : Novosibirsk, Russia, 1984.
- [161] M. Rey, A. V. Nikitin, and V. G. Tyuterev, *Ab initio ro-vibrational Hamiltonian in irreducible tensor formalism : a method for computing energy levels from potential energy surfaces for symmetric-top molecules*, Mol. Phys. **108**, 2121 (2010).
- [162] P. Cassam-Chenai and A. Ilmane, *Frequently asked questions on the mean field configuration interaction method. I-distinguishable degrees of freedom*, J. Math. Chem. **50**, 652 (2012).
- [163] T. Delahaye, A. Nikitin, M. Rey, P. G. Szalay, and V. G. Tyuterev, *A new accurate ground-state potential energy surface of ethylene and predictions for rotational and vibrational energy levels*, J. Chem. Phys. **141**, 104301 (2014).
- [164] W. Ritz, *Über eine neue Methode zur Lösung gewisser Variationsprobleme der mathematischen Physik*, J. Reine Angew. Math. **135**, 1 (1908).
- [165] M. Rey and V. G. Tyuterev, *Adiabatic and non-adiabatic corrections to rovibrational energies of diatomic molecules : variational calculations with experimental accuracy*, Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 2538 (2007).
- [166] A. Kratzer, *The rotation spectrum of halogen hydrogens*, Z. Phys. **3**, 289 (1920).
- [167] G. Pöschl and E. Teller, *Comments on the quantum mechanics of the anharmonic oscillator.*, Z. Phys. **83**, 143 (1933).
- [168] M. Rey and F. Michelot, *Matrix elements for powers of  $x$ -dependent operators for the hyperbolic Pöschl-Teller potentials*, J. Phys. A-Math. Theor. **42** (2009).
- [169] M. Rey and F. Michelot, *Closed expressions for matrix elements of the trigonometric Poschl-Teller potential*, Phys. Lett. A **374**, 4761 (2010).
- [170] O. Klein, *For the calculation of potential curves for diatomic molecules with spectral help*, Z. Phys. **76**, 226 (1932).
- [171] P. M. Davidson, *Eigenfunctions for calculating electronic vibrational intensities*, P. Roy. Soc. Lond. A. Mat. **135**, 459 (1932).

- [172] H. P. Yuen, *2-photon coherent states of radiation-field*, Phys. Rev. A **13**, 2226 (1976).
- [173] C. M. Caves, *Quantum-mechanical noise in an interferometer*, Phys. Rev. D **23**, 1693 (1981).
- [174] R. N. Zare, *Angular momentum : understanding spatial aspects in chemistry and physics*, George Fisher Baker non-resident lectureship in chemistry at Cornell University, Wiley, 1988.
- [175] S. C. Wang, *On the asymmetrical top in quantum mechanics*, Phys. Rev. **34**, 243 (1929).
- [176] R. Georges, M. Bach, and M. Herman, *The vibrational energy pattern in ethylene ((C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)-C-12)*, Mol. Phys. **97**, 279 (1999).
- [177] A. K. Mose, F. Hegelund, and F. M. Nicolaisen, *The High-Resolution infrared-spectrum of ethylene-D<sub>4</sub> below 1200 cm<sup>-1</sup>*, J. Mol. Spectrosc. **137**, 286 (1989).
- [178] F. J. Mompean, R. Escribano, S. Montero, J. Bendtsen, and R. J. Butcher, *The Raman-spectrum of C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> near 1000 cm<sup>-1</sup> - the Coriolis coupled  $\nu_3$  and  $\nu_6$  bands*, J. Mol. Spectrosc. **116**, 48 (1986).
- [179] T. L. Tan, K. L. Goh, P. P. Ong, and H. H. Teo, *High-resolution FTIR spectrum of the  $\nu_9$  band of ethylene-D-4 (C<sub>2</sub>D<sub>4</sub>)*, J. Mol. Spectrosc. **202**, 249 (2000).
- [180] J. L. Duncan, *The  $\nu_5 + \nu_9$  carbon-deuterium stretching combination band of ethylene-D<sub>4</sub> - a case of almost exact accidental degeneracy of vibration levels*, Mol. Phys. **83**, 159 (1994).
- [181] J. L. Duncan and A. M. Ferguson, *Local mode and normal mode interpretations of the CH and CD stretching vibrational manifolds in C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>D<sub>4</sub>*, J. Chem. Phys. **89**, 4216 (1988).
- [182] T. L. Tan, K. L. Goh, P. P. Ong, and H. H. Teo, *High-resolution Fourier transform infrared spectroscopy and analysis of the  $\nu_{12}$  fundamental band of ethylene-D<sub>4</sub>*, Chem. Phys. Lett. **315**, 82 (1999).
- [183] K. L. Goh, T. L. Tan, P. P. Ong, and H. H. Teo, *High-resolution FTIR spectroscopy of the  $\nu_{11}$  and  $\nu_2 + \nu_7$  bands of ethylene-D<sub>4</sub>*, Mol. Phys. **98**, 583 (2000).
- [184] T. L. Tan and G. B. Lebron, *The  $\nu_{12}$  band of ethylene-1-C-13 ((CCH<sub>4</sub>)-C-13-C-12) by high-resolution FTIR spectroscopy*, J. Mol. Spectrosc. **261**, 63 (2010).

