

UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE - ARDENNE
THÈSE

Présentée à L'U.F.R. Sciences Exactes et Naturelles

Pour l'obtention du titre de

Docteur de l'université de Reims Champagne - Ardenne

Spécialité : physique moléculaire théorique / systèmes dynamiques

Ecole doctorale ED358 : Sciences, Technologies, Santé

par

Frédéric MAUGUIERE

Sujet de la thèse

**ETUDE DE LA DYNAMIQUE VIBRATIONNELLE DE MOLÉCULES
TRIATOMIQUES PAR LES ORBITES PÉRIODIQUES ET LEURS
BIFURCATIONS À PARTIR DE MODÈLES EFFECTIFS ET *AB
INITIO* : ÉTATS EXCITÉS ET EFFETS DE SUBSTITUTIONS
ISOTOPIQUES.**

Soutenue le 30 novembre 2009 devant le jury :

M. Amour Laurent	Professeur, Université de Reims	Directeur de thèse
M. Barbe Alain	Professeur, Université de Reims	Président
M. Farantos Stavros	Professeur, Université de Crète Héraklion	Examineur
M. Grébert Benoît	Professeur, Université de Nantes	Examineur
M. Jauslin Hans Rudolph	Professeur, Université de Bourgogne	Rapporteur
M. Joyeux Marc	Chargé de Recherche CNRS, Université Joseph Fourier	Examineur
M. Tyuterev Vladimir G.	Professeur, Université de Reims	Directeur de thèse
M. Zhilinskií Boris	Professeur, Université du Littoral	Rapporteur

Remerciements

Je remercie Alain Barbe, directeur du GSMA lors de mon arrivée, ainsi que George Durry, actuel directeur pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Merci à la Région Champagne-Ardenne qui a financé ce travail.

J'exprime mes plus sincères remerciements à Vladimir Tyuterev, directeur de thèse, de m'avoir fait confiance pour ce travail. Je tiens également à remercier Laurent Amour, co-directeur de thèse, pour m'avoir éclairé sur les problèmes mathématiques rencontrés dans ce travail.

Je remercie Mr. Boris Zhilinskii ainsi que Mr. Hans Rudolph Jauslin d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit de thèse. Je remercie aussi messieurs Marc Joyeux et Benoit Grebert d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens à remercier chaleureusement Marcel Jacon, pour son aide précieuse sur la partie traitant des hamiltoniens effectifs. Un grand merci à Stavros Farantos de m'avoir initié à ses codes de calcul et à Michaël Rey pour les calculs variationnels.

J'adresse également mes remerciements à l'ensemble des membres du laboratoire pour leur sympathie. Un remerciement particuliers s'adresse à Julien Lamouroux, Manu Rivière, Thibaud Cours, Alain Barbe, M-R De Backer Barilly, Laurence Régalia, Pascal Rannou, Bertrand Parvitte, Virginie Zéninari, Ludovic Daumont, Dominique Daumont, Mélanie Ghysels, Lilian Joly, Bruno Grouiez, Xavier Thomas, Pierre Van Der Heyden, Didier Décatoire, Jeremie Burgalat et tous ceux que j'aurai oublié.

Enfin, je remercie ma compagne Séverine Bonnet pour son soutien tout au long de ces trois années.

Table des matières

Introduction	1
I Systèmes dynamiques et vibrations moléculaires	7
1 Rappels de mécanique analytique	9
1.1 Mécanique lagrangienne	9
1.2 Mécanique hamiltonienne	11
1.2.1 Structure symplectique	12
1.2.2 Crochet de Poisson	14
1.3 Transformations canoniques	14
1.3.1 Définition	14
1.3.2 Transformation des équations d'Hamilton	15
1.4 Systèmes intégrables	16
1.4.1 Théorème d'Arnold-Liouville et variables action angle	16
2 Stabilité et théorie des bifurcations	19
2.1 Définitions	19
2.1.1 Points fixes	19
2.1.2 Orbites périodiques	20
2.2 Eléments d'analyse de stabilité	20
2.2.1 Définitions	20
2.2.2 Stabilité des points fixes	22
2.2.3 Stabilité des orbites périodiques	25
2.3 Eléments de théorie des bifurcations	27

2.3.1	Introduction et notations	27
2.3.2	Bifurcations des points fixes	28
2.3.3	Bifurcations des orbites périodiques	34
3	Vibrations moléculaires	41
3.1	Généralités en spectroscopie moléculaire	41
3.1.1	Position du problème moléculaire	41
3.1.2	Approximation de Born-Oppenheimer	43
3.1.3	Repère d'Eckart	46
3.2	Vibrations moléculaires	48
3.2.1	Mécanique classique des vibrations	48
3.2.2	Modes normaux de vibration et coordonnées normales	51
3.2.3	Coordonnées internes	53
 II Etude des hamiltoniens effectifs construits à partir de surfaces potentielles		 57
4	Méthode des Transformations de Contact	59
4.1	Hamiltoniens effectifs	60
4.2	Transformations de contact	63
4.2.1	Principes de la méthode	63
4.2.2	Code MOL_CT et applications aux vibrations moléculaires	70
4.2.3	Résonances	75
5	Effet de substitutions isotopiques pour les hamiltoniens effectifs des TC à une résonance de Darling-Dennison	79
5.1	Considérations quantiques sur la progression isotopique : $H_2O \rightarrow D_2O \rightarrow T_2O$	80
5.2	Etude semi-classique	87
5.2.1	Hamiltonien classique	88
5.2.2	Recherche des orbites périodiques	90

5.2.3	Dépendance isotopique de la transition de modes normaux à modes locaux : exemple de $H_2O \rightarrow D_2O \rightarrow T_2O$	93
6	Effet de substitutions isotopiques pour les hamiltoniens effectifs des TC à deux résonances : résonances de Darling-Dennison et de Fermi	103
6.1	Transformations de contact pour les résonances 2:1:2	104
6.2	Etude semi-classique	109
6.2.1	Hamiltonien classique	109
6.2.2	Orbites périodiques de SO_2	112
6.3	Effet de substitutions isotopiques sur les orbites périodiques	115
III	Etude des hamiltoniens <i>ab initio</i> dans l'espace des phases vibrationnel global : effets de substitutions isotopiques brisant la symétrie	125
7	Introduction et méthodes de calcul	127
7.1	Introduction	127
7.2	Méthodes de calcul	128
7.2.1	orbites périodiques	128
7.2.2	Etats quantiques stationnaires et fonctions d'onde	129
7.2.3	Comparaison entre résultats quantiques et classiques.	131
8	Etude de molécules de symétrie C_{2v}	133
8.1	Le cas de SO_2	133
8.1.1	Comportement des orbites périodiques en fonction de l'énergie	134
8.1.2	Etats stationnaires et orbites périodiques	138
8.2	Le cas de H_2O	149
8.2.1	Comportement des orbites périodiques en fonction de l'énergie	150
8.2.2	Etats stationnaires et orbites périodiques	154
9	Substitutions isotopiques brisant la symétrie C_{2v}	165
9.1	Introduction et méthode	165

9.2	Substitutions isotopiques sur SO_2	166
9.2.1	Effets des substitutions isotopiques sur les orbites périodiques	166
9.2.2	Etude détaillée de $^{16}OS^{18}O$	168
9.2.3	Etats quantiques et orbites périodiques de $^{16}OS^{18}O$	174
9.3	Substitutions isotopiques sur H_2O	183
9.3.1	Effets des substitutions isotopiques sur les orbites périodiques	183
9.3.2	Etude détaillée de HOD	185
9.3.3	Etats quantiques et orbites périodiques de HOD	190
	Conclusion	197
	Bibliographie	201

Introduction

Vers la fin du XIX^{ème} siècle, les physiciens pensaient que la physique était presque achevée. Ils disposaient alors de théories robustes comme celles de la mécanique de Newton et des ondes de Maxwell. Chacune de ces théories semblait avoir son champ d'application pour expliquer les phénomènes physiques observés. Seuls quelques "petits" problèmes, tels que le rayonnement du corps noir ou l'effet photoélectrique résistaient encore à ces descriptions. C'est justement ces problèmes qui vont amener Max Planck dans un premier temps, puis Albert Einstein, à introduire une nouvelle physique, que l'on connaît aujourd'hui sous le nom de Mécanique Quantique. Cette nouvelle physique va complètement bouleverser les certitudes de l'époque et reléguer des théories que l'on considérait comme fondamentales au rang de simples approximations. La mécanique quantique a changé radicalement la vision que l'on avait du monde microscopique. Le dualisme onde corpuscule sous-jacent dans la théorie quantique et l'abandon du concept de trajectoires physiques suivies par les différentes particules, ont complètement jeté le trouble sur les processus mis en jeu dans le monde microscopique. D'illustres physiciens, notamment Einstein, n'ont jamais réussi à adhérer complètement à cette nouvelle physique. La mécanique quantique a été certainement la première théorie physique à poser de sérieux problèmes sur le plan philosophique.

Cependant, la mécanique quantique n'est pas complètement déconnectée de la physique dite classique. Elle en est en quelque sorte la fille et la mère. La fille, car elle a été construite en reformulant des concepts appartenant à la physique classique et la mère, parce que d'un point de vue théorique elle est beaucoup plus générale. L'application de son formalisme peut ressembler à un assemblage de règles qui, parfois, trouvent des justifications à posteriori. Ces règles ont remplacé l'intuition physique

que l'on pouvait avoir avec la mécanique classique. Cependant, les résultats de la théorie quantique n'ont jamais été mis en défauts et on est forcé de constater que ces règles fonctionnent, même si nous ne comprenons pas les mécanismes physiques qui peuvent se cacher derrière ces règles mathématiques.

Pour se repérer dans le monde quantique, les physiciens ont, dès les débuts de cette nouvelle physique, voulu construire des ponts entre elle et la physique classique si proche de notre perception. Le premier fut certainement Heisenberg, avec son principe de correspondance. Celui-ci dit, de façon assez vague, que pour des systèmes physiques dans lesquels l'action mise en jeu est grande devant la constante de Planck h , les résultats de la mécanique quantique doivent tendre vers ceux de la mécanique classique. Gutzwiller, dans une série d'articles [1, 2, 3, 4], est allé plus loin et a mis en relation le spectre d'un hamiltonien quantique avec des orbites périodiques classiques. Il a obtenu, en utilisant la formulation de Dirac-Feynman de la mécanique quantique, une formule connue aujourd'hui sous le nom de formule de trace de Gutzwiller. D'autres sont arrivés à des conclusions similaires. Berry et Tabor [5] ont eux aussi écrit une formule de trace en se basant sur les conditions de quantification de Einstein-Brillouin-Keller (EBK). Enfin, Ozorio de Almeida [6], a mis en relation les formules de trace de Gutzwiller et Berry-Tabor.

Dans ce travail, nous étudierons des molécules triatomiques. Les molécules sont des objets typiquement quantiques. Pour les étudier, on doit faire appel à la mécanique quantique. Les informations que l'on peut tirer de la théorie pour ces objets sont : des niveaux d'énergie, des sections efficaces ou encore des probabilités de transition. Pour construire le modèle quantique, on doit en général, construire un hamiltonien classique puis le quantifier. Une fois cet hamiltonien déterminé, on applique les règles de la mécanique quantique pour obtenir les informations recherchées. En théorie, le calcul quantique ne pose pas de problèmes si on connaît l'hamiltonien et l'équation à laquelle il doit satisfaire (i. e. l'équation de Schrödinger). Cependant, dans la pratique, la mécanique quantique se formalise dans les espaces de Hilbert, de dimension infinie. Pour ce qui concerne les états stationnaires, le "calcul" proprement dit se résume le plus souvent à construire une matrice représentative d'une certaine grandeur physique dans l'espace de Hilbert considéré. Les valeurs propres

de cette matrice donnent alors les valeurs possibles pour la grandeur physique et les vecteurs propres donnent une information spatiale sur l'état du système (probabilité de présence). La construction de cette matrice est complètement conditionnée par le choix de l'hamiltonien avant la quantification, notamment par le choix de coordonnées pour cet hamiltonien, et par le choix d'une base de l'espace de Hilbert dans lequel on travaille. En pratique, on est toujours amené à tronquer la dimension de la matrice représentative de la grandeur physique. Cette limitation technique (humaine), nous empêche d'accéder aux résultats exacts, à part dans quelques situations exceptionnelles de modèles exactement solubles (i. e. l'oscillateur harmonique), et tout l'art du physicien réside dans la manière de rendre l'erreur commise aussi petite que possible.

Même si la mécanique quantique nous interdit de parler de trajectoire pour une particule, les états quantiques caractérisés par leurs fonctions d'onde font apparaître clairement des similitudes avec des trajectoires classiques. Dans le cas de systèmes bornés (enfermés dans un potentiel), les fonctions d'onde révèlent des structures localisées dans l'espace, alors que pour un système libre ces fonctions d'onde s'étalent dans tout l'espace. Le mouvement borné appelle à la notion de périodicité comme l'a montré Henri Poincaré [7] (théorème du retour de Poincaré) et ce n'est, en fait, pas si étonnant que la formule de trace de Gutzwiller fasse apparaître une relation entre le spectre quantique et les orbites périodiques classiques. Ceci a été confirmé par la théorie des cicatrices quantiques de Heller [8]. Cette théorie montre que pour des petites molécules polyatomiques, certaines séries "pures" (overtones) d'états quantiques présentent une densité de probabilité des fonctions d'ondes qui s'accumule le long des orbites périodiques de plus basses périodes. Ces résultats nous offrent alors des indices précieux sur la manière dont on doit construire notre base de l'espace de Hilbert pour minimiser l'erreur commise lors d'un calcul quantique.

Le modèle quantique (base de l'espace de Hilbert, coordonnées de l'hamiltonien) est déjà construit sur les bases de la physique classique. Par exemple, en physique moléculaire, la description des niveaux d'énergie vibrationnels passe, au préalable, par une analyse classique des modes normaux. Cette description est valable dans un potentiel présentant un minimum et au voisinage de celui-ci. Lorsque l'on s'éloigne

de ce minimum, la dynamique classique peut changer et les modes normaux peuvent se révéler inadaptés pour décrire la dynamique. Cependant, la mécanique quantique continue à s'appuyer sur les mouvements périodiques. Une des pistes pour comprendre les résultats de la mécanique quantique et faire en sorte que les résultats soient les meilleurs possibles, est de repérer les mouvements périodiques sur lesquels la mécanique quantique s'appuie et en tirer parti pour construire de nouveaux modèles théoriques.

Ce travail s'inscrit dans cette démarche. Le but est de comprendre qualitativement comment la dynamique classique et notamment les orbites périodiques s'organisent pour les mouvements nucléaires dans des systèmes moléculaires triatomiques. Cette démarche s'appuie sur un grand nombre de résultats et méthodes déjà développés dans ce domaine. Les questions auxquelles la recherche tente de répondre sont : quel est le reflet quantique des changements de la dynamique classique ? Quelles sont les empreintes spectroscopiques de ces changements ? Nous nous intéresserons, dans ce travail, aux mouvements vibrationnels de molécules triatomiques. Pour comprendre la dynamique classique, nous ferons appel à la théorie des bifurcations. Nous regarderons comment les orbites périodiques s'organisent et comment cette organisation évolue lorsque l'on fait varier certains paramètres du système. Nous regarderons l'influence de deux paramètres qui sont l'énergie et les masses des constituants du système.

Pour mener à bien ce genre d'étude on peut utiliser au moins deux stratégies. La première est depuis longtemps utilisée par les spectroscopistes et consiste à étudier la dynamique classique avec un hamiltonien effectif. Cet hamiltonien prend souvent une forme polynomiale et est construit pour reproduire les résultats expérimentaux. La seconde stratégie peut être qualifiée de globale. Elle utilise un hamiltonien qui fait intervenir une fonction potentielle issue de calculs de structure électronique moléculaire qui font appel à des méthodes de chimie quantique dites *ab initio*.

Ce rapport s'organise de la façon suivante :

1. Dans une première partie, nous ferons quelques rappels. Ces rappels porteront sur des résultats de mécanique classique et de théorie des systèmes dynamiques. Quelques notions de théorie des bifurcations seront abordées ainsi qu'un rapide

survol du traitement classique du problème des vibrations moléculaires.

2. Une deuxième partie sera consacrée à l'étude de la dynamique classique d'hamiltoniens effectifs. Les cas d'hamiltoniens effectifs présentant une résonance de Darling-Dennison et deux résonances 2:1:2 seront discutés.
3. Enfin une troisième partie, portera sur la dynamique d'hamiltoniens dans l'espace des phases vibrationnel "global" à six dimensions. Ces hamiltoniens sont composés d'une énergie cinétique et d'une énergie potentielle représentée par une surface d'énergie potentielle issue de calculs de chimie quantique dits *ab initio*. On fera une étude de molécules appartenant au groupe de symétrie C_{2v} et une étude des effets de substitutions isotopiques brisant cette symétrie C_{2v} .

Première partie

Systemes dynamiques et vibrations moléculaires

Chapitre 1

Rappels de mécanique analytique

Dans ce chapitre, quelques éléments de mécanique analytique seront rappelés. Ils permettront d'introduire le contexte dans lequel s'inscrit le travail qui est celui de l'étude de systèmes hamiltoniens. C'est pourquoi ce rapide survol sera très orienté sur le formalisme hamiltonien et ses propriétés. L'organisation de ce chapitre se fera de la manière suivante : après une brève revue du formalisme lagrangien, je rappellerai comment la formulation hamiltonienne est introduite. Les notions de crochet de Poisson et de transformations canoniques sont ensuite discutées. Enfin un paragraphe sur les systèmes intégrables permettra d'introduire les variables d'action et d'angle qui seront utilisées pour l'étude des hamiltoniens effectifs en résonance 1 : 1.

1.1 Mécanique lagrangienne

La mécanique newtonienne se base sur plusieurs postulats dont le principe de la dynamique tel décrit par Newton $\vec{F} = m\ddot{\vec{r}}$. La formulation lagrangienne de la mécanique est construite sur l'observation qu'il existe derrière ces lois fondamentales un principe variationnel qui permet de retrouver ces lois empiriques. Pour obtenir une telle formulation, on doit choisir au préalable un système de coordonnées dit généralisé $q_i, i = 1, \dots, n$. Ces coordonnées correspondent aux n degrés de liberté du système que l'on souhaite décrire et s'obtiennent par des considérations sur les contraintes auxquelles le système est soumis. Ce choix de coordonnées définit

un espace de configuration Q dans lequel la *configuration* du système va évoluer. On introduit ensuite le lagrangien du système $L(q_i, \dot{q}_i, t)$. Dans notre contexte, le lagrangien est la différence entre l'énergie cinétique et potentielle du système : $L(q_i, \dot{q}_i, t) = T(\dot{q}_i, t) - V(q_i, t)$, pour une énergie cinétique ne dépendant que des impulsions et du temps et une énergie potentielle ne dépendant que des positions et du temps.

Pour dériver les équations d'Euler-Lagrange du principe de la dynamique de Newton, on introduit les moments p_i conjugués aux positions q_i :

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}. \quad (1.1)$$

Dans le cas d'un lagrangien $L = T(\dot{q}_i, t) - V(q_i, t)$, l'équation de Newton devient :

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial V}{\partial q_i} = \frac{\partial L}{\partial q_i}. \quad (1.2)$$

En injectant (1.1) dans (1.2) on obtient :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.3)$$

Ce système de n équations différentielles du deuxième ordre forme les équations d'Euler-Lagrange.

Comme cela a été mentionné précédemment, ces équations dérivent d'un principe variationnel. Ce principe dit que le mouvement d'un système d'un point (q_1, t_1) à un point (q_2, t_2) de l'espace de configuration se fait de sorte qu'une certaine quantité, appelée action, soit extrémale sur la trajectoire suivie par le système. L'action du système le long d'une trajectoire $q_0(t) = (q_{01}(t), \dots, q_{0n}(t))$ se définit comme étant :

$$S(q_1, t_1; q_2, t_2) = \int_{t_1}^{t_2} L(q_0, \dot{q}_0, t) dt. \quad (1.4)$$

Cette action est une application qui à une trajectoire de l'espace de configuration fait correspondre un nombre. On l'appelle aussi une fonctionnelle. En demandant que cette action soit extrémale, on demande que la variation première de celle-ci soit nulle :

$$\delta S = \delta \int_{t_1}^{t_2} L(q_i, \dot{q}_i, t) dt = 0. \quad (1.5)$$

Dans un grand nombre de cas, la physique retient les solutions pour lesquelles l'action est minimum, c'est pourquoi ce principe est aussi appelé le principe de moindre

action d'Hamilton. En appliquant le calcul des variations, ce principe conduit directement aux équations d'Euler-Lagrange.

Les systèmes que l'on aura à considérer dans ce travail conservent leur énergie. La conservation de l'énergie se traduit notamment sur le lagrangien par une non dépendance explicite par rapport au temps. Comme conséquence, la quantité :

$$E = \sum_{i=1}^n \dot{q}_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - L \quad (1.6)$$

est conservée le long de la trajectoire. On peut montrer que sa dérivée par rapport au temps s'écrit :

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{\partial L}{\partial t} = 0. \quad (1.7)$$

Une autre conséquence de la conservation de l'énergie est que l'intégrale d'action ne dépend pas du temps de départ t_1 ni du temps d'arrivée t_2 mais seulement de l'intervalle $t_2 - t_1$.

1.2 Mécanique hamiltonienne

L'approche de Hamilton de la mécanique fournit un cadre théorique qui permet une interprétation géométrique de la mécanique. La mécanique quantique se formalise dans ce cadre avec l'exception notable de la formulation lagrangienne de Dirac-Feynman. Pour passer au formalisme hamiltonien on fait le changement de variables $(q_i, \dot{q}_i) \mapsto (q_i, p_i)$. En opérant une transformation de Legendre sur le lagrangien on introduit l'hamiltonien :

$$H(q_i, p_i, t) = \sum_{j=1}^n p_j \dot{q}_j - L(q_i, \dot{q}_i, t). \quad (1.8)$$

Les coordonnées (q_i, p_i) forment ce que l'on appelle l'espace des phases dans lequel une trajectoire $(q_i(t), p_i(t))$ évolue. L'expression de l'hamiltonien n'est autre que celle de l'énergie de l'équation (1.6), en utilisant la définition des moments conjugués (1.1). On peut remarquer en calculant les dérivées partielles de l'hamiltonien que :

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i + \sum_{j=1}^n \left(p_j \frac{\partial \dot{q}_j}{\partial p_i} - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \frac{\partial \dot{q}_j}{\partial p_i} \right) = \dot{q}_i \quad (1.9)$$

et :

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = \sum_{j=1}^n p_j \frac{\partial \dot{q}_j}{\partial q_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} - \sum_{j=1}^n \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \frac{\dot{q}_j}{\partial q_i} = -\frac{\partial L}{\partial q_i}. \quad (1.10)$$

En utilisant les équations d'Euler-Lagrange et la définition des moments conjugués, on voit que l'équation précédente est équivalente à :

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{dp_i}{dt}. \quad (1.11)$$

Les équations d'Euler-Lagrange sont donc équivalentes aux équations d'Hamilton :

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Ces équations forment un système de $2n$ équations différentielles du premier ordre. On peut aussi retrouver ces équations en inversant la relation (1.8) et exprimer le lagrangien en fonction de l'hamiltonien puis on applique le principe de moindre action. Il faut noter que l'hamiltonien n'est défini qu'à une fonction dérivée totale par rapport au temps près. Cette propriété est notamment utilisée pour construire des fonctions génératrices de transformations canoniques.

1.2.1 Structure symplectique

Comme il a été dit au début de ce paragraphe, la formulation hamiltonienne de la mécanique permet une interprétation géométrique. Le cadre géométrique pour décrire la mécanique hamiltonienne est celui de la géométrie symplectique. On peut montrer que l'espace des phases est muni d'une structure symplectique dont les équations d'Hamilton dérivent. Avant de décrire cette structure symplectique on va utiliser des notations plus appropriées pour l'étude des systèmes dynamiques.

On va adopter ici une notation plus compacte pour les variables de l'espace des phases : $x \equiv (q, p)$. Grâce à cette notation on peut réécrire les équations d'Hamilton sous une forme qui est utilisée en théorie des systèmes dynamiques :

$$\dot{x} = \mathbb{J}DH(x) \quad (1.13)$$

où la matrice \mathbb{J} s'écrit :

$$\mathbb{J} = \begin{pmatrix} \mathbf{O}_n & \mathbf{1}_n \\ -\mathbf{1}_n & \mathbf{O}_n \end{pmatrix}, \quad (1.14)$$

avec \mathbf{O}_n et $\mathbf{1}_n$ les matrices $n \times n$ nulle et identité respectivement. La matrice \mathbb{J} est souvent appelée la matrice symplectique.

La structure symplectique de l'espace des phases se manifeste par l'existence d'une forme symplectique. Celle-ci est une forme bilinéaire anti-symétrique et non dégénérée. La non dégénérescence de cette forme veut dire que sa matrice représentative est non singulière. Pour l'espace des phases \mathbb{R}^{2n} , la forme symplectique est donnée par :

$$\Omega(u, v) \equiv \langle u, \mathbb{J}v \rangle, \quad u, v \in \mathbb{R}^{2n}, \quad (1.15)$$

où $\langle \cdot, \cdot \rangle$ est le produit scalaire dans \mathbb{R}^{2n} . Cette forme symplectique particulière est appelée la forme symplectique canonique.

Les équations d'Hamilton dérivent de la forme symplectique Ω de la façon suivante. On considère l'équation :

$$\Omega(X_H(x), v) = \langle DH(x), v \rangle, \quad x \in U \subset \mathbb{R}^{2n}, v \in \mathbb{R}^{2n}, \quad (1.16)$$

où $X_H(x) \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial p}, -\frac{\partial H}{\partial q} \right)$ est le champ de vecteur associé à l'hamiltonien H et $DH(x) \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial q}, \frac{\partial H}{\partial p} \right)$. En remplaçant le champ de vecteur par (\dot{q}, \dot{p}) on obtient :

$$\Omega((\dot{q}, \dot{p}), v) = \langle (\dot{q}, \dot{p}), \mathbb{J}v \rangle = \left\langle \left(\frac{\partial H}{\partial q}, \frac{\partial H}{\partial p} \right), v \right\rangle. \quad (1.17)$$

En utilisant la propriété $\mathbb{J}^T = -\mathbb{J}$ de la transposée de la matrice \mathbb{J} , l'équation précédente se réduit à :

$$\langle (-\dot{p}, \dot{q}), v \rangle = \left\langle \left(\frac{\partial H}{\partial q}, \frac{\partial H}{\partial p} \right), v \right\rangle. \quad (1.18)$$

Pour un v fixé on a :

$$\langle (-\dot{p}, \dot{q}) - \left(\frac{\partial H}{\partial q}, \frac{\partial H}{\partial p} \right), v \rangle = 0, \quad (1.19)$$

qui doit être vrai pour tout v . La non-dégénérescence de Ω implique que :

$$(-\dot{p}, \dot{q}) - \left(\frac{\partial H}{\partial q}, \frac{\partial H}{\partial p} \right) = 0, \quad (1.20)$$

qui mène directement aux équations d'Hamilton.

1.2.2 Crochet de Poisson

Le crochet de Poisson de deux fonctions $F, G : U \subset \mathbb{R}^{2n} \rightarrow \mathbb{R}$ est défini comme étant :

$$\{F, G\} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial G}{\partial q_i} \right). \quad (1.21)$$

Cette expression peut s'écrire à l'aide de la forme symplectique Ω :

$$\{F, G\} \equiv \Omega(X_F, X_G) \equiv \langle X_F, \mathbb{J}X_G \rangle. \quad (1.22)$$

On peut montrer que la dérivée par rapport au temps d'une fonctionnelle $F(q, p)$ peut s'écrire à l'aide du crochet de Poisson :

$$\dot{F}(q(t), p(t)) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial F}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial F}{\partial p_i} \dot{p}_i, \quad (1.23)$$

qui n'est autre que le crochet de Poisson $\{F, H\}$ en remplaçant \dot{q}_i et \dot{p}_i par les dérivées partielles de H . En calculant le crochet de Poisson entre l'hamiltonien et les variables q et p , on retrouve les équations d'Hamilton :

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \{q_i, H\} \\ \dot{p}_i &= \{p_i, H\}. \end{aligned} \quad (1.24)$$

Une des propriétés du crochet de Poisson est que le crochet d'une fonction F avec elle-même est nul. En particulier pour l'hamiltonien H on a :

$$\{H, H\} = 0. \quad (1.25)$$

Cette expression veut dire que l'hamiltonien $H(q, p)$ est constant le long des trajectoires du champs de vecteur X_H . Toute autre fonction possédant la propriété d'annuler son crochet de Poisson avec l'hamiltonien verra sa valeur conservée sur les trajectoires de X_H et sera appelée une constante du mouvement ou une intégrale.

1.3 Transformations canoniques

1.3.1 Définition

Une transformation canonique est un changement de coordonnées $f : (q, p) \mapsto (Q(q, p), P(q, p))$ qui conserve la structure des équations d'Hamilton. La conservation de la structure des équations d'Hamilton implique la relation suivante sur la

forme symplectique :

$$\Omega(u, v) = \Omega(Df(x)u, Df(x)v), \quad \forall x, u, v \in \mathbb{R}^{2n}. \quad (1.26)$$

Pour le cas de la forme symplectique canonique, l'équation précédente prend la forme

$$\begin{aligned} \langle u, \mathbb{J}v \rangle &= \langle Df(x)u, \mathbb{J}Df(x)v \rangle \\ &= \langle u, (Df(x))^T \mathbb{J}Df(x)v \rangle, \end{aligned} \quad (1.27)$$

où $(Df(x))^T$ est la transposée de la matrice Jacobienne de la transformation f . Comme cette équation doit être vraie pour tous $u, v \in \mathbb{R}^{2n}$, on a :

$$(Df(x))^T \mathbb{J}Df(x) = \mathbb{J}. \quad (1.28)$$

En prenant le déterminant de (1.28) et en utilisant le fait que $\det(\mathbb{J}) = 1$ et $\det((Df(x))^T) = \det(Df(x))$ on obtient la condition suivante :

$$(\det(Df(x)))^2 = 1, \quad (1.29)$$

donc :

$$\det(Df(x)) = \pm 1. \quad (1.30)$$

Avec cette condition, on voit que les transformations canoniques préservent les volumes. En fait on peut montrer que les transformations canoniques doivent respecter la condition $\det(Df(x)) = 1$ et donc préservent aussi l'orientation.

1.3.2 Transformation des équations d'Hamilton

La transformation des équations d'Hamilton sous l'effet d'une transformation canonique peut s'exprimer à l'aide du crochet de Poisson. On suppose que $f \equiv (Q, P) : x \equiv (q, p) \mapsto y = f(x) \equiv (Q(q, p), P(q, p))$ est une transformation canonique. Le crochet de Poisson dans les variables $x \equiv (q, p)$ de deux fonctions G et H s'écrit :

$$\{G, H\}_{q,p} = \langle X_G(x), \mathbb{J}X_H(x) \rangle. \quad (1.31)$$

La transformation d'un champ de vecteur $\dot{x} = H(x)$ sous l'effet de la transformation f est donné par :

$$\dot{y} = Df(f^{-1}(y))H(f^{-1}(y)). \quad (1.32)$$

Cette équation est obtenue en différentiant par rapport au temps la relation $y = f(x)$ et en remplaçant \dot{x} par $H(x)$. Dans les nouvelles variables $y \equiv (Q, P)$ le crochet de Poisson va prendre la forme :

$$\{G, H\}_{Q,P} = \langle Df(f^{-1}(y))X_G(f^{-1}(y)), \mathbb{J}Df(f^{-1}(y))X_H(f^{-1}(y)) \rangle. \quad (1.33)$$

Comme la transformation f est canonique les membres de droite de (1.31) et (1.33) sont égaux et on obtient la relation :

$$\{G, H\}_{q,p} = \{G, H\}_{Q,P}. \quad (1.34)$$

Cette dernière relation montre que la forme des équations d'Hamilton reste inchangée lors d'une transformation canonique.

1.4 Systèmes intégrables

Un système hamiltonien à n degrés de liberté est qualifié d'intégrable lorsqu'il existe n fonctions F_i appelées intégrales premières et qui satisfont les conditions suivantes :

1. Les n fonctions F_i sont fonctionnellement indépendantes.
2. $\{F_i, F_j\} = 0$, pour tout i et j .

La deuxième condition s'exprime aussi en disant que les fonctions F_i et F_j sont en involution. La première intégrale que l'on peut remarquer, est le Hamiltonien lui-même $F_1 \equiv H$.

1.4.1 Théorème d'Arnold-Liouville et variables action angle

Le théorème d'Arnold-Liouville [9] dit que si un système hamiltonien à n degrés de liberté est intégrable, alors les équations du mouvement d'Hamilton peuvent être intégrées par quadrature. Plus précisément, si on considère un ensemble de valeurs f_i pour les fonctions F_i et l'ensemble des points $M_f = \{x \equiv (q, p) \in \mathbb{R}^{2n} \mid F_i(x) = f_i, i = 1, \dots, n\}$ alors on a les propriétés suivantes :

- i. M_f est une variété de même différentiabilité que la moins différentiable des intégrales et est invariante sous le flot généré par l'hamiltonien.

ii. Si la variété M_f est compacte et connexe, alors elle est difféomorphe au n-tore

$$T^n = \{(\varphi_1, \dots, \varphi_n) \bmod 2\pi\}.$$

iii. Le flot généré par le hamiltonien H donne lieu à un mouvement quasi-périodique sur T^n et dans des variables d'angle sur la variété M_f on a :

$$\frac{d\varphi}{dt} = \omega, \quad \omega(f) = (\omega_1(f), \dots, \omega_n(f)).$$

iv. Les équations du mouvement d'Hamilton peuvent être intégrées par quadrature. Dans un voisinage de M_f on peut construire un changement de coordonnées canonique

$$(I, \varphi) \mapsto (q(I, \varphi), p(I, \varphi)), \quad I \in \mathbb{R}_+^n, \varphi \in T^n$$

tel que dans ces coordonnées l'hamiltonien prend la forme :

$$H(q(I, \varphi), p(I, \varphi)) \equiv K(I),$$

et les équations d'Hamilton deviennent :

$$\begin{aligned} \dot{I} &= -\frac{\partial K}{\partial \varphi}(I) = 0 \\ \dot{\varphi} &= \frac{\partial K}{\partial I}(I) = \omega(I). \end{aligned}$$

Ces équations peuvent être directement intégrées pour donner :

$$\begin{aligned} I &= \text{constante} \\ \varphi &= \omega(I)t + \omega_0 \end{aligned}$$

Chapitre 2

Stabilité et théorie des bifurcations

Dans ce chapitre figurent quelques éléments de l'étude de la stabilité de certains objets de la théorie des systèmes dynamiques. Dans un premier temps, ces objets dont on souhaite étudier la stabilité seront définis. Les champs de vecteurs hamiltoniens dépendent en toute généralité d'un certain nombre de paramètres. Lorsque ceux-ci sont amenés à varier, des objets tels que des points fixes ou des orbites périodiques peuvent changer de stabilité ou encore de nouveaux objets peuvent naître alors qu'ils n'existaient pas au préalable. La théorie qui se propose d'étudier ces phénomènes s'appelle la théorie des bifurcations. Une brève revue des résultats de cette théorie est présentée.

2.1 Définitions

2.1.1 Points fixes

Le premier type d'objet que l'on peut rencontrer dans les systèmes dynamiques et le plus simple aussi est le point fixe. Un point fixe d'un champ de vecteurs $\dot{x} = f(x)$, $x \in \mathbb{R}^{2n}$ est un point \bar{x} qui vérifie :

$$f(\bar{x}) = 0. \tag{2.1}$$

Un point fixe est une solution de l'équation différentielle qui n'évolue pas dans le temps. Différents termes sont employés dans la littérature pour désigner un point fixe. Entre autres, on peut trouver : point critique, équilibre ou encore point stationnaire.

2.1.2 Orbites périodiques

Le deuxième type d'objet qui nous sera utile dans ce travail est l'orbite périodique. Dans le cas de systèmes hamiltoniens qui nous intéressent ici, une orbite périodique de période T est une trajectoire particulière $x^*(t)$ solution des équations d'Hamilton qui a la propriété suivante :

$$x^*(t) = x^*(t + T), \quad \forall t. \quad (2.2)$$

Une orbite périodique est parfois appelée un cycle. Un cycle dans le voisinage duquel il n'existe pas d'autre cycle est appelé un cycle limite.

Dans ce travail les seuls objets que l'on considèrera seront les points fixes et les orbites périodiques. Cependant il existe d'autres objets tels que les attracteurs dont l'étude est plus compliquée.

2.2 Eléments d'analyse de stabilité

Dans ce paragraphe, un certain nombre de concepts liés à la stabilité des objets définis précédemment seront introduits. Dans un premier temps, quelques définitions générales du concept de stabilité seront données. La stabilité des points fixes et des orbites périodiques sera ensuite vue plus en détail.

2.2.1 Définitions

Stabilité au sens de Lyapunov

La première notion de stabilité que l'on rencontre est la stabilité au sens de Lyapunov. On dit d'une solution $x(t)$ des équations d'Hamilton (ou d'un système d'équations différentielles en toute généralité), qu'elle est stable au sens de Lyapunov

si, étant donné un petit nombre $\varepsilon > 0$, il existe un nombre $\delta = \delta(\varepsilon) > 0$ tel que toute autre solution $v(t)$ qui vérifie $\|x - v\| < \delta$ au temps $t = t_0$ satisfait $\|x - v\| < \varepsilon$ pour tout $t > t_0$. Cette définition signifie que si une solution est stable au sens de Lyapunov alors toute autre solution proche de celle-ci à un certain temps restera dans un voisinage de la solution stable pour tous les temps ultérieurs.

Stabilité asymptotique

Une solution $x(t)$ des équations d'Hamilton est dite asymptotiquement stable si elle est stable au sens de Lyapunov et si elle vérifie $\lim_{t \rightarrow \infty} \|x - v\| = 0$, avec les notations du paragraphe précédent. Cette définition est plus exigeante que la précédente puisqu'elle demande qu'une solution voisine s'écrase sur la solution stable pour des temps assez longs.

Stabilité orbitale

Les deux types de stabilités précédentes sont bien adaptés pour étudier la stabilité de points fixes. Cependant, elles perdent leur sens lorsqu'il s'agit d'étudier celle d'une orbite périodique. Pour comprendre pourquoi, on peut imaginer deux solutions périodiques u et v d'un système dynamique dont les courbes dans l'espace des phases sont Γ_u et Γ_v respectivement. Ces deux solutions évoluent avec des périodes différentes T_u et T_v . Si on prend des conditions initiales sur Γ_u et Γ_v proches pour se placer dans les conditions de la stabilité de Lyapunov, l'écart en fonction du temps $\|u(t) - v(t)\|$ va aléatoirement augmenter et diminuer et ne pourra jamais satisfaire aux conditions de stabilité au sens de Lyapunov et encore moins à celles de la stabilité asymptotique. C'est pourquoi il est nécessaire de définir un autre type de stabilité : la stabilité orbitale dite encore de Poincaré.

On dira d'une orbite qu'elle est orbitalement stable si, étant donné un $\varepsilon > 0$, il existe un nombre $\delta = \delta(\varepsilon)$ tel que si $\|u(t = 0) - v(t = \tau)\| < \delta$ pour un certain τ , alors il existe t_1 et t_2 pour lesquels $\|u(t_1) - v(t_2)\| < \delta$. Si, de plus, Γ_v tend vers Γ_u quand $t \rightarrow \infty$ alors Γ_u sera dite asymptotiquement stable.

2.2.2 Stabilité des points fixes

Dans ce paragraphe, il sera question de la stabilité des points fixes. Il sera montré comment la linéarisation du système d'équations différentielles permet dans certains cas de conclure sur la stabilité des points fixes. Les variétés stables, instables et centrales seront discutées.