- [185] J. M. Flaud, W. J. Lafferty, V. M. Devi, R. L. Sams, and D. C. Benner, *Absolute line intensities and self-broadened half-width coefficients in the ethylene-1-C-13 bands in the 700-1190 cm<sup>-1</sup> region*, J. Mol. Spectrosc. **267**, 3 (2011).
- [186] A. V. Nikitin, *Vibrational energy levels of methyl chloride calculated from full dimensional ab initio potential energy surface*, J. Mol. Spectrosc. **252**, 17 (2008).
- [187] M.-T. Bourgeois, A. Alkadrou, M. Rotger, J. Vander Auwera, and V. Boudon, *Global frequency and intensity analysis of the  $\nu_{10}/\nu_7/\nu_4/\nu_{12}$  band system of <sup>12</sup>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> at 10  $\mu$ m using D<sub>2h</sub> Top Data System*, en préparation...
- [188] A. Ben Hassen, F. K. Tchana, J. M. Flaud, W. J. Lafferty, X. Landsheere, and H. Aroui, *Absolute line intensities for ethylene from 1800 to 2350 cm<sup>-1</sup>*, J. Mol. Spectrosc. **282**, 30 (2012).
- [189] M. Rey, A. V. Nikitin, and V. G. Tyuterev, *Accurate first-principles calculations for <sup>12</sup>CH<sub>3</sub>D infrared spectra from isotopic and symmetry transformations*, J. Chem. Phys. **141**, (2014).
- [190] *Rapport et Projet d'activité de l'équipe Physique moléculaire théorique et modélisation numérique du Groupe de Spectroscopie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA) UMR CNRS 6889/7331, Université de Reims*, (2006,2010).
- [191] J.-P. Champion, M. Loëte, and G. Pierre, *Spherical top spectra*, in *Spectroscopy of the Earth's Atmosphere and Interstellar Medium*, pages 339–422, Elsevier Science, 1992.
- [192] V. Boudon, M. Rey, and M. Loëte, *The vibrational levels of methane obtained from analyses of high-resolution spectra*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **98**, 394 (2006).
- [193] J. C. Hilico, J. P. Champion, S. Toumi, V. G. Tyuterev, and S. A. Tashkun, *New Analysis of the Pentad System of Methane and Prediction of the (Pentad-Pentad) Spectrum*, J. Mol. Spectrosc. **168**, 455 (1994).
- [194] L. Féjard, J. P. Champion, J. M. Jouvard, L. R. Brown, and A. S. Pine, *The Intensities of Methane in the 3-5  $\mu$ m Region Revisited*, J. Mol. Spectrosc. **201**, 83 (2000).
- [195] J. P. Champion, J. C. Hilico, and L. R. Brown, *The vibrational ground state of <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> and <sup>13</sup>CH<sub>4</sub>*, J. Mol. Spectrosc. **133**, 244 (1989).
- [196] C. Roche and J.-P. Champion, *Analysis of dyad-dyad transitions of <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> and <sup>13</sup>CH<sub>4</sub>*, Can. J. Phys. **69**, 40 (1991).