Les points fixes d'un champ de vecteurs $\dot{x} = f(x)$ sont les points pour lesquels $f(x) = 0$. Afin d'étudier la stabilité de ces points fixes que l'on va noter x_0 , on va leur additionner une petite déviation et s'intéresser à la quantité :

$$x(t) = x_0 + y(t). \quad (2.3)$$

En dérivant cette dernière expression par rapport au temps et en tenant compte du fait que $\dot{x}_0 = 0$ on obtient :

$$\dot{y} = f(x_0 + y). \quad (2.4)$$

En supposant que f est au moins de classe \mathcal{C}^2 on peut faire un développement de Taylor de f autour de x_0 . En ne retenant que les termes linéaires en y on obtient :

$$\dot{y} \simeq D_x f(x_0)y + \mathcal{O}(\|y^2\|) \simeq Ay, \quad (2.5)$$

où la matrice A est la matrice Jacobienne de f .

Cette équation s'intègre directement et une solution de conditions initiales y_0 s'écrit :

$$y(t) = \exp(At)y_0, \quad (2.6)$$

où l'exponentielle s'écrit comme le développement :

$$\exp(At) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{t^i}{i!} A^i.$$

A ce stade deux cas peuvent se présenter : (i) la matrice A est diagonalisable et (ii) A n'est pas diagonalisable.

(i) Dans le cas diagonalisable on peut trouver un changement de coordonnées tel qu'on puisse écrire :

$$y'(t) = \exp(A't)y'_0, \quad (2.7)$$

avec $\exp(At)$ une matrice diagonale dont les éléments non nuls sont $e^{\lambda_i t}$. Les valeurs propres de la matrice A sont aussi appelées les exposants caractéristiques associés au champ de vecteur f en $x = x_0$.

(ii) Dans le cas non diagonalisable on peut toujours mettre la matrice A sous sa forme de Jordan. Dans cette base de Jordan la matrice A devient une matrice J qui sera diagonale par bloc :

$$J = \begin{pmatrix} J_1 & & \mathbf{0} \\ & J_2 & \\ & & \ddots \\ \mathbf{0} & & & J_k \end{pmatrix}, \quad (2.8)$$

où chaque bloc J_i est un bloc de Jordan de la forme :

$$J_i = \begin{pmatrix} \lambda_i & 1 & & 0 \\ & \ddots & \ddots & \\ & & \ddots & 1 \\ 0 & & & \lambda_i \end{pmatrix}, \quad (2.9)$$

et $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k$ sont les k valeurs propres distinctes de A . Dans la base de Jordan la matrice $\exp(At)$ s'écrit :

$$\exp Jt = \begin{pmatrix} [e^{J_1 t}] & & \mathbf{0} \\ & [e^{J_2 t}] & \\ & & \ddots \\ \mathbf{0} & & & [e^{J_k t}] \end{pmatrix}, \quad (2.10)$$

où chaque bloc prend la forme :

$$\exp J_i t = \exp(\lambda_i t) \begin{pmatrix} 1 & t & \dots & \frac{t^{\nu_i-1}}{(\nu_i-1)!} \\ & \ddots & \ddots & \vdots \\ & & \ddots & t \\ \mathbf{0} & & & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.11)$$

avec ν_i la taille du bloc de Jordan J_i . Cette forme de Jordan laisse k sous-espaces invariants E_{λ_k} sous l'action de $\exp(Jt)$. Ces sous-espaces se distinguent suivant le signe de la partie réelle des valeurs propres auxquelles ils sont rattachés. On distingue trois types de sous-espaces :

1. sous-espace stable : $E_s = \oplus E_{\lambda_k}$ tels que $\Re\lambda_k < 0$
2. sous-espace instable : $E_u = \oplus E_{\lambda_k}$ tels que $\Re\lambda_k > 0$
3. sous-espace central : $E_c = \oplus E_{\lambda_k}$ tels que $\Re\lambda_k = 0$,

où $\Re\lambda$ est la partie réelle de λ .

Classification et stabilité des points fixes [10]

Les points fixes et leur stabilité se regroupent suivant plusieurs catégories :

- i) Lorsque toutes les valeurs propres de A ont une partie imaginaire non nulle le point fixe sera dit *hyperbolique*, sinon il sera dit non hyperbolique.
- ii) Lorsque toutes les valeurs propres de A ont leur partie réelle négative toutes les composantes de la petite déviation ajoutée au point fixe décroît dans le temps et donc x s'approche de x_0 quand $t \rightarrow \infty$. Dans ce cas le point x_0 est *asymptotiquement stable*. On dit aussi que le point fixe est un *puits*.
- iii) Si une ou plusieurs valeurs propres de A ont leur partie réelle positive, quelques unes des composantes de y grandissent avec le temps et donc x s'éloigne de x_0 . Dans ce cas le point fixe est *instable*. Lorsque toutes les valeurs propres de A ont leur partie réelle positive on dit alors que le point fixe est une *source*.
- iv) Si une partie des valeurs propres de A ont leur partie réelle positive et le reste des valeurs propres une partie réelle négative alors le point fixe est appelé *point selle*. Dans ce cas, certaines directions sont stables, tandis que les autres sont instables.
- v) Dans le cas de point fixes non hyperboliques on peut avoir trois cas. Si une ou plusieurs valeurs propres de A ont leur partie réelle positive alors le point fixe est instable. Si quelques unes des valeurs propres ont une partie réelle négative et les autres nulles, le point fixe est *neutre*. Enfin si toutes les valeurs propres sont imaginaires pures et non nulles alors le point fixe sera appelé un *centre*.

Pour un point fixe un théorème [11] nous assure que localement, dans un voisinage du point fixe, il existe trois variétés locales invariantes. Ces trois variétés sont les variétés locales stable, instable et centrale. Ces variétés sont tangentes aux sous-espaces invariants correspondants au point fixe. Ces variétés se notent : $W_{loc}^s(x_0)$,

$W_{loc}^u(x_0)$ et $W_{loc}^c(x_0)$, où x_0 est le point fixe considéré [11]. Les trajectoires situées dans $W_{loc}^s(x_0)$ et $W_{loc}^u(x_0)$ possèdent les mêmes propriétés de stabilité que celles situées dans E_s et E_u . En ce qui concerne la variété centrale, une étude plus approfondie est nécessaire en s'appuyant notamment sur le théorème de la variété centrale [10].

Dans ce paragraphe nous avons discuté de la stabilité des points fixes pour le système linéarisé (termes linéaires du développement de Taylor). Cependant le théorème d'Hartman-Grobman [12] permet de faire un lien entre le système non linéarisé et linéarisé. Ce théorème dit que si le spectre de la matrice A , noté $\sigma(A)$ ne contient pas de valeurs propres dont la partie réelle est nulle ($\sigma_c(A) = \emptyset$: les valeurs propres de A dont les vecteurs propres sous-tendent l'espace E_c), alors il existe un homéomorphisme (application bijective continue) défini dans un voisinage du point fixe qui transforme les trajectoires du système non linéarisé en trajectoires du système linéarisé. Dans le cas où le spectre central est non vide, une étude plus approfondie de la variété centrale est nécessaire [11].

2.2.3 Stabilité des orbites périodiques

Pour déterminer la stabilité d'une orbite périodique on peut utiliser la théorie de Floquet. Pour ce faire, on appelle $X_0(t)$ l'orbite périodique avec la période T . On va alors regarder une trajectoire voisine de X_0 en ajoutant une petite déviation à celle-ci :

$$x(t) = X_0(t) + y(t). \quad (2.12)$$

En remplaçant cette solution dans l'équation différentielle $\dot{x} = f(x)$ et en effectuant un développement de Taylor autour de X_0 comme pour le cas des points fixes on a :

$$\dot{y} \simeq D_x f(X_0)y + \mathcal{O}(\|y\|^2) \simeq A(t)y \quad (2.13)$$

où cette fois, la matrice A est périodique de période T . Ce système linéaire comporte n solutions linéairement indépendantes y_i . Ces solutions peuvent être rangées dans une matrice $n \times n$ que l'on appelle la matrice fondamentale solution :

$$Y(t) = [y_1(t) \ y_2(t) \ \dots \ y_n(t)]. \quad (2.14)$$

Cette matrice $Y(t)$ vérifie l'équation :

$$\dot{Y} = A(t)Y. \quad (2.15)$$

En effectuant le changement de variable $\tau = t + T$ on obtient l'équation :

$$\frac{dY}{d\tau} = A(\tau - T)Y = A(\tau)Y, \quad (2.16)$$

puisque A est T périodique. On voit donc que si $Y(t) = [y_1(t) \ y_2(t) \ \dots \ y_n(t)]$ est une matrice fondamentale solution alors il en est de même de $Y(t + T) = [y_1(t + T) \ y_2(t + T) \ \dots \ y_n(t + T)]$. Les n solutions $y_i(t + T)$ peuvent s'exprimer comme une combinaison linéaire des $y_i(t)$, ce qui donne :

$$Y(t + T) = Y(t)\Phi, \quad (2.17)$$

où Φ est une matrice constante $n \times n$. Cette matrice peut être vue comme une application qui envoie un vecteur initial de \mathbb{R}^n à $t = 0$ sur un autre vecteur de \mathbb{R}^n à $t = T$. En fixant la condition initiale :

$$Y(0) = \mathbf{1}_n, \quad (2.18)$$

où $\mathbf{1}_n$ est la matrice identité $n \times n$, et en fixant $t = 0$ dans (2.17), on obtient :

$$\Phi = Y(T). \quad (2.19)$$

Cette matrice Φ est appelée la matrice de monodromie. Ce sont les valeurs propres de cette matrice qui vont nous renseigner sur la stabilité des orbites périodiques et sur les éventuelles bifurcations pouvant survenir.

Les valeurs propres de la matrice de monodromie sont appelées les multiplicateurs de Floquet. On peut montrer qu'un des multiplicateurs de Floquet est toujours 1, ce qui traduit que l'orbite que l'on considère est bien périodique [10]. On peut montrer que pour un système hamiltonien, la matrice de monodromie est une matrice symplectique [13]. Par conséquent, elle dispose des mêmes propriétés que les matrices symplectique et notamment ses valeurs propres arrivent toujours par paires d'inverses et complexes conjugués. Une autre conséquence de cette propriété est que la matrice de monodromie d'un système hamiltonien possède toujours deux valeurs

propres égales à 1. Cette propriété est liée à l'existence d'une constante du mouvement qui est l'énergie. La stabilité de l'orbite sera ensuite déterminée par les autres valeurs propres. Plusieurs cas peuvent alors se présenter [10] :

- i) Si une seule valeur propre est située sur le cercle unité dans le plan complexe, alors l'orbite est une orbite périodique hyperbolique. Si aucun multiplicateur de Floquet n'est en dehors du cercle unité, l'orbite est asymptotiquement stable. Si par contre, un des multiplicateurs de Floquet au moins se trouve en dehors du cercle unité alors l'orbite périodique est instable.
- ii) Si deux ou plus multiplicateurs de Floquet se trouvent sur le cercle unité l'orbite est non-hyperbolique. Une orbite non-hyperbolique est instable si un ou plusieurs multiplicateurs de Floquet se trouve en dehors du cercle unité. Si aucun multiplicateur de Floquet n'est en dehors du cercle unité alors une analyse non linéaire est nécessaire pour déterminer la stabilité de l'orbite périodique.

2.3 Éléments de théorie des bifurcations

Les champs de vecteurs dépendent en toute généralité d'un certain nombre de paramètres. Lorsque ceux-ci varient la dynamique du système peut s'en trouver changée. Parmi ces changements, il peut arriver que certains points fixes ou certaines orbites périodiques qui étaient stables se retrouvent instables passée une valeur critique de ces paramètres. Il se peut même que de nouveaux points fixes ou de nouvelles orbites périodiques apparaissent après la valeur critique alors qu'ils n'existaient pas auparavant. La théorie qui rend compte de ces phénomènes est la théorie des bifurcations. Je propose dans ce paragraphe, de donner quelques éléments de cette théorie qui nous seront utiles pour l'étude des systèmes moléculaires.

2.3.1 Introduction et notations

Pour aborder la théorie des bifurcations, il convient d'adopter une nouvelle notation. En effet, dans cette théorie la dynamique du système est regardée en fonction d'un certain nombre de paramètres. C'est pourquoi on va faire apparaître ceux-ci

dans l'équation différentielle du système dynamique :

$$\dot{x} = f(x; \mu), \quad x \in \mathbb{R}^n, \mu \in \mathbb{R}^m, \quad (2.20)$$

où μ est un vecteur qui contient tous les paramètres du système. On dit que μ_* est un point de bifurcation si les portraits de phase de l'équation (2.20) sont "qualitativement différents" pour des valeurs de μ proches de μ_* (par exemple, pour $\mu < \mu_*$ ou $\mu > \mu_*$, si $\mu \in \mathbb{R}$).

Il ne sera question ici, que de bifurcations locales. C'est-à-dire que l'on s'intéressera aux changements qualitatifs de la dynamique au voisinage d'un point de bifurcation μ_* . On supposera que ce point de bifurcation se trouve en $\mu_* = 0$, cas auquel on peut toujours se ramener par une translation. On supposera de plus, que la fonction f est au moins de classe \mathcal{C}^2 .

Les bifurcations sont classées suivant leur *codimension*. Dans l'étude des bifurcations il faut distinguer l'espace des variables de celui des paramètres. La codimension d'une bifurcation est la dimension de l'espace des paramètres. Dans ce qui suit, je ne parlerai que de bifurcation de codimension 1, avec $\mu \in \mathbb{R}$. Pour l'étude de bifurcations de codimension plus élevées nous renvoyons à l'excellent ouvrage de Y. Kuznetsov [14].

2.3.2 Bifurcations des points fixes

Pour faire l'inventaire de bifurcations de codimension 1 qui peuvent apparaître sur un point fixe, on va considérer l'équation suivante :

$$\dot{x} = f(x, \mu). \quad (2.21)$$

On va supposer que le point fixe x_* se trouve en $x = 0$ et que le point de bifurcation apparaît pour $\mu = 0$. On suppose de plus que $\partial_x f(0, 0) = 0$. Alors le développement de Taylor à l'ordre 2 au point $(0, 0)$ de la fonction f est de la forme :

$$f(x, \mu) = a\mu + bx^2 + c\mu x + d\mu^2 + \lambda(\mu^2 + |x^2|), \quad (2.22)$$

où

$$a = \partial_\mu f(0, 0), \quad b = \frac{1}{2} \partial_{xx} f(0, 0), \quad c = \partial_{\mu x} f(0, 0), \quad d = \frac{1}{2} \partial_{\mu\mu} f(0, 0).$$

Les types de bifurcation qui peuvent apparaître sont au nombre de 4 :

1. bifurcation noeud-col
2. bifurcation transcritique
3. bifurcation fourche (pitchfork)
4. bifurcation de Hopf

Bifurcation noeud-col

Pour qu'une telle bifurcation apparaisse les coefficients du développement de Taylor doivent satisfaire :

$$a \neq 0, \quad b \neq 0.$$

Pour cette bifurcation on considère l'équation tronquée :

$$\dot{x} = a\mu + bx^2, \quad (2.23)$$

obtenue en ne gardant que les termes du développement de Taylor contenant les coefficients a et b .

Les équilibres de (2.23) sont tels que : $a\mu + bx^2 = 0$. Par conséquent, on a les trois possibilités suivantes :

- si $ab\mu > 0$, (2.23) ne possède pas d'équilibre ;
- si $\mu = 0$, (2.23) possède un seul équilibre $x_* = 0$;
- si $ab\mu < 0$, (2.23) possède deux équilibres :

$$x_+(\mu) = \sqrt{-\frac{a\mu}{b}}, \quad x_-(\mu) = -\sqrt{-\frac{a\mu}{b}}$$

D'après le raisonnement qui précède, on voit que $\mu = 0$ est un point de bifurcation. Le nombre de points fixes passe de 0 à 2 selon le signe de $ab\mu$. La figure 2.1 montre les diagrammes de bifurcation pour la bifurcation noeud-col suivant les différentes possibilités du signe de $ab\mu$. Les résultats obtenus sur l'équation réduite restent valable pour l'équation complète.

Bifurcation transcritique

Une bifurcation transcritique apparait sous les conditions suivantes :

$$f(0, \mu) = 0, \quad \forall \mu \in \mathbb{R}, \quad b \neq 0, c \neq 0.$$

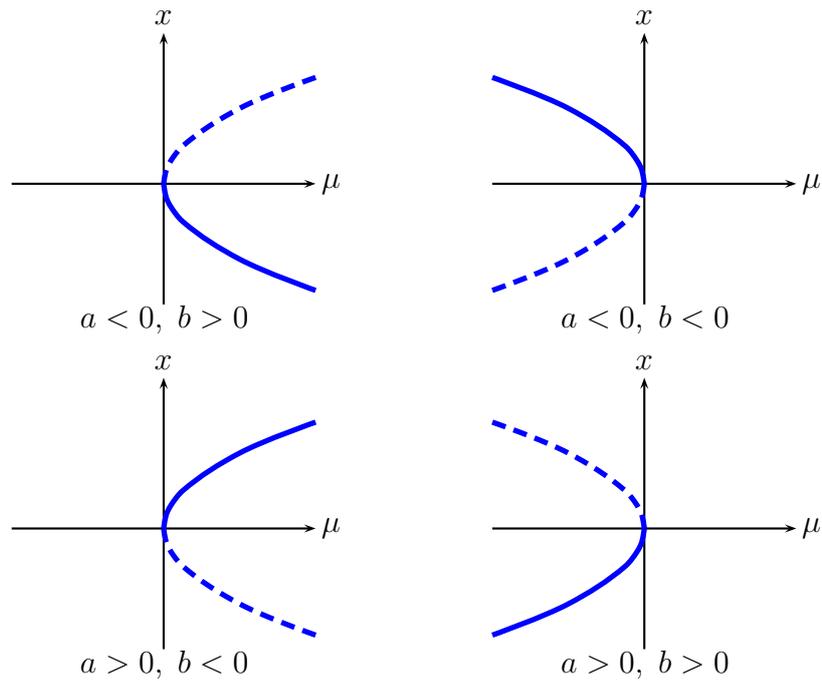


FIGURE 2.1 – Bifurcation noeud-col : diagrammes de bifurcation selon les valeurs de a et b . Les courbes continues représentent les points fixes stables et les courbes pointillées les points fixes instables.

L'hypothèse que $f(0, \mu) = 0$ implique que $a = 0$ et $d = 0$. L'équation tronquée, sous ces conditions, devient :

$$\dot{x} = c\mu x + bx^2. \quad (2.24)$$

Cette équation possède les propriétés suivantes :

- un points fixe $x_* = 0$ pour $\mu = 0$;
- deux points fixes pour $\mu \neq 0$ donnés par :

$$x_0 = 0, \quad x_1(\mu) = -\frac{c\mu}{b}.$$

Dans la bifurcation transcritique le nombre de points fixes est toujours de deux. Au passage de la valeur critique $\mu = 0$ du paramètre de bifurcation la stabilité des deux points fixes s'échange. La figure 2.2 montre les scénarios possibles d'une bifurcation transcritique.

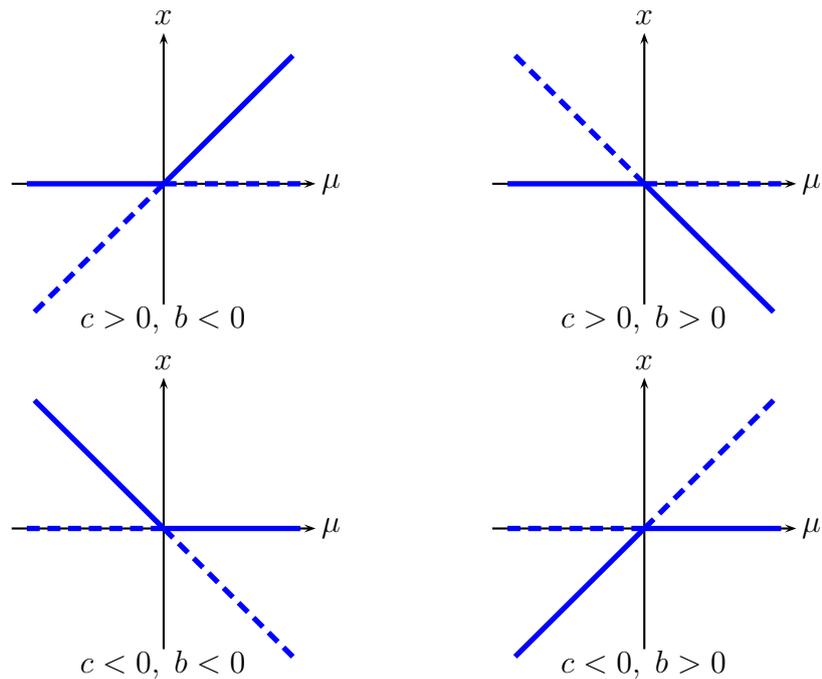


FIGURE 2.2 – Bifurcation transcritique : diagrammes de bifurcation selon les valeurs de c et b . Les courbes continues représentent les points fixes stables et les courbes pointillées les points fixes instables.

Bifurcation fourche (pitchfork)

Pour la bifurcation fourche il faut aller un peu plus loin dans le développement de Taylor de la fonction f et prendre en compte le terme d'ordre trois en x . En posant : $e = \frac{1}{6} \partial_{xxx} f(0, 0)$, les conditions pour avoir une bifurcation fourche sont :

1. (i) f est impaire par rapport à x , autrement dit $f(x, \mu) = -f(-x, \mu)$;
2. (ii) les coefficients c et e doivent être non nuls : $c \neq 0$, $e \neq 0$.

Pour satisfaire à ces conditions, la fonction f doit comporter une symétrie : elle doit être impaire par rapport à x . Par conséquent les monômes de degrés pair en x dans le développement de Taylor de f sont nuls, en particulier : $a = b = d = 0$.

Dans ces conditions l'équation tronquée devient :

$$\dot{x} = c\mu x + ex^3 = x(c\mu + ex^2). \quad (2.25)$$

Les points fixes de cette équation sont :

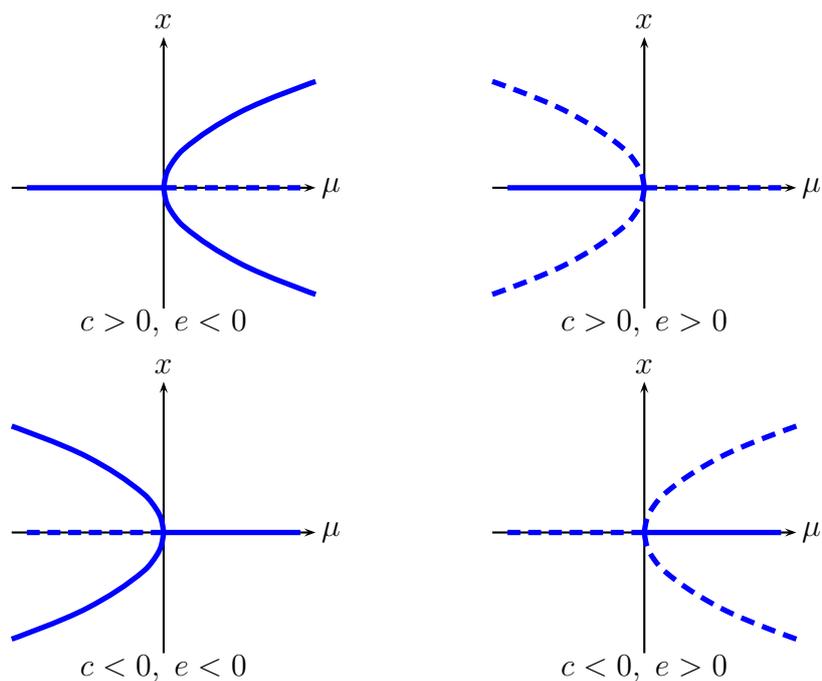


FIGURE 2.3 – Bifurcation fourche : diagrammes de bifurcation selon les valeurs de c et e . Les courbes continues représentent les points fixes stables et les courbes pointillées les points fixes instables.

- un point fixe en $x_* = 0$, si $ce\mu > 0$;
- un point fixe en $x_* = 0$, si $\mu = 0$;
- trois points fixes, $x_* = 0$ et x_{\pm} , si $ce\mu < 0$:

$$x_+(\mu) = \sqrt{-\frac{c\mu}{e}}, \quad x_-(\mu) = -\sqrt{-\frac{c\mu}{e}}.$$

Dans une bifurcation fourche le nombre de points fixes passe de 1 à 3. Il y a naissance de deux nouvelles branches de points fixes qui n'existaient pas auparavant. Nous verrons que pour les molécules triatomiques un cas typique de bifurcation fourche est la transition de modes normaux à modes locaux. La figure 2.3 montre les différentes manières dont s'opère la bifurcation fourche.

Bifurcation de Hopf

La bifurcation de Hopf s'étudie bien grâce à la théorie des formes normales. Cette théorie est un outil puissant pour analyser la dynamique d'un système. Nous ne

présenterons pas ici les détails de cette théorie, mais donnerai juste l'idée principale. Cependant, dans le chapitre 4 de la partie *II* sur les hamiltoniens effectifs, on verra l'analogie quantique de cette théorie.

L'idée principale de la théorie des formes normales est qu'il existe des changements de variables successifs qui transforment un champ de vecteur comportant des non linéarités en un polynôme de degrés p . Dans cette théorie les non linéarités sont de classe \mathcal{C}^k , ce qui veut dire que la forme normale correspond au champ de vecteur pour $p = k$, sinon il faut tronquer cette forme normale spécialement dans le cas de non linéarités de classe \mathcal{C}^∞ . Pour une description détaillée de la théorie des formes normales et de ses applications, nous renvoyons au livre de Gérard Ioos et Moritz Adelmeyer [15].

Pour illustrer la bifurcation de Hopf on considère le système de deux équations différentielles non linéaires dépendant d'un paramètre μ :

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= \mu x_1 - x_2 - x_1(x_1^2 + x_2^2) \\ \dot{x}_2 &= x_1 + \mu x_2 - x_2(x_1^2 + x_2^2) \end{aligned} \quad (2.26)$$

Ce système possède un point fixe en $x_1 = x_2 = 0$ pour tout μ . La matrice jacobienne A de ce système s'écrit :

$$A = \begin{pmatrix} \mu & -1 \\ 1 & \mu \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

qui a pour valeurs propres $\lambda_{1,2} = \mu \pm i$. La théorie des formes normales intervient alors en introduisant le changement de variable complexe $z = x_1 + ix_2$ et $\bar{z} = x_1 - ix_2$ le conjugué complexe. Dans ces nouvelles variables le système s'écrit :

$$\dot{z} = \dot{x}_1 + i\dot{x}_2 = \mu(x_1 + ix_2) + i(x_1 + ix_2) - (x_1 + ix_2)(x_1^2 + x_2^2).$$

En notant que $|z|^2 = x_1^2 + x_2^2$, le système (2.26) prend la forme :

$$\dot{z} = z(\mu + i) - z|z|^2. \quad (2.28)$$

En utilisant la représentation polaire $z = re^{i\varphi}$, on obtient :

$$\dot{z} = \dot{r}e^{i\varphi} + ir\dot{\varphi}e^{i\varphi},$$

ce qui donne en explicitant \dot{z} :

$$\dot{r}e^{i\varphi} + ir\dot{\varphi}e^{i\varphi} = re^{i\varphi}(\mu + i - r^2),$$

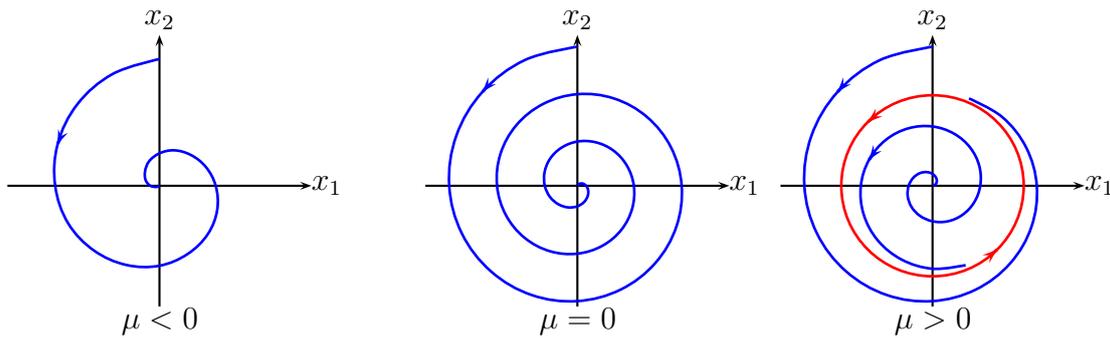


FIGURE 2.4 – Bifurcation de Hopf : diagrammes de bifurcation dans le plan (x_1, x_2) selon les valeurs de μ .

ce qui mène à la forme polaire du système (2.26) :

$$\begin{aligned} \dot{r} &= r(\mu - r^2) \\ \dot{\varphi} &= 1 \end{aligned} \tag{2.29}$$

Dans ce système les équations pour r et φ ne sont pas couplées. La première équation, pour laquelle on ne doit considérer que les $r \geq 0$, possède le point fixe $r = 0$ pour n'importe quelle valeur de μ . Ce point fixe est stable pour $\mu < 0$ et $\mu = 0$ et devient instable pour $\mu > 0$. Pour $\mu = 0$ les solutions convergent plus lentement vers le point fixe que pour $\mu < 0$. De plus, un autre point fixe $r_0(\mu) = \sqrt{\mu}$ existe pour $\mu > 0$. La seconde équation du système décrit un mouvement de rotation à vitesse constante. Du fait de cette rotation le second point fixe r_0 est une orbite fermée dans le plan (x_1, x_2) qui est stable et unique. En combinant les deux équations, on obtient les diagrammes de bifurcation dans le plan (x_1, x_2) de la figure 2.4. On peut aussi visualiser le diagramme de bifurcation en trois dimensions en ajoutant le paramètre de bifurcation μ . C'est ce que montre la figure 2.5.

2.3.3 Bifurcations des orbites périodiques

Les orbites périodiques opèrent des bifurcations selon différents scénarios. Si on suppose qu'avant la bifurcation l'orbite périodique est stable alors, lorsque le paramètre de bifurcation varie celle-ci perd sa stabilité pour une valeur critique du paramètre. Après la bifurcation le nombre d'orbites périodiques ainsi que leur

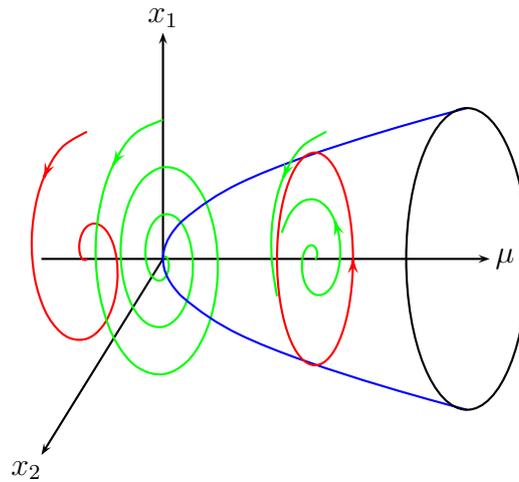


FIGURE 2.5 – Bifurcation de Hopf : diagrammes de bifurcation de Hopf en trois dimensions.

stabilité dépend de la façon dont les multiplicateurs de Floquet de la matrice de monodromie quittent le cercle unité du plan complexe. On distingue trois possibilités pour les multiplicateurs de Floquet de quitter le cercle unité :

1. un des multiplicateurs de Floquet quitte le cercle unité en passant par la valeur réelle $+1$;
2. un des multiplicateurs de Floquet quitte le cercle unité en passant par la valeur réelle -1 ;
3. deux multiplicateurs de Floquet complexes conjugués quittent le cercle unité en dehors de l'axe des réels ;

Ces trois possibilités sont recensées sur la figure 2.6.

Dans le cas où un multiplicateur de Floquet s'échappe en passant par $+1$, trois types de bifurcations peuvent alors se produire : une bifurcation transcritique, une bifurcation de brisure de symétrie et une bifurcation neud-col. Lorsque le multiplicateur de Floquet s'échappe en passant par -1 , la bifurcation qui en résulte est une bifurcation de doublement de période. Enfin lorsque qu'une paire de conjugués complexes s'échappe en dehors de l'axe réel la bifurcation sera dite de type Hopf secondaire ou bifurcation de Neimark.

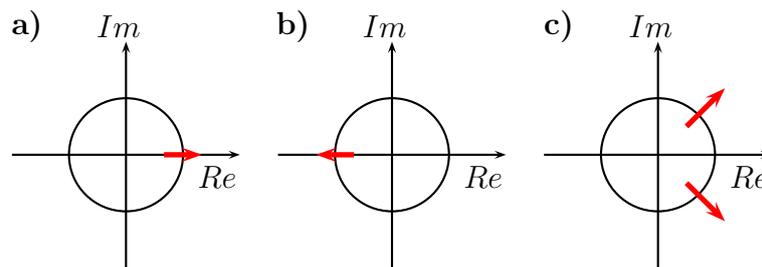


FIGURE 2.6 – Différentes possibilités pour les multiplicateurs de Floquet de quitter le cercle unité : a) un multiplicateur de Floquet s'échappe en passant par $+1$; b) un multiplicateur de Floquet s'échappe en passant par -1 ; c) une paire de complexes conjugués s'échappe en dehors de l'axe réel.

Bifurcation de brisure de symétrie

Cette bifurcation arrive lorsqu'un multiplicateur de Floquet franchit le cercle unité par la valeur $+1$. Avant la bifurcation la solution périodique stable possède une symétrie qui est brisée au franchissement de la valeur critique du paramètre de bifurcation. Cette brisure de symétrie donne naissance à deux autres solutions périodiques et change la stabilité de la solution avant bifurcation. La bifurcation de brisure de symétrie se présente sous deux types, une bifurcation de brisure de symétrie super-critique et une sous-critique. Dans le cas super-critique les deux nouvelles solutions sont stables et la solution avant bifurcation devient instable. Dans le cas sous-critique deux solutions instables coexistent avec la solution stable. Ces deux bifurcations sont illustrées sur la figure 2.7 où est reporté l'amplitude de la solution périodique A en fonction du paramètre de bifurcation μ . Sur cette figure les courbes pleines désignent les solutions stables et les courbes en pointillé les solutions instables. Ces diagrammes de bifurcation sont similaires à ceux de la bifurcation fourche pour les points fixes.

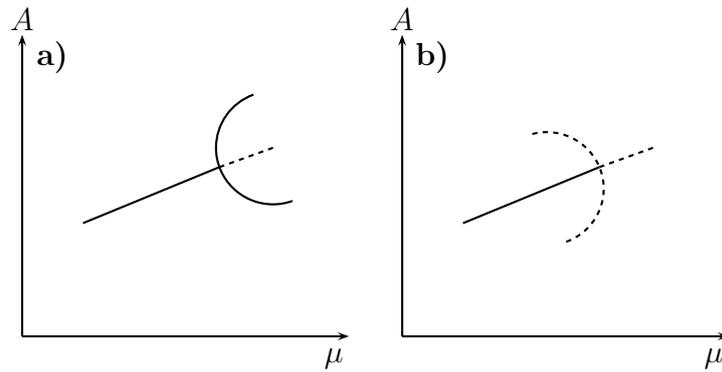


FIGURE 2.7 – Bifurcation de brisure de symétrie : a) bifurcation super-critique ; b) bifurcation sous-critique.

Bifurcation transcritique

Cette bifurcation intervient lorsqu'un multiplicateur de Floquet franchit le cercle unité par la valeur $+1$. Lors de cette bifurcation, deux solutions périodiques, une stable et l'autre instable échangent leur stabilité. La situation est résumée sur la figure 2.8. Sur cette figure est repérée l'amplitude A de l'orbite périodique en fonction du paramètre de bifurcation μ . Les diagrammes de bifurcation sont similaires à ceux de la bifurcation transcritique pour les points fixes.

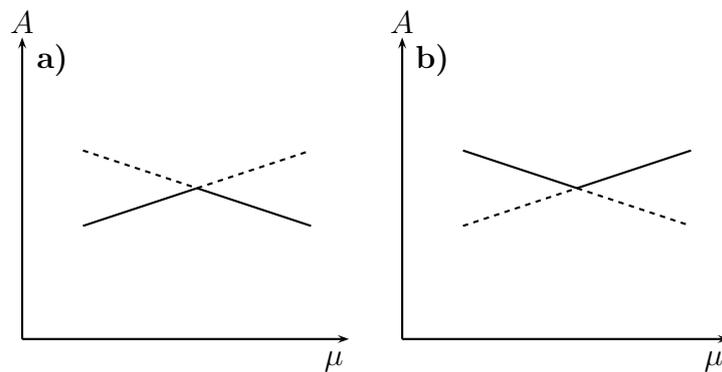


FIGURE 2.8 – Bifurcation transcritique : deux possibles scénarios a) et b).

Bifurcation noeud-col

Cette bifurcation se produit lorsqu'un multiplicateur de Floquet franchit le cercle unité par la valeur $+1$. Pour des valeurs inférieures à la valeur critique du paramètre de bifurcation deux branches d'orbites périodiques coexistent, une stable et l'autre instable. Après la valeur critique aucune solution périodique n'existe. La figure 2.9 montre ce qu'il se advient des orbites périodiques lors d'une bifurcation noeud-col, où l'on repère toujours l'amplitude de la solution périodique en fonction du paramètre de bifurcation. Ici encore, le diagramme de bifurcation est similaire à celui de la bifurcation noeud-col pour les points fixes.

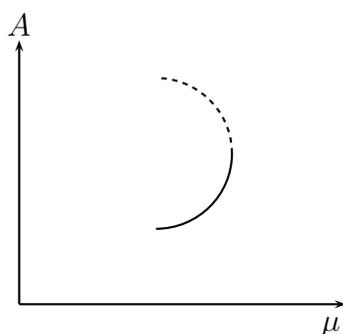


FIGURE 2.9 – Bifurcation noeud-col.

Bifurcation de doublement de période

Cette bifurcation se manifeste lorsqu'un multiplicateur de Floquet quitte le cercle unité en passant par la valeur -1 . Lors de cette bifurcation, la branche d'orbite périodique stable qui existait avant bifurcation se poursuit et se retrouve instable. Au point de bifurcation deux scénarios peuvent se produire. Dans le premier cas, on peut avoir création d'une nouvelle branche d'orbite périodique stable ayant la période double de celle avant bifurcation, et on parlera alors de bifurcation de doublement de période super-critique. Dans le second cas, une famille d'orbites périodiques instable est détruite et l'on parlera de bifurcation de doublement de période sous-critique. On peut représenter facilement la bifurcation de doublement de période grâce à une

section de Poincaré. Avant la bifurcation, l'orbite périodique n'intercepte la section de Poincaré qu'une fois, alors qu'après bifurcation celle-ci passe à travers la section deux fois avant de revenir à son point initial. Cette bifurcation est illustrée sur la figure 2.10.

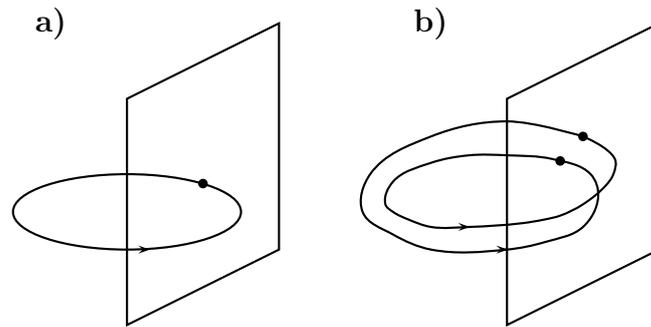


FIGURE 2.10 – Bifurcation de doublement de période avec sa section de Poincaré : a) orbite périodique avant la bifurcation ; b) orbite périodique après la bifurcation.

Bifurcation de Hopf secondaire

Dans le paragraphe sur les bifurcations des points fixes, on a vu que la bifurcation de Hopf faisait émerger une solution périodique. En substance, la bifurcation de Hopf introduit une nouvelle fréquence en plus de la fréquence de la solution périodique avant la bifurcation. Lorsque cette bifurcation intervient sur une orbite périodique plutôt que sur un point fixe, on parlera de bifurcation de Hopf secondaire. Cette bifurcation intervient lorsqu'une paire de multiplicateurs de Floquet complexes conjugués quitte le cercle unité en dehors de l'axe des réels.