- [197] M. Rotger, V. Boudon, and M. Loëte, *Spectroscopy of  $XY_5Z$  ( $C_{4v}$ ) molecules : A tensorial formalism adapted to the  $O(3) \supset O_h \supset C_{4v}$  chain*, J. Mol. Spectrosc. **200**, 123 (2000).
- [198] M. Rotger, V. Boudon, and M. Loëte, *Spectroscopy of  $XY_2Z_2$  ( $C_{2v}$ ) molecules : A tensorial formalism adapted to the  $O(3) \supset T_d \supset C_{2v}$  chain. Application to the ground state of  $SO_2F_2$* , J. Mol. Spectrosc. **216**, 297 (2002).
- [199] M. Rey, V. Boudon, and M. Loëte, *Tensorial development of the rovibronic Hamiltonian and transition moment operators for octahedral molecules*, J. Mol. Struct. **599**, 125 (2001).
- [200] M. Rey, V. Boudon, M. Loëte, P. Asselin, P. Soulard, and L. Manceron, *The spectrum of an octahedral molecule in a degenerate electronic state : The  $\nu_6$  fundamental band of jet-cooled  $V(CO)_6$* , J. Chem. Phys. **114**, 10773 (2001).
- [201] M. Rey, V. Boudon, M. Rotger, M. Loëte, H. Hollenstein, and M. Quack, *Spectroscopy of Octahedral Molecules in A Degenerate Electronic State : First Detailed Investigation of the  $720\text{ cm}^{-1}$  Region of Jet-cooled  $ReF_6$* . en préparation.
- [202] A. V. Nikitin, V. Boudon, C. Wenger, S. Albert, L. R. Brown, S. Bauerecker, and M. Quack, *High resolution spectroscopy and the first global analysis of the Tetradecad region of methane  $^{12}CH_4$* , Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 10071 (2013).
- [203] V. I. Perevalov and V. Tyuterev, *Reduction of the centrifugal distortion Hamiltonian of asymmetric top molecules in the case of accidental resonances : Two interacting states. Lower-order terms*, J. Mol. Spectrosc. **96**, 56 (1982).
- [204] V. I. Perevalov, V. Tyuterev, and B. I. Zhilinskii, *Ambiguity of spectroscopic parameters in the case of accidental vibration-rotation resonances in tetrahedral molecules.  $r^2J$  and  $r^2J^2$  terms for  $E-F2$  interacting states*, Chem. Phys. Lett. **104**, 455 (1984).
- [205] V. Tyuterev, J. P. Champion, G. Pierre, and V. I. Perevalov, *Parameters of reduced Hamiltonian and invariant parameters of interacting  $E$  and  $F2$  fundamentals of tetrahedral molecules :  $\nu_2$  and  $\nu_4$  bands of  $^{12}CH_4$  and  $^{28}SiH_4$* , J. Mol. Spectrosc. **120**, 49 (1986).
- [206] M. Rey, A. V. Nikitin, and V. G. Tyuterev, *Predictions for methane spectra from potential energy and dipole moment surfaces : Isotopic shifts and comparative study of  $(CH_4)$ - $C-13$  and  $(CH_4)$ - $C-12$* , J. Mol. Spectrosc. **291**, 85 (2013).
- [207] J. H. Van Vleck, *On  $\sigma$ -type doubling and electron spin in the spectra of diatomic molecules*, 1929.

- [208] H. H. Nielsen, *The vibration-rotation energies of molecules*, Rev. Mod. Phys. **23**, 90 (1951).
- [209] M. Loëte, *Paramètres effectifs du moment dipolaire des molécules tétraédriques  $XY_4$ . Application au méthane  $^{12}CH_4$* , Can. J. Phys. **66**, 17 (1988).
- [210] A. Mourbat, A. Aboumajd, and M. Loëte, *Simultaneous determination of force constants and dipole moment derivatives of methane*, J. Mol. Spectrosc. **190**, 198 (1998).
- [211] F. W. Birss and J. H. Choi, *Contact transformation and its application to the vibrational Hamiltonian*, Phys. Rev. A **2**, 1228 (1970).
- [212] A. Chedin and Z. Cihla, *Mechanization of operations within a noncommutative algebraic structure : Application to the unitary transformation of the Hamiltonian of a polyatomic molecule*, J. Mol. Spectrosc. **49**, 289 (1974).
- [213] J. Teffo, O. Sulakshina, and V. Perevalov, *Effective Hamiltonian for rovibrational energies and line-intensities of carbon-dioxide*, J. Mol. Spectrosc. **156**, 48 (1992).
- [214] Y. Makushkin and V. Tyuterev, *Calculation of molecular vibration-rotational energies by the contact transformation method in the secondary-quantization representation*, Opt. Spektrosk. **35**, 439 (1973).
- [215] V. I. Perevalov, V. Tyuterev, and B. I. Zhilinskii, *Spectroscopic constants of spherical top molecules.  $q^2J^2$  and  $q^2J^3$  terms for interacting states 1000, 0010 and 0100, 0001 of  $AB_4$  molecules.*, J. Phys. Paris **43**, 723 (1982).
- [216] B. I. Zhilinskii, V. I. Perevalov, and V. Tyuterev, *Méthode des Opérateurs Tensoriels Irreductibles et Théorie des Spectres des Molécules*, Nauka : Novosibirsk, Russia, 1987.
- [217] T. J. Lukka and E. Kauppi, *Seminumerical contact transformations : From internal coordinate rovibrational Hamiltonian to effective rotational Hamiltonians. Framework of the method*, J. Chem. Phys. **103**, 6586 (1995).
- [218] C. Camy-Peyret and J.-M. Flaud, *Vibration-rotation dipole moment operator for asymmetric rotors*, in *Molecular Spectroscopy : Modern Research*, chapter 1, pages 69–110, Number vol. 3, Elsevier Science, 1985.
- [219] H. Primas, *Generalized perturbation theory in operator form*, Rev. Mod. Phys. **35**, 710 (1963).
- [220] V. Tyuterev, *Effective Hamiltonians*, in *Intramolecular Interactions and Infra-red Spectra of Atmospheric Gases [in Russian]*, IOA Publishing : Tomsk, 1975.

- [221] V. Tyuterev, *Contact transformations and dynamic variables in High Resolution Molecular Spectroscopy [in Russian]*, Nauka : Novosibirsk, Russia, 1976.
- [222] V. Tyuterev, *Symmetry and Perturbation Theory*, chapter Effective Hamiltonians and perturbation theory for quantum bound states of nuclear motion in molecules, World Scientific Publishing, 2002.
- [223] P. R. Bunker and R. E. Moss, *The breakdown of the Born-Oppenheimer approximation : The effective vibration-rotation hamiltonian for a diatomic molecule*, Mol. Phys. **33**, 417 (1977).
- [224] D. W. Schwenke, *First principle effective Hamiltonian for including nonadiabatic effects for  $H_2^+$  and  $HD^+$* , J. Chem. Phys. **114**, 1693 (2001).
- [225] V. Tyuterev and V. I. Perevalov, *Generalized contact transformations for quasi-degenerate levels*, Chem. Phys. Lett. **74**, 494 (1980).
- [226] E. L. Sibert, *Theoretical studies of vibrationally excited polyatomic molecules using canonical Van Vleck perturbation theory*, J. Chem. Phys. **88** (1988).
- [227] E. L. Sibert, *Rotationally induced vibrational mixing in formaldehyde*, J. Chem. Phys. **90**, 2672 (1989).
- [228] Y. Pak, E. L. Sibert, and R. C. Woods, *Coupled cluster anharmonic force fields, spectroscopic constants, and vibrational energies of  $AlF_3$  and  $SiF_3^+$* , J. Chem. Phys. **107**, 1717 (1997).
- [229] A. B. McCoy, D. C. Burleigh, and E. L. Sibert, *Rotation-vibration interactions in highly excited states of  $SO_2$  and  $H_2CO$* , J. Chem. Phys. **95**, 7449 (1991).
- [230] A. B. McCoy and E. L. Sibert, In *Advances in Molecular Vibrations and Collision Dynamics*, (1991).
- [231] K. Sarka and J. Demaison, *Perturbation theory, effective Hamiltonians and force constants*, in *Computational Molecular Spectroscopy*, Jense, P., Bunker, P.R., Eds. ; John Wiley & Sons Ltd. : New York, 2000.
- [232] S. V. Krasnoshchekov, E. V. Isayeva, and N. F. Stepanov, *Numerical-analytic implementation of the higher-order canonical Van Vleck perturbation theory for the interpretation of medium-sized molecule vibrational spectra*, J. Phys. Chem. A **116**, 3691 (2012).
- [233] S. V. Krasnoshchekov, N. C. Craig, and N. F. Stepanov, *Anharmonic vibrational analysis of the gas-phase infrared spectrum of 1,1-difluoroethylene using the operator Van Vleck canonical perturbation theory*, J. Phys. Chem. A **117**, 3041 (2013).