Comme dans le cas des points fixes, il existe deux types de bifurcation de Hopf secondaire : une sous-critique et une super-critique. Dans les deux cas, la famille d'orbites périodiques stable avant bifurcation continue en une famille instable. La bifurcation super-critique crée une famille stable d'orbites périodiques ou quasi-périodiques en fonction du rapport qui existe entre les fréquences de l'ancienne et de la nouvelle famille d'orbites. Dans le cas sous-critique, il y a destruction d'une

famille d'orbites instable à la valeur critique du paramètre de bifurcation.

Chapitre 3

Vibrations moléculaires

3.1 Généralités en spectroscopie moléculaire

Le mot spectroscopie est la réunion de deux mots : spectre et scopie. Le spectre du latin *spectrum* signifie voir, regarder et scopie du grec *scopein* veut dire examiner. La spectroscopie est donc la science qui veut examiner ce qui est vu, c'est-à-dire la lumière produite ou absorbée par certains objets. La lumière émise ou absorbée par l'objet sera appelée le spectre et la spectroscopie se donne pour objectif d'en comprendre sa structure. Pour le cas de la spectroscopie moléculaire, l'objet en question sera une molécule.

3.1.1 Position du problème moléculaire

Une molécule est un ensemble de particules (électrons, neutrons, protons) liées entre elles et formant une entité à part entière. Cette entité est un objet microscopique quantique et pour décrire ses propriétés il faut avoir recours au formalisme de la mécanique quantique. Ce formalisme est capable notamment, de déterminer les différents états d'énergie dans lesquels la molécule est susceptible de se trouver. Le spectre de la molécule sera ensuite déterminé par les différentes transitions que la molécule pourra opérer entre ces états d'énergie. Pour mener à bien ce genre de détermination, il faut construire un modèle théorique dont les résultats rendent compte le plus fidèlement des observations expérimentales qui peuvent être menées.

Pour commencer la description de ce modèle théorique, on part de l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H\Psi, \quad (3.1)$$

où Ψ est la fonction d'onde complète de la molécule dépendante du temps et des coordonnées d'espace et H est l'hamiltonien de cette molécule. Dans de nombreux cas, cet hamiltonien peut s'écrire comme la somme de deux termes : $H_1(q)$ dépendant uniquement des variables d'espace et $H_2(q, t)$ dépendant des variables d'espace et du temps :

$$H = H_1(q) + H_2(q, t). \quad (3.2)$$

Les fonctions d'onde $\Psi_1(q, t)$ associées à H_1 uniquement doivent satisfaire à l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar\frac{\partial\Psi_1(q, t)}{\partial t} = H_1\Psi_1(q, t). \quad (3.3)$$

Cette équation peut s'intégrer directement puisque H_1 est un opérateur n'agissant que sur les variables d'espace. La forme des fonctions d'onde $\Psi_1(q, t)$ qui en résulte est :

$$\Psi_1(q, t) = \Phi_1(q)e^{-iEt/\hbar}, \quad (3.4)$$

où les fonctions d'onde se séparent en une partie dépendant uniquement des variables d'espace et une partie ne dépendant que du temps. Le E figurant dans l'exponentielle se trouve être la valeur propre de l'opérateur H_1 dans l'état représenté par la fonction d'onde $\Psi_1(q, t)$. En injectant (3.4) dans (3.3) on obtient :

$$e^{-iEt/\hbar}H_1(q)\Phi_1(q) = E\Phi_1(q)e^{-iEt/\hbar}, \quad (3.5)$$

qui en simplifiant les exponentielles est l'équation de Schrödinger stationnaire :

$$H_1(q)\Phi_1(q) = E\Phi_1(q). \quad (3.6)$$

La solution de l'équation de Schrödinger initiale (3.1) peut être cherchée en exprimant la fonction d'onde Ψ comme une combinaison linéaire des fonctions d'onde Ψ_1 . Cette procédure conduit à un système d'équations différentielles couplées pour les coefficients de la combinaison linéaire [16]. Le terme H_2 décrit une interaction entre la molécule et un champ extérieur, en l'absence de celui-ci, l'équation qu'il faudra résoudre est l'équation (3.6). On supposera dorénavant que $H_2(q, t) = 0$.

Sous cette hypothèse l'hamiltonien que l'on aura à considérer est celui décrivant un ensemble de N noyaux atomiques et N_e électrons interagissant par des forces coulombiennes. Dans cette description les effets de la gravitation seront négligés et l'hamiltonien H_1 s'écrira sous la forme :

$$H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{j=N+1}^{N+N_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_j^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_i^2} \right) + V. \quad (3.7)$$

Dans (3.7), X_s, Y_s, Z_s sont les coordonnées de la particule s (électron ou noyau) dans un repère d'espace cartésien fixe, m_e est la masse de l'électron et m_i la masse du $i^{\text{ème}}$ noyau. Le premier terme de cette équation représente l'énergie cinétique des électrons, le deuxième l'énergie cinétique des noyaux et enfin V représente les termes d'interaction électrostatique entre chacune des particules de la molécule.

3.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Si on essaie de résoudre l'équation (3.6) avec l'hamiltonien (3.7) on se heurte à de grosses difficultés. En général, pour des molécules comportant plus de deux particules cette équation n'est pas soluble et même des méthodes de résolutions numériques échouent pour ce type de problème. Pour parvenir à résoudre cette équation, on est amené à faire des approximations. La première d'entre elles, est l'approximation de Born-Oppenheimer.

Avant d'énoncer le contenu de cette approximation, on va exprimer l'hamiltonien H_1 dans un autre repère. Ce repère prend son origine au centre de masse des noyaux et est orienté arbitrairement dans l'espace. Les coordonnées dans ce repère seront notés (x,y,z) . Il permet de séparer la translation d'ensemble de la molécule des autres mouvements de celle-ci. Ces autres mouvements sont les mouvements des électrons et les mouvements de vibration et de rotation des noyaux. On peut alors montrer que dans ce nouveau repère l'hamiltonien sans translation, que l'on appellera rovibronique, s'écrit [17] :

$$H_{evr} = T_e^0 + T_e' + T_n + V(R_n, r_{el}) \quad (3.8)$$

où

$$\begin{aligned}
 T_e^0 &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=N+1}^{N+N_e} \nabla_i^2, \\
 T_e' &= -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i,j=N+1}^{N+N_e} \nabla_i \nabla_j, \\
 T_n &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=2}^N \frac{\nabla_i^2}{m_i} + \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i,j=2}^N \nabla_i \nabla_j, \\
 \nabla_i^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}, \\
 \nabla_i \nabla_j &= \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} + \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_j} + \frac{\partial^2}{\partial z_i \partial z_j},
 \end{aligned}$$

et

$$V(R_n, r_{el}) = \sum_{r<s=1}^{N+N_e} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{C_r C_s e^2}{R_{rs}}.$$

Dans ces équations M désigne la somme des masses des noyaux, $C_r e$ la charge portée par la particule r ($C_r = -1$ pour l'électron) et R_{rs} est la distance entre les particules r et s . Le potentiel $V(R_n, r_{el})$ dépend des coordonnées des noyaux $R_n = (x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)$ et des électrons $r_{el} = (x_{N+1}, y_{N+1}, z_{N+1}, \dots, x_{N+N_e}, y_{N+N_e}, z_{N+N_e})$. Dans ces nouvelles coordonnées l'énergie cinétique se scinde en deux parties, une partie électronique $T_e = T_e^0 + T_e'$ et une partie nucléaire T_n . L'équation de Schrödinger à considérer est alors la suivante :

$$H_{evr} \Psi_{evr}(R_n, r_{el}) = E_{evr} \Psi_{evr}(R_n, r_{el}). \quad (3.9)$$

Pour tenter de résoudre l'équation (3.9) on peut chercher des solutions de la fonction d'onde rovibronique sous la forme :

$$\Psi_{evr}(r_{el}, R_n) = \sum_l \Phi_{vr,l}^m(U_n) \Phi_{el,l}(r_{el}, R_n), \quad (3.10)$$

où les $\Phi_{el,l}(r_{el}, R_n)$ est un ensemble complet de solutions de l'équation :

$$(T_e^0 + V(R_n, r_{el})) \Phi_{el,l}(r_{el}, R_n) = E_{el,l} \Phi_{el,l}(r_{el}, R_n), \quad (3.11)$$

et les coefficients $\Phi_{vr,l}^m(U_n)$ du développement de $\Psi_{evr}(r_{el}, R_n)$ sur la base $\Phi_{el,l}(r_{el}, R_n)$ sont à déterminer. Ces coefficients dépendent de U_n qui sont des coordonnées de

déplacement vibrationnel des noyaux. Ces coordonnées U_n sont reliées aux coordonnées R_n des noyaux par la relation $R_n = R_n^0 + \kappa U_n$, avec R_n^0 une configuration de référence de la molécule qu'il faut préciser et $\kappa = \left(\frac{m_e}{M/N}\right)^{1/4}$ un petit paramètre. En insérant cette solution dans l'équation (3.9), multipliant à gauche par $\Phi_{el,l}^*$ et intégrant sur les coordonnées électroniques r_{el} , on obtient un ensemble d'équations couplées pour les coefficients $\Phi_{vr,l}^m(U_n)$:

$$[T_n + E_{el,l}(R_n) - E_{evr,m}] \Phi_{vr,l}^m(R_n) + \sum_{l'} C_{ll'} \Phi_{vr,l'}^m(R_n) = 0, \quad (3.12)$$

où

$$C_{ll'} = \langle \Phi_{el,l} | T_e' + T_n | \Phi_{el,l'} \rangle.$$

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à ignorer complètement ces coefficients $C_{ll'}$. Dans ce cas la fonction d'onde rovibronique s'écrit :

$$\Psi_{evr}(r_{el}, R_n) = \Phi_{vr,l}^m(U_n) \Phi_{el,l}(r_{el}, R_n) \quad (3.13)$$

où $\Psi_{evr}(r_{el}, R_n)$ est la solution de l'équation électronique (3.11) et $\Phi_{vr,l}^m(U_n)$ est la solution de l'équation de vibration-rotation :

$$[T_n + V_{BO,l}(R_n)] \Phi_{vr,l}^m(U_n) = E_{evr,m} \Phi_{vr,l}^m(U_n), \quad (3.14)$$

avec la fonction d'énergie potentielle Born-Oppenheimer $V_{BO,l}(R_n)$ donnée par :

$$V_{BO,l}(R_n) = E_{el,l}(R_n). \quad (3.15)$$

Pour parler dans un langage moins mathématique, cette approximation se base sur le fait que l'électron est beaucoup plus léger qu'un noyau qui est composé au moins d'un proton (le rapport de leur masse étant : $m_p/m_e \simeq 1836$). De ce fait, lors d'une interaction électrostatique, l'accélération subi par l'électron va être beaucoup plus grande que celle subi par le noyau. En conséquence, les électrons vont se déplacer beaucoup plus vite que les noyaux. L'idée de cette approximation est donc de dire que les noyaux ne "voient" pas le déplacement des électrons mais plutôt un potentiel *effectif* créé par ceux-ci.

Il existe d'autres degrés d'approximations qui consistent par exemple à considérer uniquement les éléments diagonaux C_{ll} dans (3.12). Cette approximation s'appelle l'approximation adiabatique.

3.1.3 Repère d'Eckart

L'approximation de Born-Oppenheimer a permis de découpler complètement le mouvement des électrons de celui des noyaux. Le repère d'Eckart va permettre quant à lui de séparer partiellement le mouvement vibratoire du mouvement rotationnel des noyaux.

Le repère d'Eckart prend son origine au centre de masse des noyaux, comme pour l'approximation de Born-Oppenheimer. Cependant, alors que l'orientation des axes de ce repère était laissée libre précédemment, le repère d'Eckart répond à certaines contraintes qui en fixent l'orientation. Avant d'énoncer ces contraintes, on va poser quelques notations. On reprend la notation (X, Y, Z) pour le repère cartésien fixe utilisé pour exprimer l'hamiltonien (3.7). Les axes du repère co-mobile avec la molécule, dont l'origine est au centre de masse des noyaux, seront notés (x, y, z) . On repèrera les vecteurs positions des différents noyaux dans le repère fixe par \mathbf{R}_i et les vecteurs positions dans le repère co-mobile par \mathbf{r}_i .

A ce stade, il faut définir une configuration de référence des noyaux repérée par N vecteurs \mathbf{a}_i dans le repère co-mobile. Typiquement, cette configuration de référence est choisie comme étant la configuration pour laquelle la surface d'énergie potentielle Born-Oppenheimer présente un minimum. Ayant choisi cette configuration de référence, on appellera \mathbf{d}_i les déplacements des différents noyaux par rapport à la configuration de référence dans le repère co-mobile, de sorte que l'on ait la relation :

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{a}_i + \mathbf{d}_i.$$

Ces deux repères ainsi que les différents vecteurs sont représentés sur la figure 3.1.

La relation entre les coordonnées d'un noyau dans le repère fixe et le repère lié à la molécule s'écrit :

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_0 + \mathbf{S}^{-1}(\theta, \phi, \chi)\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_0 + \mathbf{S}^{-1}(\theta, \phi, \chi)(\mathbf{a}_i + \mathbf{d}_i), \quad (3.16)$$

où \mathbf{S} est une matrice orthogonale 3×3 de rotation qui définit l'orientation du repère mobile par rapport au repère fixe. Cette matrice dépend de (θ, ϕ, χ) qui sont les angles d'Euler [18]. Cette équation comporte $3N$ variables $R_{i\alpha}$ ($i = 1, \dots, N, \alpha = x, y, z$) dans sa partie gauche alors qu'elle en contient $3N + 6$ dans sa partie droite

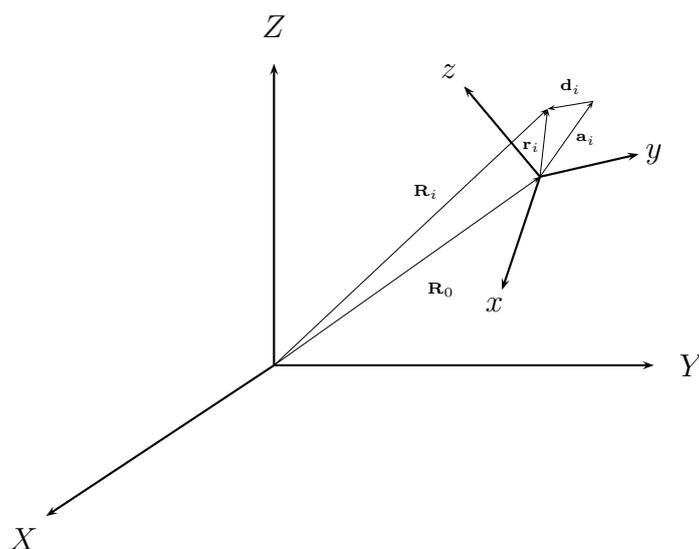


FIGURE 3.1 – Repère cartésien fixe et repère fixé à la molécule.

(3 coordonnées pour le centre de masse, 3 angles d'Euler et $3N$ coordonnées $d_{i\alpha}$ ($i = 1, \dots, N, \alpha = x, y, z$)). Afin d'avoir le même nombre de variables indépendantes de part et d'autre de cette équation, il est nécessaire d'introduire six contraintes pour les variables $d_{i\alpha}$. Ces contraintes portent le nom de conditions d'Eckart et s'énoncent de la manière suivante :

$$\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{d}_i = 0, \quad (3.17)$$

$$\sum_{i=1}^N m_i (\mathbf{a}_i \wedge \mathbf{d}_i) = 0, \quad (3.18)$$

où $(\cdot \wedge \cdot)$ représente le produit vectoriel. Le repère mobile qui prend son origine au centre de masse des noyaux et répond à ces contraintes est appelé le repère d'Eckart.

On peut montrer qu'avec ces conditions, l'énergie cinétique des noyaux se sépare en trois termes, un terme décrivant la rotation d'ensemble des noyaux, un terme décrivant la vibration de ces mêmes noyaux et enfin un terme d'interaction entre la vibration et la rotation [18]. L'introduction de ce repère d'Eckart permet donc de séparer partiellement le mouvement rotatoire des noyaux de leur mouvement vibrationnel.

3.2 Vibrations moléculaires

Une molécule possédant N noyaux présente $3N - 6$ ou $3N - 5$ degrés de liberté vibrationnels suivant qu'elle est linéaire ou non. Le degré de liberté vibrationnel en plus pour le cas linéaire vient du fait que pour spécifier l'orientation d'une telle molécule, seuls 2 angles d'Euler sont nécessaires. Dans ce paragraphe nous présenterons la façon dont est traité le problème des vibrations des noyaux et discuteront notamment l'introduction des coordonnées normales de vibration.

3.2.1 Mécanique classique des vibrations

Le modèle pour décrire les vibrations des noyaux est celui d'un ensemble de N points massiques vibrant autour de leur position d'équilibre (déterminée par le minimum de la fonction d'énergie potentielle Born-Oppenheimer). L'énergie cinétique de vibration pour les N noyaux dans le repère d'Eckart s'écrit :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \left[\left(\frac{d(d_{ix})}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d(d_{iy})}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d(d_{iz})}{dt} \right)^2 \right]. \quad (3.19)$$

Dans le but de simplifier cette équation, on introduit les coordonnées cartésiennes pondérées par les masses des différents noyaux q_1, \dots, q_{3N} définies par :

$$\begin{aligned} q_1 &= \sqrt{m_1} d_{1x}, & q_2 &= \sqrt{m_1} d_{1y}, & q_3 &= \sqrt{m_1} d_{1z}, \\ &\vdots & &\vdots & &\vdots \\ q_{3N-2} &= \sqrt{m_N} d_{Nx}, & q_{3N-1} &= \sqrt{m_N} d_{Ny}, & q_{3N} &= \sqrt{m_N} d_{Nz} \end{aligned}$$

Grâce à ces coordonnées, l'énergie cinétique s'écrit :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{dq_i}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2. \quad (3.20)$$

Si on définit le vecteur $\dot{\mathbf{q}}$ comme étant le vecteur colonne ayant pour composantes $(\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{3N})$ et $\dot{\mathbf{q}}^T$ le vecteur ligne transposé de $\dot{\mathbf{q}}$, l'équation précédente prend la forme matricielle :

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^T \dot{\mathbf{q}}. \quad (3.21)$$

Dans ce modèle les noyaux sont supposés vibrer autour de leur position d'équilibre. La fonction potentielle Born-Oppenheimer présente un minimum pour cette position d'équilibre. On peut alors écrire cette dernière par un développement de Taylor

autour de la position d'équilibre exprimé à l'aide des coordonnées q_i . Les premiers termes de ce développement donneront :

$$V = V_e + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_e q_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_e q_i q_j + \dots, \quad (3.22)$$

où V_e est la valeur du potentiel pour la position d'équilibre et l'indice e veut dire que toutes les dérivées sont prises à la position d'équilibre. La configuration d'équilibre étant définie comme étant le minimum du potentiel, les premières dérivées du potentiel s'annulent :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_e = 0, \quad i = 1, \dots, 3N.$$

Si les vibrations sont de faible amplitude, on peut ne considérer que les termes quadratiques dans (3.22), ce qui constitue une bonne approximation. En conséquence, l'équation (3.22) se réduit à :

$$V = V_e + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j, \quad f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_e, \quad (3.23)$$

où les f_{ij} sont symétriques : $f_{ij} = f_{ji}$. Cette équation prend la forme matricielle :

$$V = V_e + \frac{1}{2} \mathbf{q}^T \mathbf{f} \mathbf{q}, \quad (3.24)$$

où \mathbf{f} est une matrice $3N \times 3N$ dont les éléments sont les f_{ij} .