- [234] P. Cassam-Chenai, Y. Bouret, M. Rey, S. A. Tashkun, A. V. Nikitin, and V. G. Tyuterev, *Ab initio effective rotational Hamiltonians : A comparative study*, Int. J. Quantum Chem. **112**, 2201 (2012).
- [235] V. G. Tyuterev, S. A. Tashkun, and H. Seghir, *High-Order Contact Transformations : General Algorithm, Computer Implementation and Triatomic Tests*, in *Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.*, volume 5311, pages 164–175, 2004.
- [236] J. Lamouroux, S. A. Tashkun, and V. G. Tyuterev, *Accurate calculation of transition moment parameters for rovibrational bands from ab initio dipole and potential surfaces : Application to fundamental bands of the water molecule*, Chem. Phys. Lett. **452**, 225 (2008).
- [237] S. Albert et al., *Global analysis of the high resolution infrared spectrum of methane  $^{12}\text{CH}_4$  in the region from 0 to 4800  $\text{cm}^{-1}$* , Chem. Phys. **356**, 131 (2009).
- [238] S. A. Tashkun, V. I. Perevalov, J.-L. Teffo, L. S. Rothman, and V. Tyuterev, *Global fitting of  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  vibrational-rotational line positions using the effective Hamiltonian approach*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **60**, 785 (1998).
- [239] V. Boudon, J.-P. Champion, T. Gabard, M. Loëte, M. Rotger, and C. Wenger, *Spherical top theory and molecular spectra*, Handb. High-Resolution Spectrosc. **3**, 1437 (2011).
- [240] T. Oka, *Vibration-rotation interaction in symmetric-top molecules and splitting between A1 And A2 levels*, J. Chem. Phys. **47**, 5410 (1967).
- [241] W. H. Shaffer and H. H. Nielsen, *The vibration-rotation energies of the nonlinear triatomic  $\text{XY}_2$  type of molecule*, Phys. Rev. **56**, 188 (1939).
- [242] J. K. G. Watson, *Higher-order l-doubling of linear-molecules*, J. Mol. Spectrosc. **101**, 83 (1983).
- [243] M. R. Aliev and J. K. G. Watson, *Calculated sextic centrifugal-distortion constants of polyatomic-molecules*, J. Mol. Spectrosc. **61**, 29 (1976).
- [244] A. Niroomandrad and P. Parker, *Modified vibration-rotation contact transformation technique*, J. Mol. Spectrosc. **75**, 454 (1979).
- [245] A. Niroomandrad and P. Parker, *Sequential contact transformation formulation of asymmetric-rotator vibration-rotation Hamiltonian*, J. Mol. Spectrosc. **85**, 40 (1981).
- [246] J. Lamouroux, *Calculs de moments de transitions de bandes rovibrationnelles et des intensités de raies spectrales à partir de surfaces dipolaires par transformations de contact : Application aux molécules de symétrie  $C_{2v}$  et  $C_s$* , PhD thesis, 2007, Thèse

- de doctorat dirigée par Tyuterev, Vladimir et Régalia-Jarlot, Laurence Optique et milieux dilués Reims 2007.
- [247] V. Tyuterev and T. Velichko, *High-order anharmonicity parameters in various representations of the diatomic potential function and exact relations between spectroscopic constants - Application to the CO molecule*, Chem. Phys. Lett. **104**, 596 (1984).
- [248] T. Velichko, V. Galin, Y. Makushkin, and V. G. Tyuterev, *Formal Calculations Using Computers in Molecular Spectroscopy*, Novosibirsk, Nauka, 1986.
- [249] H. Seghir, *Calculs formels assistés par ordinateur pour les transformations de contact : dérivation systématique des Hamiltoniens effectifs rovibrationnels à partir des surfaces d'énergie potentielle*, PhD thesis, 2004, Thèse de doctorat dirigée par Tyuterev, Vladimir Physique Reims 2004.
- [250] R. Kochanov, *Contribution à la modélisation de spectres moléculaires à partir de surfaces d'énergie potentielle de d'Hamiltoniens effectifs : applications aux banques de données spectroscopiques*, PhD thesis, 2007, Thèse de doctorat dirigée par Tyuterev, Vladimir et Tashkun, Sergei Optique et milieux dilués Reims 2013.
- [251] A. Messiah, *Mécanique Quantique*, Dunod, Paris, 1959.
- [252] L. A. Sromovsky, P. M. Fry, V. Boudon, A. Campargue, and A. Nikitin, *Comparison of line-by-line and band models of near-IR methane absorption applied to outer planet atmospheres*, Icarus **218**, 1 (2012).
- [253] M. Hirtzig et al., *Titan's surface and atmosphere from Cassini/VIMS data with updated methane opacity*, Icarus **226**, 470 (2013).
- [254] B. R. Oppenheimer, S. R. Kulkarni, K. Matthews, and T. Nakajima, *Infrared spectrum of the cool brown dwarf GI 229B*, Science **270**, 1478 (1995).
- [255] M. R. Swain et al., *A ground-based near-infrared emission spectrum of the exoplanet HD 189733b*, Nature **463**, 637 (2010).
- [256] R. J. Hargreaves, C. A. Beale, L. Michaux, M. Irfan, and P. F. Bernath, *Hot methane line lists for exoplanet and brown dwarf atmospheres*, Astrophys. J. **757** (2012).
- [257] L. Rothman et al., *The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database*, J. Quant. Spectrosc. Ra. **110**, 533 (2009), {HITRAN}.
- [258] L. R. Brown et al., *Methane line parameters in the HITRAN 2012 database*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **130**, 201 (2013).

- [259] C. Wenger and J. P. Champion, *Spherical Top Data System (STDS) software for the simulation of spherical top spectra*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **59**, 471 (1998).
- [260] M. L. Dubernet et al., *Virtual atomic and molecular data centre*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **111**, 2151 (2010).
- [261] L. Wang, D. Mondelain, S. Kassi, and A. Campargue, *The absorption spectrum of methane at 80 and 294 K in the icosad ( $6717\text{-}7589\text{cm}^{-1}$ ): Improved empirical line lists, isotopologue identification and temperature dependence*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **113**, 47 (2012).
- [262] O. Votava, M. Maát, P. Pracna, S. Kassi, and A. Campargue, *Accurate determination of low state rotational quantum numbers ( $J < 4$ ) from planar-jet and liquid nitrogen cell absorption spectra of methane near 1.4 micron*, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 3145 (2010).
- [263] A. V. Nikitin et al., *First assignment of the  $5\nu_4$  and  $\nu_2+4\nu_4$  band systems of  $^{12}\text{CH}_4$  in the  $6287\text{-}6550\text{cm}^{-1}$  region*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **112**, 28 (2011).
- [264] L. Daumont et al., *New assignments in the  $2\mu\text{m}$  transparency window of the  $^{12}\text{CH}_4$  Octad band system*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **116**, 101 (2013).
- [265] D. N. Kozlov and P. P. Radi, *Detection of vibrational overtone excitation in methane by laser-induced grating spectroscopy*, J. Raman Spectrosc. **39**, 730 (2008).
- [266] R. J. Hargreaves, C. A. Beale, L. Michaux, M. Irfan, and P. F. Bernath, *Hot methane line lists for exoplanet and brown dwarf atmospheres*, Astrophys. J. **757** (2012).
- [267] T. J. Lee, J. M. L. Martin, and P. R. Taylor, *An accurate ab initio quartic force field and vibrational frequencies for  $\text{CH}_4$  and isotopomers*, J. Chem. Phys. **102**, 254 (1995).
- [268] R. Marquardt and M. Quack, *Global Analytical Potential Hypersurface for Large Amplitude Nuclear Motion and Reactions in Methane II. Characteristic Properties of the Potential and Comparison to Other Potentials and Experimental Information*, J. Phys. Chem. A **108**, 3166 (2004).
- [269] R. Marquardt and M. Quack, *Global analytical potential energy surfaces for high resolution molecular spectroscopy and reaction dynamics*, Handb. High-Resolution Spectrosc. **1**, 511 (2011).
- [270] D. W. Schwenke and H. Partridge, *Vibrational energy levels for  $\text{CH}_4$  from an ab initio potential*, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. **57**, 887 (2001).