Les équations du mouvement de Newton peuvent alors être écrites à l'aide de ces coordonnées q_i :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0, \quad i = 1, \dots, 3N. \quad (3.25)$$

En substituant dans (3.25) les expressions (3.20) et (3.23) des énergies cinétique et potentielle respectivement, on obtient :

$$\ddot{q}_i + \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} q_j = 0, \quad i = 1, \dots, 3N. \quad (3.26)$$

Ces équations forment un ensemble de $3N$ équations différentielles du deuxième ordre. On peut chercher des solutions de ce système sous la forme :

$$q_i = A_i \cos(\sqrt{\lambda} t + \varepsilon), \quad A_i, \lambda, \varepsilon \in \mathbb{R}. \quad (3.27)$$

Si on injecte ces solutions dans (3.26), on obtient un ensemble d'équations algébriques :

$$\sum_{j=1}^{3N} (f_{ij} - \lambda \delta_{ij}) A_j = 0, \quad i = 1, \dots, 3N, \quad (3.28)$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker ($\delta_{ij} = 1$ si $i = j$ et $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$). L'équation (3.28) possède des solutions non nulles seulement pour certaines valeurs de λ . Les valeurs de λ pour lesquelles (3.28) possède des solutions non triviales sont celles qui satisfont à l'équation dite *séculaire* :

$$\det(\mathbf{f} - \lambda \mathbf{1}_{3N}) = 0, \quad (3.29)$$

où $\mathbf{1}_{3N}$ est la matrice identité $3N \times 3N$. Les éléments de ce déterminant sont les coefficients des amplitudes A_i qui satisfont à (3.28). Pour une valeur de $\lambda = \lambda_k$ fixée les coefficients de (3.28) sont connus et il est alors possible d'obtenir une solution A_{ik} , où l'indice k réfère à la valeur λ_k choisie. Cependant, l'équation (3.28) ne fixe pas les A_{ik} de façon unique mais donne seulement les rapports dans lesquels elles se trouvent. Néanmoins un ensemble arbitraire d'amplitudes A'_{ik} peut être obtenu en posant $A_{1k} = 1$. Une solution unique l_{ik} peut être définie à partir des A'_{ik} par :

$$l_{ik} = \frac{A'_{ik}}{\left[\sum_{i=1}^{3N} (A'_{ik})^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (3.30)$$

La solution de (3.28) peut alors être obtenue en posant :

$$A_{ik} = K_k l_{ik}, \quad (3.31)$$

où les K_k sont des constantes déterminées par les conditions initiales pour les q_i et \dot{q}_i .

L'équation (3.29) une fois développée donne une équation algébrique de degrés $3N$ dont le nombre de racines λ_k est $3N$. Ce nombre n'est pas égal au nombre de degrés de liberté annoncé au départ : $3N - 6$. Cependant il s'avère que six de ces racines sont nulles, ce qui réduit (3.29) à un degré $3N - 6$. A chaque racine λ_k correspond un ensemble d'amplitudes A_{ik} et donc une solution (3.27) des équations de Newton.

3.2.2 Modes normaux de vibration et coordonnées normales

Modes normaux de vibration

Les solutions trouvées dans le paragraphe précédent présentent des propriétés spécifiques. En effet, pour ces solutions chaque atome oscille autour de sa position d'équilibre avec l'amplitude A_{ik} pour une certaine valeur $\lambda = \lambda_k$. Ces oscillations présentent toutes la même fréquence $\sqrt{\lambda_k}/2\pi$ et la même phase ε_k . En conséquence, tous les atomes atteignent leur position maximum d'oscillation en même temps et repassent tous à leur position d'équilibre au même moment. Un mode de vibration qui présente ce genre de propriétés est appelé un mode normal de vibration et la fréquence lui correspondant une fréquence normale de la molécule. Un mode normal peut être dégénéré. Cette dégénérescence arrive lorsqu'une solution λ_k de (3.29) est une racine multiple. Dans ce cas les l_{ik} ne sont plus uniques et un examen plus attentif est nécessaire[19]. A titre d'exemple, la forme des modes normaux de vibration de la molécule d'eau sont représentés sur la figure 3.2.

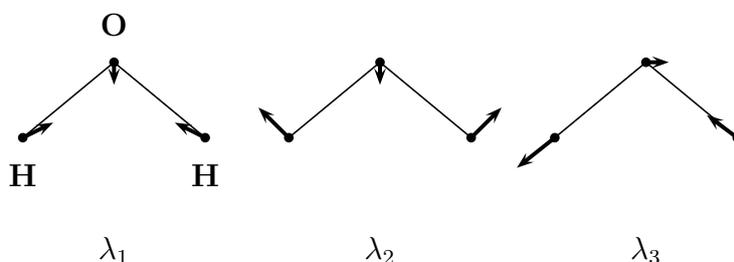


FIGURE 3.2 – Modes normaux de vibration de la molécule d'eau.

Coordonnées normales [19]

Les coordonnées normales sont un ensemble de coordonnées associé aux modes normaux de vibration. A chaque mode normal de vibration correspond une coordonnée normale. Ces nouvelles coordonnées seront notées $Q_k, k = 1, \dots, 3N$. Elles se

définissent par rapport aux coordonnées pondérées en masse q_i de la façon suivante :

$$Q_k = \sum_{i=1}^{3N} l'_{ki} q_i, \quad k = 1, \dots, 3N. \quad (3.32)$$

Dans cette définition la matrice l'_{ki} doit être choisie de sorte que les énergies cinétique et potentielle, exprimées en coordonnées normales, prennent une forme quadratique diagonale, c'est-à-dire :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{Q}_i^2, \quad V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \lambda'_i Q_i^2. \quad (3.33)$$

Dans ces coordonnées les équations du mouvement prennent la forme :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_k} + \frac{\partial V}{\partial Q_k} = \ddot{Q}_k + \lambda'_k Q_k = 0, \quad k = 1, \dots, 3N, \quad (3.34)$$

dont les solutions sont :

$$Q_k = K'_k \cos(\sqrt{\lambda'_k} t + \varepsilon'_k), \quad k = 1, \dots, 3N. \quad (3.35)$$

Si maintenant, on exprime ces solutions en fonction des coordonnées q_i grâce à la transformation inverse de (3.32) dont la matrice est $(l'_{ki})^{-1}$, on obtient les solutions en coordonnées q_i :

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N} (l'_{ik})^{-1} K'_k \cos(\sqrt{\lambda'_k} t + \varepsilon'_k). \quad (3.36)$$

En comparant ce résultat avec (3.27) et en utilisant (3.31), on constate les égalités suivantes :

$$(l'_{ik})^{-1} = l_{ik}, \quad \lambda'_k = \lambda_k. \quad (3.37)$$

La matrice l_{ik} qui donne les modes normaux est donc identique à la matrice de transformation des coordonnées normales aux coordonnées pondérées en masse et les racines λ_k de l'équation séculaire sont les coefficients de deuxième ordre du développement de Taylor de la fonction potentielle.

Grâce aux coordonnées normales, l'hamiltonien prend une forme particulièrement simple. En effet, si l'on ne considère que les termes quadratiques du développement de Taylor de la fonction potentielle, l'hamiltonien se réduit à la somme d'oscillateurs harmoniques découplés :

$$H = \sum_i \frac{1}{2} Q_i^2 + \frac{\lambda'_i}{2} Q_i^2 \quad (3.38)$$

où les matrices \mathbf{B}_v et \mathbf{B}_r sont des matrices $n \times 3N$ et $6 \times 3N$ respectivement. Les coordonnées T_α et R_α ($\alpha = x, y, z$) sont les coordonnées de translation et de rotation de la molécule dans sa globalité. En imposant les conditions d'Eckart (3.17) et (3.18) ces coordonnées s'annulent.

Si on note \mathbf{s} le vecteur de la partie droite de (3.39), \mathbf{W} la matrice $3N \times 3N$ composée de \mathbf{B}_v et \mathbf{B}_r et \mathbf{d} le vecteur contenant les $d_{i\alpha}$, la transformation (3.39) prend la forme matricielle :

$$\mathbf{s} = \mathbf{W}\mathbf{d}. \quad (3.40)$$

La transformation inverse quant'à elle prendra la forme :

$$\mathbf{d} = \mathbf{W}^{-1}\mathbf{s}. \quad (3.41)$$

L'expression de l'énergie cinétique est alors :

$$T = \frac{1}{2}\dot{\mathbf{d}}^T \mathbf{M} \dot{\mathbf{d}} = \frac{1}{2}\dot{\mathbf{s}}^T (\mathbf{W}^{-1})^T \mathbf{M} \mathbf{W}^{-1} \dot{\mathbf{s}}, \quad (3.42)$$

où la matrice \mathbf{M} est une matrice diagonale $3N \times 3N$ contenant les masses des noyaux :

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} m_1 & & & & & 0 \\ & m_1 & & & & \\ & & m_1 & & & \\ & & & m_2 & & \\ & & & & \ddots & \\ 0 & & & & & m_N \end{pmatrix} \quad (3.43)$$

Si maintenant on retire les coordonnées T_α et R_α de cette équation comme nous y autorisent les conditions d'Eckart, on obtient l'expression de l'énergie cinétique purement vibrationnelle :

$$T = \frac{1}{2}\dot{\mathbf{r}}^T \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{r}}, \quad (3.44)$$

où le vecteur $\dot{\mathbf{r}}$ est le vecteur colonne contenant les dérivées par rapport au temps des coordonnées internes et $\dot{\mathbf{r}}^T$ son vecteur ligne transposé. La matrice \mathbf{G} est quant à elle définie par :

$$\mathbf{G} = \mathbf{B}_v \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}_v^T \quad (3.45)$$

C'est une matrice symétrique : $\mathbf{G}^T = \mathbf{G}$ qui est appelée matrice cinématique.

De façon analogue, l'énergie potentielle peut s'écrire sous la forme :

$$V = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{r}}^T \mathbf{F} \dot{\mathbf{r}}, \quad (3.46)$$

où \mathbf{F} est une matrice symétrique $n \times n$ dont les éléments sont les constantes de force quadratiques issues du développement de Taylor de la fonction potentielle autour de la configuration d'équilibre :

$$F_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right)_e \quad (3.47)$$

Les coordonnées normales sont celles qui donnent une forme quadratique diagonale aux énergies cinétique et potentielle. Pour obtenir les coordonnées normales à partir des coordonnées internes on va demander que cette condition soit respectée. On considère que la relation qui lie les coordonnées internes et normales est la suivante :

$$\mathbf{r} = \mathbf{L}\mathbf{Q}, \quad (3.48)$$

où \mathbf{L} est une matrice constante $n \times n$ et \mathbf{Q} est le vecteur colonne contenant les n coordonnées normales. L'expression de l'énergie cinétique en coordonnées normales devient :

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^T \mathbf{L}^T \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L} \dot{\mathbf{Q}}. \quad (3.49)$$

La condition pour que cette forme quadratique soit diagonale est :

$$\mathbf{L}^T \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L} = \mathbf{1}_n, \quad (3.50)$$

où $\mathbf{1}_n$ est la matrice identité $n \times n$. Pour l'énergie potentielle on aura :

$$V = \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \mathbf{L}^T \mathbf{F} \mathbf{L} \mathbf{Q}. \quad (3.51)$$

Pour que cette forme soit diagonale, il faut que :

$$\mathbf{L}^T \mathbf{F} \mathbf{L} = \mathbf{\Lambda}, \quad (3.52)$$

où $\mathbf{\Lambda}$ est une matrice diagonale. En multipliant (3.50) par $\mathbf{L}^{-1} \mathbf{G}$ à droite et en substituant l'expression de \mathbf{L}^T ainsi obtenue dans (3.52), on a :

$$\mathbf{L}^{-1} \mathbf{G} \mathbf{F} \mathbf{L} = \mathbf{\Lambda}. \quad (3.53)$$

Cette dernière égalité montre que $\mathbf{\Lambda}$ est la matrice diagonale contenant les valeurs propres de la matrice \mathbf{GF} et \mathbf{L} est la matrice contenant les vecteurs propres de \mathbf{GF} . Si les matrices \mathbf{G} et \mathbf{F} sont connues, alors les valeurs propres de \mathbf{GF} sont les racines du polynôme caractéristique :

$$|\mathbf{GF} - \lambda \mathbf{1}_n| = 0 \quad (3.54)$$

Ces valeurs propres λ_k donneront alors les fréquences d'oscillation $\sqrt{\lambda_k}/2\pi$ des modes normaux. En insérant ces solutions λ_k dans (3.52), on peut trouver une matrice \mathbf{A} reliée à la matrice \mathbf{L} par :

$$L_{ik} = N_k A_{ik}, \quad (3.55)$$

où N_k est un facteur de normalisation :

$$N_k = \sqrt{\frac{\lambda_k}{\sum_{i,j} F_{ij} A_{ik} A_{jk}}}.$$

Ces vecteurs propres normalisés donneront alors les amplitudes des modes normaux comme dans le paragraphe 3.2.2.

Dans ce travail de thèse on aura à considérer deux types d'hamiltoniens. Dans un premier temps on considèrera des hamiltoniens dont la surface d'énergie potentielle est issue de calculs de chimie quantique *ab initio*. Ces surfaces s'expriment en coordonnées internes et l'hamiltonien sur lequel on travaillera sera la somme de cette surface d'énergie potentielle et d'une énergie cinétique. Dans un deuxième temps, on considèrera des hamiltoniens dits *effectifs*. Ces hamiltoniens sont issus de la théorie des perturbations canonique et sont exprimés en coordonnées normales.

Deuxième partie

Etude des hamiltoniens effectifs construits à partir de surfaces potentielles

Chapitre 4

Méthode des Transformations de Contact

Dans cette partie nous étudierons la dynamique d'hamiltoniens effectifs vibrationnels. L'objectif est d'étudier l'effet de substitutions isotopiques, ne brisant pas la symétrie de la molécule, sur la transition de modes normaux à modes locaux pour les molécules triatomiques de type C_{2v} . Les hamiltoniens effectifs utilisés dans ce travail sont obtenus par la méthode des transformations de contact. Nous allons, dans ce premier chapitre, donner un bref aperçu des principes de cette méthode.

La méthode des transformations de contact (TC), a été introduite en physique par Van Vleck en 1929 [20] et a connu depuis de nombreux développements, notamment en spectroscopie et physique moléculaire. C'est une méthode perturbative dont l'objectif principal est de construire, à partir de l'équation de Schrödinger, des modèles relativement simples prenant en compte l'ensemble des couplages dans le système. Elle s'avère bien adaptée aux problèmes présentant des dégénérescences et des résonances accidentelles, là où d'autres méthodes sont très coûteuses en temps de calcul ou mal adaptées. La théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger, par exemple, ou encore les méthodes de Brillouin-Wigner peuvent s'avérer peu efficaces dans ces situations.

4.1 Hamiltoniens effectifs

La méthode des TC a pour but de construire des hamiltoniens effectifs qui simplifient l'interprétation et la modélisation des données expérimentales. Ces hamiltoniens seront ensuite utilisés pour résoudre le problème des valeurs propres de l'équation de Schrödinger stationnaire d'une manière beaucoup plus simple qu'en travaillant directement avec l'hamiltonien initial H . La construction d'un hamiltonien passe toujours par une phase "classique", où on exprime les énergies cinétique et potentielle dans un système de coordonnées adéquat. Cette phase a été brièvement décrite, en ce qui concerne les vibrations moléculaires, dans le chapitre 3 de la partie I. Cette étape accomplie, on passe à la quantification de cet hamiltonien qui se résume à faire correspondre aux variables de l'espace des phases des opérateurs d'un certain espace de Hilbert. Il y a alors deux possibilités qui s'offrent à nous : la première étant de partir de l'hamiltonien classique et d'en extraire des hamiltoniens effectifs que l'on quantifie par la suite, l'autre étant de considérer l'hamiltonien quantique et d'obtenir des hamiltoniens effectifs. Les deux points de vues sont valables et ont fait l'objet de différentes recherches. En ce qui nous concerne, nous ne considérerons que la seconde méthode. La première méthode a fait l'objet de recherches par M. Joyeux et collaborateurs. Ces travaux s'appuient sur l'application des formes normales de Birkhoff-Gustavson [21]. On peut trouver un exposé de cette méthode dans [22] appliquée aux états moléculaires vibrationnels hautement excités et dans [23] pour une application aux molécules non rigides. Pour un exposé général, on peut conseiller la thèse de Dominique Sugny [24].

A ce stade, il convient de préciser ce que nous entendons par le terme hamiltonien effectif. En suivant l'article de Hurtubise et Freed [25], on suppose que les phases de considérations classiques et de quantification ont été accomplies et que l'on dispose d'un hamiltonien quantique H . Cet hamiltonien est un opérateur d'un certain espace de Hilbert \mathcal{H} de dimension infinie. Dans le cadre qui nous intéresse, seuls les niveaux liés nous concerneront et on ne considérera donc que le spectre discret de cet hamiltonien $\sigma_d(H)$. Un hamiltonien effectif H^{eff} n'est défini quant à lui, que dans un sous-espace de dimension finie Ω_d de l'espace de Hilbert total. On

demande alors que les d ($d = \dim \Omega_d$) valeurs propres de H^{eff} soient identiques à d valeurs propres de H . En notant $|\Psi_\alpha^{eff}\rangle$ les fonctions propres effectives de H^{eff} , où l'indice α se réfère à la valeur propre E_α de H , la condition précédente s'écrit :

$$H^{eff}|\Psi_\alpha^{eff}\rangle = E_\alpha|\Psi_\alpha^{eff}\rangle, \quad E_\alpha \in \sigma_d(H). \quad (4.1)$$

Afin d'obtenir une relation entre l'hamiltonien effectif et l'hamiltonien initial, on peut définir un opérateur linéaire k qui transforme les fonctions propres effectives en fonctions propres $|\Psi_\alpha\rangle$ de H . On a alors la relation :

$$|\Psi_\alpha\rangle = k|\Psi_\alpha^{eff}\rangle. \quad (4.2)$$

Cet opérateur k agit sur les d fonctions propres effectives appartenant à l'espace Ω_d et les envoie sur les d fonctions propres de H appartenant quant à elles à un sous-espace Ω de \mathcal{H} . On appelle P_d le projecteur sur Ω_d et $Q_d = \mathbf{1} - P_d$ le projecteur sur l'orthogonal Ω_d^\perp de Ω_d . De même, on appelle P et $Q = \mathbf{1} - P$ les projecteurs sur Ω et son orthogonal Ω^\perp respectivement. On a alors les conditions sur k :

$$kP_d = k = Pk, \quad (4.3)$$

et

$$kQ_d = 0 = Qk. \quad (4.4)$$

Comme k envoie un ensemble de base dans Ω_d sur un autre dans Ω , il existe un opérateur linéaire l qui doit faire le chemin inverse. Soit donc cet opérateur $l : \Omega \mapsto \Omega_d$, qui agit sur les différentes fonctions propres de la façon suivante :

$$|\Psi_\alpha^{eff}\rangle = l|\Psi_\alpha\rangle. \quad (4.5)$$

Cet opérateur agit uniquement sur les fonctions de Ω et les envoie sur les fonctions de Ω_d uniquement. De la même façon que pour k , l doit satisfaire aux conditions :

$$lP = l = P_d l, \quad (4.6)$$

et

$$lQ = 0 = Q_d l. \quad (4.7)$$

Si maintenant on multiplie l'équation de Schrödinger pour l'hamiltonien H ,

$$H|\Psi_\alpha\rangle = E_\alpha|\Psi_\alpha\rangle \quad (4.8)$$

par l à gauche et en utilisant (4.2) et (4.5), on obtient :

$$lHk|\Psi_\alpha^{eff}\rangle = E_\alpha|\Psi_\alpha^{eff}\rangle. \quad (4.9)$$

En comparant cette expression avec (4.1), on obtient une relation entre H et H^{eff} :

$$H^{eff} = lHk = lPHPk = P_d(lHk)P_d. \quad (4.10)$$

On verra dans la section suivante quels choix pour k et l on fait dans la méthode des transformations de contact.

Avant de passer à la description des techniques de calcul, rappelons en suivant le rapport d'évaluation CNRS du GSMA [26] la distinction entre deux méthodes généralement utilisées en physique moléculaire pour la construction de modèles effectifs. En spectroscopie certains hamiltoniens effectifs sont appelés hamiltoniens effectifs empiriques. Cette dénomination tient à la manière dont ces hamiltoniens sont obtenus. Ces hamiltoniens contiennent des paramètres a priori inconnus et sont construits à partir de considérations de symétrie et des types de résonances à prendre en compte dans le modèle. Les paramètres de ce modèle sont alors ajustés par des méthodes du type des moindres carrés, de telle sorte que les valeurs propres de ces hamiltoniens reproduisent les spectres observés lors des expériences. Ces modèles effectifs empiriques sont largement utilisés en physique et en spectroscopie moléculaire pour décrire des intervalles localisés d'un spectre. Il sont bien adaptés aux besoins d'attributions des spectres dans des régions précises de bandes en interactions. Ils servent aussi à la réduction de données spectroscopiques observées, à la détermination de constantes empiriques ou encore à la création de banques de données spectroscopiques servant à des applications atmosphériques et météorologiques [27].