- [271] D. W. Schwenke, *Towards accurate ab initio predictions of the vibrational spectrum of methane*, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. **58**, 849 (2002).
- [272] T. Carrington Jr., *Methods for calculating vibrational energy levels*, 2004.
- [273] X.-G. Wang and T. Carrington Jr., *Contracted basis Lanczos methods for computing numerically exact rovibrational levels of methane*, J. Chem. Phys. **121**, 2937 (2004).
- [274] X.-G. Wang and T. Carrington Jr., *Computing rovibrational levels of methane with curvilinear internal vibrational coordinates and an Eckart frame*, J. Chem. Phys. **138** (2013).
- [275] R. Warmbier, R. Schneider, A. R. Sharma, B. J. Braams, J. M. Bowman, and P. H. Hauschildt, *Ab initio modeling of molecular IR spectra of astrophysical interest : Application to CH<sub>4</sub>*, Astron. Astrophys. **495**, 655 (2009).
- [276] J. Tennyson and S. N. Yurchenko, *ExoMol : molecular line lists for exoplanet and other atmospheres*, Mon. Not. R. Astron. Soc. **425**, 21 (2012).
- [277] H. Hanson, H. H. Nielsen, W. H. Shaffer, and J. Waggoner, *Intensities of rotation lines in absorption bands*, J. Chem. Phys. **27**, 40 (1957).
- [278] Y. Y. Kwan, *Intensities of rotational lines in combination bands for axially-symmetric molecules of group C<sub>3v</sub>*, J. Mol. Spectrosc. **49**, 27 (1974).
- [279] Y. Makushkin and V. Tyuterev, *Probabilities of vibration-rotation transitions of 2-atom molecules*, Opt. Spektrosk+ **37**, 59 (1974).
- [280] O. Sulakshina, Y. Borkov, V. Tyuterev, and A. Barbe, *Third-order derivatives of the dipole moment function for the ozone molecule*, J. Chem. Phys. **113**, 10572 (2000).
- [281] J. Chen, J. Ping, and F. Wang, *Group Representation Theory for Physicists*, World Scientific, 2002.
- [282] A. Nikitin, J. P. Champion, and V. G. Tyuterev, *Improved Algorithms for the Modeling of Vibrational Polyads of Polyatomic Molecules : Application to T<sub>d</sub>, O<sub>h</sub>, and C<sub>3v</sub> Molecules*, J. Mol. Spectrosc. **182**, 72 (1997).
- [283] A. Nikitin, J. P. Champion, and V. Tyuterev, *The MIRS computer package for the modeling of vibration-rotation spectra of polyatomic molecules*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **82**, 230 (2003).
- [284] J. Hilico, M. Loëte, J. Champion, J. Destombes, and M. Bogey, *The millimeter-wave spectrum of methane*, J. Mol. Spectrosc. **122**, 381 (1987).