Dans le cas d'états moléculaires très excités, correspondant à de grands nombres quantiques vibrationnels et rotationnels, plusieurs problèmes se posent pour la détermination purement empirique de ces modèles (pour une discussion plus détaillée, voir [28]) : absence de paramètres initiaux et augmentation explosive de leur nombre lors de

l'ajustement par moindres carrés, manque d'information sur des états perturbateurs (états "dark") pour caractériser de nouvelles résonances, problèmes de convergence et d'ambiguïté des hamiltoniens effectifs ("colinéarité" / corrélations des paramètres ajustables qui empêchent leur détermination statistique fiable), changements qualitatifs des modes de vibration, difficultés d'attribution, etc.

Un autre point important est que l'on peut définir des opérateurs effectifs pour d'autres opérateurs que l'hamiltonien. En spectroscopie par exemple, on peut utiliser des opérateurs effectifs de moments de transitions dipolaires [29, 30]. Ceux-ci sont nécessaires pour la détermination des intensités de raies dans les spectres moléculaires notamment.

4.2 Transformations de contact

4.2.1 Principes de la méthode

L'idée de la méthode des TC remonte à Van Vleck, puis a été appliquée à la spectroscopie rovibrationnelle dans une série de travaux par Shaffer, Nielsen, Amat, Tarago, Legay, Chedin, Aliev, Watson et d'autres auteurs [31, 29, 32, 33, 34, 35, 36, 37]. Les aspects mathématiques et les applications en physique moléculaire de cette méthode peuvent être trouvés dans [38, 35, 32]. Notons que les TC ne nécessitent pas obligatoirement un développement en série de Taylor par rapport à toutes les variables et peuvent être appliquées également à des molécules non-rigides présentant des vibrations de grandes amplitudes [39]. Un autre domaine d'application des TC, est la construction de modèles effectifs pour des problèmes dépendants du temps [40, 38, 41, 42] qui peuvent être utilisés notamment pour décrire des processus multiphotoniques [40].

Depuis le début des applications de la mécanique quantique en physique moléculaire, les TC ont permis d'établir un certain nombre de relations analytiques approximatives qui se sont révélées très utiles pour l'interprétation de paramètres d'ordres relativement bas, mais mis à part pour des systèmes simples [36, 37], ces interprétations restaient dans la plupart des cas au niveau qualitatif.

Grâce à l'amélioration des moyens de calculs, les algorithmes et les codes infor-

matiques mettant en oeuvre les TC ont pu être développés. Les premiers codes de calculs formels des TC visaient soit les systèmes simples [37], soit les approximations peu élevées [36, 43]. Récemment, des codes de calculs de TC plus perfectionnés ont vu le jour. L'objectif de ces codes est l'obtention systématique de modèles spectroscopiques vibrationnels et/ou ro-vibrationnels définis dans un espace restreint de fonctions et construits de façon non-empirique à partir de surfaces potentielles [44] et dipolaires [45]. On peut noter les résultats obtenus dans ce domaine par Siebert, Wang et al. [46].

Dans ce travail de thèse, nous utilisons des hamiltoniens effectifs obtenus par le code MOL_CT [44, 45, 26]. Ce code de calcul a été développé par l'équipe de physique moléculaire théorique (PMT) du Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA) de l'université de Reims en collaboration avec le LTS de l'institut IOA de Tomsk (Russie). Ce code se base sur le formalisme et l'algorithme des TC décrit par Tyuterev et al. [38, 34]. Les modèles quantiques qui en résultent se veulent suffisamment complets, c'est-à-dire, qu'ils tiennent compte de l'ensemble des interactions et des résonances d'ordres élevés afin d'obtenir des résultats de précision spectroscopique.

Le point important de l'approche non-empirique des TC est qu'elle permet de combler les lacunes de l'approche purement empirique. Elle permet de caractériser des états "cachés" ("dark") qui ne sont pas encore mesurés expérimentalement et de modéliser leurs couplages et les perturbations qu'ils peuvent occasionner sur des bandes observables. L'information supplémentaire par rapport aux méthodes empiriques, provient des surfaces potentielles qui décrivent la structure électronique de la molécule.

Pour décrire la méthode des TC, nous allons suivre les références [29, 32, 34, 38]. On considère alors un hamiltonien H écrit sous une forme perturbative, c'est-à-dire sous la forme d'un développement en série de puissance d'un petit paramètre λ :

$$H = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots + \lambda^p H_p, \quad (4.11)$$

où p est l'ordre du développement perturbatif. Comme on l'a vu précédemment, on va appliquer à cet hamiltonien des opérateurs à gauche et à droite pour construire

l'hamiltonien effectif. Dans cette méthode, les opérateurs k et l vont prendre la forme d'une transformation unitaire et seront pris conjugués hermitiques l'un de l'autre. Ces opérateurs vont se formaliser sous la forme d'une exponentielle d'un opérateur. On considèrera alors des transformations du type :

$$\tilde{H} = \exp(i\lambda^n S_n) H \exp(-i\lambda^n S_n). \quad (4.12)$$

Les opérateurs S_n sont appelés les générateurs de transformation de contact. Pour que ce genre de transformation soit unitaire il faut que ces générateurs soient autoadjoints. Le principe de la méthode des TC va être de faire subir à H une série de transformations (4.12) dans le but d'obtenir des hamiltoniens effectifs avec un contrôle de l'ordre de perturbation auquel ces hamiltoniens prennent leur validité. La construction de ces hamiltoniens effectifs va se faire par une diagonalisation par bloc de la matrice représentative de H exprimée dans une base conditionnée par le choix de H_0 . La forme diagonale par bloc de la matrice obtenue, tient au fait qu'il existe des résonances qui empêchent la diagonalisation de la matrice. Les sous-espaces de l'espace de Hilbert \mathcal{H} sous-tendus par ces blocs sont les espaces dans lesquels les différents hamiltoniens effectifs sont définis. Ces blocs décrivent un ensemble d'états en interaction et sont appelés des polyades. L'intersection entre deux sous-espaces sous-tendus par deux blocs distincts étant vide, les différentes polyades n'interagissent pas entre elles. Par contre, la définition d'un hamiltonien effectif pour une polyade donnée, dépend des polyades précédentes et de l'ordre de perturbation auquel le calcul est mené. La figure 4.2.1 montre schématiquement la procédure de diagonalisation par bloc des TC.

Le paramètre λ est un paramètre formel supposé petit. En conséquence, la transformation (4.12) est proche de l'identité. On peut donc remplacer l'exponentielle par son développement en série :

$$\exp(i\lambda^n S_n) = 1 + i\lambda^n S_n - \frac{1}{2}\lambda^{2n} S_n^2 + \dots \quad (4.13)$$

Si on applique une première transformation sur l'hamiltonien, on obtient un opérateur $\tilde{H}^{(1)}$ transformé de H , qui s'écrit :

$$\begin{aligned} \tilde{H}^{(1)} &= \exp(i\lambda^1 S_1) H \exp(-i\lambda^1 S_1) \\ &= (1 + i\lambda^n S_n - \frac{1}{2}\lambda^{2n} S_n^2 + \dots) H (1 - i\lambda^n S_n + \frac{1}{2}\lambda^{2n} S_n^2 + \dots). \end{aligned} \quad (4.14)$$

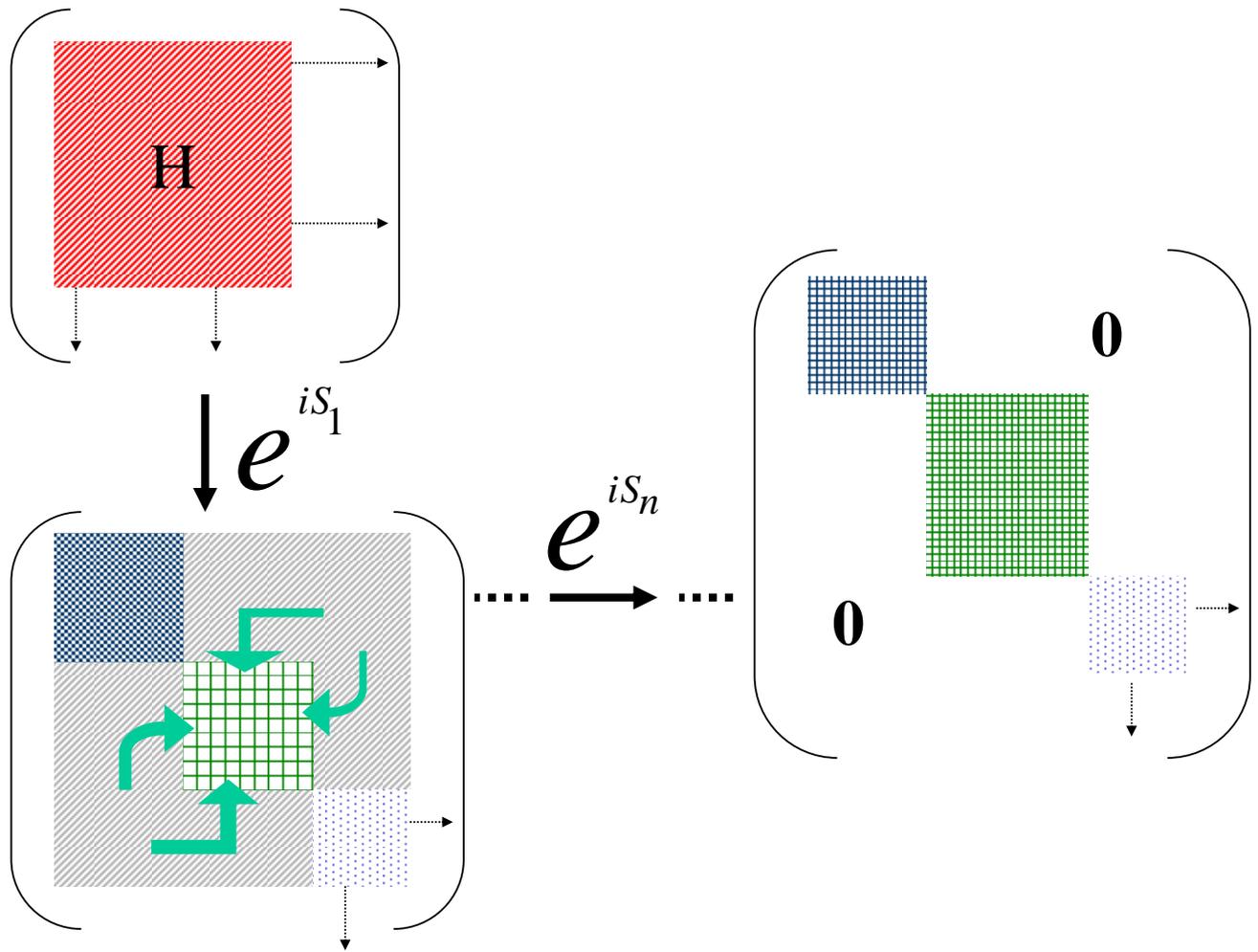


FIGURE 4.1 – Schéma de principe de la méthodes des transformations de contact.

En développant cette expression et en faisant apparaître des commutateurs, (4.14) prend la forme de l'équation de Hausdorff :

$$\tilde{H}^{(1)} = H + [i\lambda^1 S_1, H] + \frac{1}{2}[i\lambda^1 S_1, [i\lambda^1 S_1, H]] + \dots, \quad (4.15)$$

où $[A, B] = AB - BA$ est le commutateur entre les opérateurs A et B . $\tilde{H}^{(1)}$ est un polynôme en λ et peut donc s'écrire sous la forme :

$$\tilde{H}^{(1)} = \tilde{H}_0^{(1)}\lambda^0 + \tilde{H}_1^{(1)}\lambda^1 + \dots + \tilde{H}_n^{(1)}\lambda^n. \quad (4.16)$$

En identifiant les termes de même degré en λ dans (4.14) et (4.16), on obtient les

expressions des différents termes de $\tilde{H}^{(1)}$:

$$\begin{aligned}
 \tilde{H}_0^{(1)} &= H_0, \\
 \tilde{H}_1^{(1)} &= H_1 + [iS_1, H_0], \\
 \tilde{H}_2^{(1)} &= H_2 + [iS_1, H_1] + \frac{1}{2}[iS_1, [iS_1, H_0]], \\
 &\vdots \\
 \tilde{H}_n^{(1)} &= H_n + \sum_{k=0}^{n-1} \frac{1}{(n-k)!} [iS_1, [iS_1, \dots, [iS_1, H_k] \dots]]
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

Si maintenant on applique une deuxième transformation, cette fois sur $\tilde{H}^{(1)}$, on va obtenir un hamiltonien deux fois transformé $\tilde{H}^{(2)}$:

$$\tilde{H}^{(2)} = \exp(i\lambda^2 S_2) \tilde{H}^{(1)} \exp(-i\lambda^2 S_2). \tag{4.18}$$

Cet hamiltonien est lui aussi un polynôme en λ et peut s'écrire :

$$\tilde{H}^{(2)} = \tilde{H}_0^{(2)} \lambda^0 + \tilde{H}_1^{(2)} \lambda^1 + \dots + \tilde{H}_n^{(2)} \lambda^n + \dots \tag{4.19}$$

De la même façon que pour $\tilde{H}^{(1)}$, on peut identifier les termes de même degré en λ :

$$\begin{aligned}
 \tilde{H}_0^{(2)} &= H_0, \\
 \tilde{H}_1^{(2)} &= \tilde{H}_1^{(1)}, \\
 \tilde{H}_2^{(2)} &= \tilde{H}_2^{(1)} + [iS_2, H_0], \\
 &\vdots
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

On voit que la deuxième transformation n'a pas affecté H_0 et $\tilde{H}_1^{(1)}$. Il en est de même pour chaque transformation : elle laisse invariants les termes de l'hamiltonien sur lesquels elle agit dont l'ordre est strictement inférieur au numéro de la transformation.

Ce processus de transformations successives peut se répéter N fois jusqu'à l'ordre de perturbation désiré :

$$\dots \exp(i\lambda^2 S_2) \exp(i\lambda S_1) (H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots) \exp(-i\lambda S_1) \exp(-i\lambda^2 S_2) \dots \tag{4.21}$$

Cette procédure produit un hamiltonien $\tilde{H}^{(N)}$ N fois transformé :

$$\tilde{H}^{(N)} = \tilde{H}_0^{(N)} + \lambda \tilde{H}_1^{(N)} + \dots + \lambda^N \tilde{H}_N^{(N)} + \lambda^{N+1} \tilde{H}_{N+1}^{(N)} + \dots, \tag{4.22}$$

avec $\tilde{H}_i^{(N)} = \tilde{H}_i^{(i)}$ pour $i < N$. Les premiers termes de cet hamiltonien seront donnés par :

$$\begin{aligned}
 \tilde{H}_0^{(0)} &= H_0, \\
 \tilde{H}_1^{(1)} &= H_1 + [iS_1, H_0], \\
 \tilde{H}_2^{(2)} &= H_2 + [iS_1, H_1] + \frac{1}{2}[iS_1, [iS_1, H_0]] + [iS_2, H_0], \\
 \tilde{H}_3^{(3)} &= H_3 + [iS_1, H_2] + \frac{1}{3!}[iS_1, [iS_1, [iS_1, H_0]]] + [iS_2, [iS_1, H_0]] + [iS_2, H_1] + [iS_3, H_0].
 \end{aligned} \tag{4.23}$$

L'écriture de ces différents termes peut se généraliser sous la forme :

$$\begin{aligned}
 \tilde{H}_n^{(n)} &= \tilde{H}_n^{(n-1)} + [iS_n, H_0], \\
 \tilde{H}_n^{(k)} &= \sum_{m=0}^{\lfloor n/k \rfloor} \frac{1}{m!} [iS_k, \dots [iS_k, \tilde{H}_{n-km}^{(k-1)}] \underbrace{\dots}_m],
 \end{aligned} \tag{4.24}$$

où $\tilde{H}_n^{(k)}$ est l'hamiltonien k fois transformé à l'ordre n et $\lfloor m \rfloor$ désigne la partie entière de m .

Les différents hamiltoniens effectifs obtenus après ces N transformations de contact décriront chacun une polyade. Ils s'obtiennent en faisant une projection de l'hamiltonien transformé $\tilde{H}^{(N)}$ sur le sous-espace sous-tendu par le bloc représentant la polyade :

$$H_n^{eff} = P_n \tilde{H}^{(N)} P_n, \tag{4.25}$$

où n représente le numéro de la polyade et P_n le projecteur sur le sous-espace lui correspondant.

Pour mettre en oeuvre cette méthode des transformations de contact, il faut pouvoir déterminer les générateurs S_n des transformations. Pour résoudre ce problème, Tyuterev et Perevalov [34] et Makushkin et Tyuterev [38] ont développé un formalisme algorithmique des TC basé sur l'emploi d'un opérateur de modélisation \mathcal{A} . Les questions auxquelles on essaie de répondre dans ce contexte sont les suivantes : quels sont les types de simplifications que l'on peut apporter à l'hamiltonien par les TC et quelles sont alors les équations correspondantes pour \tilde{H} ? En d'autres termes, comment une notion de simplification de l'hamiltonien peut-elle être formalisée par une condition mathématique dans un cas général ? Il a été trouvé [34, 40, 38] que

pour une classe assez générale d'applications, cette condition prend la forme de l'équation : $[\tilde{H}, \mathcal{A}] = 0$, où \mathcal{A} est l'opérateur de modélisation du problème considéré. Grâce au développement de Hausdorff (4.15), on peut remarquer que l'ensemble des générateurs de TC forme une algèbre de Lie \mathcal{L} , engendrée par les commutateurs multiples des opérateurs $S_n, H_n^{(k)}, \dots$. Par rapport au choix de \mathcal{A} , cette algèbre, vue comme espace vectoriel, se décompose en une somme directe de deux sous-espaces : $\mathcal{L} = \mathcal{L}^{(0)} \oplus \mathcal{L}^{(\perp)}$, où $\mathcal{L}^{(0)}$ contient tous les opérateurs qui commutent avec \mathcal{A} . Dans le cas d'un spectre d'ordre zéro $H_0 = \sum_n E_n^{(0)} P_n^{(0)}$ non dégénéré ou purement dégénéré, le choix naturel pour \mathcal{A} est : $\mathcal{A} = H_0$, ou encore : $\mathcal{A} = P_n^{(0)} = \sum_i |n, i\rangle_0 \langle n, i|$ (projecteur sur le sous-espace propre des fonctions propres correspondantes à $E_n^{(0)}$). Ce choix conduit, pour la matrice représentative de \tilde{H} , à une forme diagonale par blocs dans la base $|n, i\rangle_0$.

Par un choix approprié de l'opérateur de modélisation \mathcal{A} , on peut arriver à une séparation partielle des variables et donc diminuer la dimension du problème. Des exemples bien connus de séparation des variables sont la séparation des variables électroniques et nucléaires pour construire un hamiltonien effectif pour le mouvement nucléaire uniquement, ou encore la séparation des variables vibrationnelles et rotationnelles pour obtenir un hamiltonien effectif rotationnel. Cette méthode s'applique aussi pour des problèmes dépendants du temps. Dans ce cas, le choix de l'opérateur de modélisation $\mathcal{A} = -i \frac{\partial}{\partial t}$, permet de séparer la variable temporelle pour obtenir un hamiltonien effectif quasi-stationnaire [38, 40]. Dans le chapitre suivant, nous utiliserons cette approche pour séparer approximativement les modes de vibration de valence couplés par une résonance 1:1 du mode de vibration de pliage.