- [285] V. Boudon et al., *Symmetry-adapted tensorial formalism to model rovibrational and rovibronic spectra of molecules pertaining to various point groups*, J. Mol. Spectrosc. **228**, 620 (2004).
- [286] E. H. Wishnow, G. S. Orton, I. Ozier, and H. P. Gush, *The distortion dipole rotational spectrum of CH<sub>4</sub> : A low temperature far-infrared study*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **103**, 102 (2007).
- [287] V. Boudon, O. Pirali, P. Roy, J. B. Brubach, L. Manceron, and J. Vander-Auwera, *The high-resolution far-infrared spectrum of methane at the SOLEIL synchrotron*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **111**, 1117 (2010).
- [288] T. Delahaye, A. Nikitin, M. Rey, and V. G. Tyuterev, *New dipole moment surface of ethylene*, en préparation...

---

## Contributions aux méthodes de calcul de spectres moléculaires à partir de surfaces *ab initio* : application à l'éthylène et au méthane

---

**Résumé :** Les travaux présentés dans ce manuscrit sont consacrés à l'étude des molécules d'éthylène  $C_2H_4$  et de méthane  $CH_4$  pour des applications planétologiques et astrophysiques. La première partie de ce travail de thèse concerne la construction de surfaces *ab initio* (surface d'énergie potentielle et surfaces de moment dipolaire) pour l'éthylène. Une procédure permettant la détermination précise de la géométrie d'équilibre de cette molécule a été mise en place, car elle conditionne en partie la précision sur les niveaux rotationnels. Dans la seconde partie, ces surfaces ont été utilisées pour le calcul des niveaux d'énergie vibrationnels de l'éthylène et des isotopologues  $^{12}C_2D_4$ ,  $^{13}C_2H_4$  et  $^{13}C^{12}CH_4$  par calcul variationnel, ainsi que l'étude des positions et intensités de raies pour les molécules  $^{12}C_2H_4$  et  $^{13}C^{12}CH_4$ . Ces nouvelles surfaces ont permis des avancées significatives pour la prédiction variationnelle *ab initio* des spectres de l'éthylène. L'extension de ces calculs à l'étude de ces spectres à des températures élevées, pour des applications astrophysiques, a été pour la première fois abordée. La dernière partie concerne la construction non-empirique d'un modèle effectif pour le moment dipolaire du méthane à partir de surfaces *ab initio*. Pour cela, une technique algébrique, basée sur la méthode des transformations de contact, et développée au sein de notre équipe pour les molécules triatomiques, a été pour la première fois étendue au cas des molécules penta-atomiques. L'ensemble de ces résultats a été confronté aux informations présentes dans les bases de données spectroscopiques, ce qui a permis de valider nos différentes approches.

**Mots-clés :** Spectroscopie moléculaire, éthylène, méthane, surfaces *ab initio*, calculs variationnels, transformations de contact, modèles effectifs, moment dipolaire, shifts isotopiques.

---

## Contributions to computational methods of molecular spectra from *ab initio* surfaces : application to ethylene and methane

---

**Abstract:** The work presented in this manuscript is devoted to the study of ethylene  $C_2H_4$  and methane  $CH_4$  for planetological and astrophysical applications. The first part of this thesis concerns the construction of *ab initio* surfaces (potential energy surface and dipole moment surfaces ) for ethylene molecule. A procedure for the accurate determination of the equilibrium geometry in this molecule has been established, because it determines partially the accuracy of the rotational levels. In the second part, these surfaces were used to calculate the vibrational energy levels of ethylene and isotopologues  $^{12}C_2D_4$ ,  $^{13}C_2H_4$  and  $^{13}C^{12}CH_4$  by variational calculations, and the study of the line positions and line intensities for  $^{12}C_2H_4$  and  $^{13}C^{12}CH_4$  molecules. These new surfaces have led to significant advances in *ab initio* variational predictions of ethylene spectra. For the first time, the extension of these calculations to the study of spectra at high-temperatures, for astrophysical applications were addressed. The last part concerns the non-empirical construction of effective models for the dipole moment of methane from *ab initio* surfaces. For this study, an algebraic technique based on the contact transformations approach, and developed in our team for triatomic molecules has been extended to the case of penta-atomic molecules for the very first time. All of these results was confronted with informations in spectroscopic databases, which were used to validate our approaches.

**Keywords:** Molecular spectroscopy, ethylene, methane, *ab initio* surfaces, variational calculations, contact transformations, effective models, dipole moment, isotopic shifts.