En toute généralité, le système d'équations des TC à l'ordre n , s'écrit [38, 34] :

$$\begin{aligned} [H_0, iS_n] &= \tilde{H}_n^{(n-1)} - \tilde{H}_n^{(n)} \\ [\tilde{H}_n^{(n)}, \mathcal{A}] &= 0 \end{aligned} \tag{4.26}$$

La seconde équation signifie que l'on cherche l'hamiltonien transformé (4.22) tel qu'il appartient à $\mathcal{L}^{(0)}$: $\tilde{H} \in \mathcal{L}^{(0)}$. En tenant compte du théorème de Wigner, il est

possible d'écrire la solution générale de ce système sous la forme [38, 34] :

$$\begin{aligned}\Delta\tilde{H}_{2k} &= \langle H_{2k}^{(k-1)} \rangle, & \Delta\tilde{H}_{2k+1} &= \langle H_{2k+1}^{(k-1)} \rangle \\ iS_k &= \frac{1}{\mathcal{D}}(H_k^{(k-1)}),\end{aligned}\tag{4.27}$$

en faisant appel aux opérations suivantes [47, 34] :

$$\begin{aligned}\langle X \rangle &\equiv \langle X \rangle_{\mathcal{A}} = \lim_{\beta \rightarrow 0} \beta \int_0^{+\infty} \exp(-\beta t) \exp(-i\mathcal{A}t) X \exp(i\mathcal{A}t) dt, \\ \frac{1}{\mathcal{D}}(X) &\equiv \frac{1}{\mathcal{D}_{H_0}}(X - \langle X \rangle_{\mathcal{A}}) = i \lim_{\beta \rightarrow 0} \int_0^{+\infty} \exp(-\beta t) \exp(-iH_0 t) (X - \langle X \rangle_{\mathcal{A}}) \exp(iH_0 t) dt.\end{aligned}\tag{4.28}$$

Après avoir trouvé les termes de l'hamiltonien effectif $\Delta\tilde{H}_n$, on peut en déduire ses valeurs propres ainsi que ses vecteurs propres $|\tilde{\psi}\rangle$ par diagonalisation des matrices correspondantes. Les générateurs des TC, S_n , permettent alors de remonter aux fonctions d'onde exactes :

$$|\psi\rangle = e^{-iS_1} e^{-iS_2} \dots e^{-iS_n} \dots |\tilde{\psi}\rangle.\tag{4.29}$$

4.2.2 Code MOL_CT et applications aux vibrations moléculaires

L'implémentation de cet algorithme est réalisé dans une suite de codes : MOL_CT [44, 26, 46] ("Molecular Contact Transformations program suite"), réalisé en collaboration entre l'équipe PMT du GSMA de l'université de Reims (V.G. Tyuterev, H. Seghir, J. Lamouroux) et le laboratoire LTS de l'Institut d'Optique Atmosphérique de Tomsk, Russie (S. Tashkun). Le code MOL_CT contient une vingtaine de programmes informatiques qui réalisent les diverses étapes nécessaires à l'application de l'algorithme des TC sous une forme quantique pour le problème de vibration-rotation des molécules triatomiques. La thèse de doctorat de H. Seghir [48], menée au sein du GSMA, a permis de mettre au point la partie ro-vibrationnelle pour les molécules triatomiques. La thèse de J. Lamouroux [49], elle aussi menée au sein du GSMA, a permis, quant à elle, de mettre au point la transformation du moment dipolaire et d'obtenir les intensités des raies des spectres de vibration-rotation.

L'ensemble de ces programmes réalise plusieurs tâches à partir des surfaces d'énergie potentielle (SEP) et de moment dipolaire (SMD). Parmi celles-ci on peut

citer : la définition des formes des coordonnées normales (matrices GF de Wilson), la détermination de leurs relations non-linéaires aux coordonnées internes (actuellement jusqu'à l'ordre $\sim Q^{14}$), la transformation dans des axes moléculaires instantanés par résolution des équations d'Eckart qui permettent une décomposition de l'hamiltonien total en termes élémentaires exprimés avec les opérateurs de création et d'annihilation des modes normaux et en combinaisons de termes tensoriels symétrisés d'opérateurs rotationnels et des résultats équivalents pour le moment dipolaire. Après l'étape des TC qui calcule les constantes des états vibrationnels, leurs couplages et les moments de transitions de bandes, les codes procèdent à une réduction des hamiltoniens effectifs, à leur diagonalisation, au calcul des coefficients de mélange et à l'attribution spectroscopique des états rovibrationnels en modes normaux.

Il existe des versions du code programmées avec le logiciel de calcul formel MAPLE. Ce logiciel permet d'obtenir des formules analytiques. Une autre version est programmée en FORTRAN. Elle permet un calcul "mixte" : un calcul numérique des paramètres et analytique pour les opérateurs et les nombres quantiques. Cette suite de code est actuellement opérationnelle pour des molécules semi-rigides triatomiques de symétrie C_{2v} et C_s . En utilisant des ordinateurs d'architecture 32 bits, les limitations techniques actuelles des TC sont les suivantes :

- ordre de TC maximum = 26 ;
- termes rotationnels : puissances maximales $\sim J^{28}$;
- dépendance vibrationnelle : puissances maximales $\sim V^{14}$.

L'algorithme des TC optimise le calcul pour des ordres de perturbations élevés (par extension du théorème de Wigner de la théorie des perturbations conventionnelle) et se caractérise par les points suivants :

1. Il est applicable à des résonances multiples d'ordres quelconques. Ceci permet de construire des modèles spectroscopiques "sur mesure", y compris lorsque les polyades se superposent.
2. L'algèbre des commutateurs et anti-commutateurs rotationnels et vibrationnels est décrite de façon complète non-tronquée. Ceci est rendu possible grâce à l'existence de relations exactes pour les constantes de structure de l'algèbre de Lie enveloppante qui ont été obtenues dans le cas général d'une molécule

polyatomique.

L'algorithme des TC reste valable pour une molécule comportant N atomes. Il peut, en principe, se généraliser à certains types de molécules non-rigides présentant des vibrations de grandes amplitudes. Pour un aperçu général de MOL-CT et de ses diverses applications, on peut consulter le rapport d'activité du GSMA [26].

Dans ce travail de thèse, nous n'utiliserons que les hamiltoniens effectifs vibrationnels issus de MOL-CT. Une étude de la dynamique ro-vibrationnelle est à envisager pour de futurs projets. L'expression générale, dans le repère d'Eckart, de l'hamiltonien de rotation-vibration en coordonnées normales a été formulée par Watson [50] à la suite de travaux de Wilson et Howard [51] et de Darling et Denison [52]. En spectroscopie moléculaire, il est traditionnel de diviser l'hamiltonien et donc l'énergie par le produit hc de la constante de Planck et de la vitesse de la lumière dans le vide et les moments par la constante de Planck réduite \hbar afin de convertir toutes les quantités en unités de nombre d'onde (inverse d'une longueur). L'hamiltonien vibrationnel ($J = 0$) d'une molécule non-linéaire exprimé en unités de nombre d'onde, prend la forme suivante :

$$H_{vib} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \omega_k p_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \pi_\alpha \mu_{\alpha\beta} \pi_\beta - \frac{1}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\beta} + U(q), \quad (4.30)$$

où $q = \{q_1, \dots, q_k, \dots, q_{3N-6}\}$ désigne l'ensemble des coordonnées normales, $p_k = -i\partial/\partial q_k$ est le moment conjugué de la coordonnée normale q_k , $\pi_\alpha = \sum_{i,k} \zeta_{i,k}^\alpha \left(\frac{\omega_i}{\omega_k}\right)^{1/2} q_i p_k$ sont les composantes du moment angulaire vibrationnel dans le repère d'Eckart, $\zeta_{i,k}^\alpha$ sont les constantes de Coriolis, $\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}(q)$ sont les éléments du tenseur μ , ω_k sont les fréquences de vibration normales harmoniques et $U(q)$ est la fonction d'énergie potentielle moléculaire. Les opérateurs q_k , p_k , π_α et les constantes $\zeta_{i,k}^\alpha$ sont sans dimensions alors que H_{vib} , U , $\mu_{\alpha\beta}$ et ω_k sont exprimés en nombres d'onde. Les trois premiers termes de (4.30) proviennent de l'énergie cinétique.

En général, les calculs *ab initio* de structure électronique fournissent les valeurs de l'énergie potentielle sur une grille de points en coordonnées internes $R = \{R_1, \dots, R_t, \dots\}$. L'ensemble de ces points forme une surface d'énergie potentielle (SEP) dans l'espace des configurations. Afin d'être en mesure d'utiliser cette surface avec l'hamiltonien (4.30), il nous faut passer des coordonnées internes R aux coor-

données normales q . Les coordonnées internes angulaires ne sont, en général, pas des coordonnées rectilignes dans l'espace cartésien. Si on utilise une relation linéaire approximative qui lie les coordonnées internes et normales : $R = Lq$, alors la transformation de la surface d'énergie potentielle $U(R) \rightarrow U(q)$ est relativement simple à mettre en oeuvre. Cependant, en procédant de la sorte, les coordonnées normales q que l'on obtient ne sont pas rectilignes et les règles usuelles de commutation de Heisenberg $[q_i, p_i] = i$ ne sont plus valables.

Pour conserver l'algèbre vibrationnelle de Heisenberg, il faut utiliser des coordonnées normales rectilignes. Pour les obtenir, les relations entre les coordonnées internes et normales, doivent prendre en compte les termes non linéaires [53] :

$$R_t = \sum_i L_i^t q_i + \sum_{i,j} L_{ij}^t q_i q_j + \dots + \sum_{i,j,k,\dots} L_{i,j,k,\dots}^t q_i q_j q_k \dots + \dots + \mathcal{O}(q^n). \quad (4.31)$$

Pour les molécules semi rigides, on fait en général l'hypothèse que $U(q)$ et $\mu_{\alpha\beta}(q)$ peuvent se développer en séries qui convergent assez rapidement pour les états de vibration que l'on veut étudier :

$$\begin{aligned} U(q) &= U_0 + \frac{1}{2} \sum_i \omega_i q_i^2 + \sum_{ijk} k_{ijk} q_i q_j q_k + \sum_{ijkl} k_{ijkl} q_i q_j q_k q_l + \dots \\ \mu_{\alpha\beta} &= \mu_{\alpha\beta}^0 \delta_{\alpha\beta} + \sum_i \mu_{\alpha\beta}^i q_i + \sum_{ij} \mu_{\alpha\beta}^{ij} q_i q_j + \dots \end{aligned} \quad (4.32)$$

Le premier terme de cette dernière équation définit les constantes rotationnelles à l'équilibre $B_\alpha = \mu_{\alpha\alpha}^0/2$. Pour appliquer la procédure des TC, il est nécessaire de déterminer l'ordre de grandeur relatif des différents termes apparaissant dans ces séries. En suivant Nielsen et Amat [31], on introduit un petit paramètre de contrôle des séries (4.32) de la façon suivante :

$$\lambda \sim \left(\frac{\bar{B}}{\bar{\omega}} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad \lambda^{n-2} \sim \left(\frac{k_{i_1 i_2 \dots i_n}}{\bar{\omega}} \right), \quad \lambda^{n+2} \sim \left(\frac{\mu_{\alpha\beta}^{i_1 i_2 \dots i_n}}{\bar{\omega}} \right), \quad (4.33)$$

où \bar{B} et $\bar{\omega}$ sont les valeurs moyennes des constantes rotationnelles et des fréquences harmoniques. Le paramètre λ de Nielsen est du même ordre de grandeur que le paramètre κ de Born-Oppenheimer : $\lambda \sim \kappa \sim (m_e/\bar{m}_n)^{1/4}$. L'ordre de ces différents termes a été discuté plus en détail par Oka [54] et par Aliev et Watson [29]. Pour une molécule semi-rigide, la SEP présente un minimum relativement profond et

l'approximation d'ordre zéro est conventionnellement décrite par une somme d'oscillateurs non couplés correspondants aux modes normaux :

$$H_0^{vib} = \frac{1}{2} \sum_k \omega_k (p_k^2 + q_k^2). \quad (4.34)$$

Nous utiliserons la notation standard pour les ket représentant les vecteurs propres de l'approximation d'ordre zéro : $|v^{(0)}\rangle = |v_1^{(0)}\rangle \otimes |v_2^{(0)}\rangle \otimes |v_3^{(0)}\rangle$, où v est l'ensemble des nombres quantiques vibrationnels : $v = \{v_1, v_2, v_3\}$. En suivant le schéma d'ordre de grandeur de Amat et Nielsen, l'ordre de grandeur des opérateurs est déterminé par l'ordre de grandeur de leurs éléments de matrice dans la base des fonctions d'onde de l'approximation d'ordre zéro. Pour des nombres quantiques vibrationnels relativement petits, ceci suggère que $q \sim p \sim \sqrt{v} \sim 1$. Les constantes de Coriolis sont de l'ordre de 1 et donc $\pi_\alpha \sim 1$. Dans ces conditions, le terme d'ordre n du développement de l'hamiltonien prend alors la forme :

$$H_n^{vib} = \sum k_{i_1 \dots i_{n+2}} q_{i_1} \dots q_{i_{n+2}} + \frac{1}{2} \sum \mu_{\alpha\beta}^{i_0 \dots i_{n-2}} (\pi_\alpha q_{i_1} \dots q_{i_{n-2}} \pi_\beta) - \frac{1}{8} \sum (\mu_{\alpha\beta}^{i_0 \dots i_{n-2}}) q_{i_1} \dots q_{i_{n-2}}. \quad (4.35)$$

Les deux derniers termes de (4.35) n'apparaissent que pour $n \geq 2$. Une description alternative de cette procédure est de dire que les opérateurs élémentaires $\{p \dots pq \dots q, q \dots qp \dots p\}$ forment une base pour le développement de l'hamiltonien dans l'algèbre \mathcal{L} discutée plus haut, du fait que les opérateurs π_α font apparaitre des termes produits de qp . Cependant, cette base n'est pas la plus conviviale pour le calcul des TC pour des ordres élevés.

Pour simplifier la programmation des TC, il est utile de réécrire les développements (4.32) et (4.35) en utilisant les opérateurs de création et d'annihilation a^\dagger et a des modes normaux de vibration. La définition de ces opérateurs est standard [55] :

$$\begin{aligned} a_i^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{q}_i - i\hat{p}_i), \\ a_i &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{q}_i + i\hat{p}_i) \\ [a_i, a_j^\dagger] &= \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Il a été montré que des produits d'opérateurs de création et d'annihilation forment une "représentation canonique" pour les TC pour l'hamiltonien vibrationnel dans un

sens discuté dans [38]. La transformation de H_n^{vib} en représentation a^\dagger, a est directe et les opérateurs élémentaires $a_i^\dagger \dots a_j^\dagger a_l \dots a_m$ forment une autre base dans l'algèbre de Lie \mathcal{L} pour les TC. Le grand avantage de cette représentation est qu'elle offre une base propre pour les deux opérations fondamentales (4.28) des TC. Dans cette représentation, on aura [34] :

$$\begin{aligned} \langle \{a_i^\dagger \dots a_j^\dagger a_l \dots a_m\} \rangle &= \Delta(\omega) \{a_i^\dagger \dots a_j^\dagger a_l \dots a_m\} \\ \frac{1}{\mathcal{D}} \{a_i^\dagger \dots a_j^\dagger a_l \dots a_m\} &= \frac{1 - \Delta(\omega)}{(\omega_i + \dots + \omega_j) - (\omega_l + \dots + \omega_m)} \{a_i^\dagger \dots a_j^\dagger a_l \dots a_m\}. \end{aligned} \quad (4.37)$$

Le symbole $\Delta(\omega)$ prend les valeurs 1 ou 0 suivant les coïncidences des combinaisons des fréquences harmoniques :

$$\Delta(\omega) = \delta_{(\omega_i + \dots + \omega_j), (\omega_l + \dots + \omega_m)} \quad (4.38)$$

Les équations (4.37) et (4.38) correspondent au choix de l'opérateur de modélisation $\mathcal{A} = H_0$, mais peuvent facilement être étendues au cas de vibrations quasi-dégénérées.

4.2.3 Résonances

Dans le cas de vibrations quasi-dégénérées, $E_v \simeq E_{v'}$, des résonances peuvent apparaître si l'écart en énergie n'est pas large comparé aux éléments de matrice correspondant au couplage des deux états. Pour les molécules polyatomiques, plusieurs types de résonances, incluant des résonances fondamentales et accidentelles ont été étudiées dans la littérature spectroscopique. Dans l'approximation d'ordre zéro, la quasi-dégénérescence est due à la quasi-coïncidence de combinaisons de fréquences harmoniques : $\omega_{b_1} + \dots + \omega_{b_k} \simeq \omega_{d_1} + \dots + \omega_{d_m}$. Un élément de matrice de couplage résulte alors du terme de résonance $h^{res} = a_b^\dagger \dots a_d^\dagger a_k \dots a_m$ qui apparaît dans le développement de l'hamiltonien. La condition $[\tilde{H}, H_0] = 0$ appliquée à l'hamiltonien transformé \tilde{H} va alors faire apparaître des petits dénominateurs dans les générateurs de TC S_k . Pour ne pas que les développements des TC divergent, on peut appliquer une condition plus générale pour l'hamiltonien transformé, comme il a été discuté dans la section précédente. Cette condition s'exprime via l'opérateur de modélisation $[\tilde{H}, \mathcal{A}] = 0$, avec \mathcal{A} introduit de la façon suivante [36] :

$$\mathcal{A} = \sum_m \Omega_m a_m^\dagger a_m \quad \text{et} \quad \Omega_{b_1} + \dots + \Omega_{b_k} = \Omega_{d_1} + \dots + \Omega_{d_m}. \quad (4.39)$$

Les constantes Ω_i sont choisies de sorte qu'elles vérifient strictement (4.39). Les relations entre les ω_i résultant de la symétrie moléculaire doivent s'appliquer aussi pour les Ω_i . Toutes les équations des TC de la section précédente restent valables avec la substitution $\Delta(\omega) \rightarrow \Delta(\Omega)$. Il faut noter que \mathcal{A} ne doit pas être considéré comme une approximation d'ordre zéro et est utilisé uniquement pour imposer la condition $[\tilde{H}, \mathcal{A}] = 0$. En conséquence, tous les dénominateurs des TC $[(\omega_i + \dots + \omega_j) - (\omega_l + \dots + \omega_m)]^{-1}$, conservent les vraies fréquences de vibration ω_i . Les termes résonants $h^{res} = a_b^\dagger \dots a_d^\dagger a_k \dots a_m$ correspondent à $\Delta(\Omega) = \delta_{(\Omega_i + \dots + \Omega_j), (\Omega_l + \dots + \Omega_m)} = 1$ et sont alors considérés comme diagonaux par bloc. De ce fait, les petits dénominateurs, dus aux résonances, sont automatiquement exclus des générateurs de TC S_k à cause du facteur $1 - \Delta(\Omega) = 0$ dans (4.37).

La plus simple des résonances est la résonance 1:1. Elle arrive lorsque deux fréquences harmoniques de vibration sont proches : $\omega_i \simeq \omega_j$. Pour les molécules triatomiques de type XY_2 , cette résonance se produit entre les vibrations d'élongation symétrique et anti-symétrique avec la condition $\omega_1 \simeq \omega_3$, avec ω_1 et ω_3 se rapportant aux modes normaux 1 et 3. Ceci se concrétise dans des résonances de vibration-rotation de Coriolis de premier ordre entre les états fondamentaux de vibration $v = (100)$ et $v' = (001)$. Un couplage purement vibrationnel entre ces états $h = a_1^\dagger a_3$ est permis uniquement pour des isotopologues de symétrie C_s . Pour la symétrie C_{2v} , la condition $2\omega_1 \simeq 2\omega_3$, conduit à la résonance vibrationnelle 2:2 entre les états (200) et (002) de symétries A_1 . Cette résonance est appelée résonance de Darling-Dennison. Le terme d'ordre deux le plus simple pour cette résonance est $h^{DD} = a_1^\dagger a_3^\dagger a_1 a_3$. Le schéma classique de polyade résultant des résonances 1:1 et 2:2 est décrit par le nombre de polyade $P = v_1 + v_3$. Les séries de polyades pour $v_2 = 0$ contiennent les états de vibration (v_1, v_2, v_3) suivants :

$$\begin{aligned}
 P = 0 : & \quad \{(000)\} \\
 P = 1 : & \quad \{(100)/(001)\} \\
 P = 2 : & \quad \{(200)/(101)/(002)\} \\
 & \quad \vdots \\
 P = v_1 + v_3 : & \quad \{(v_1, 0, 0)/(v_1 - 1, 0, 1)/(0, 0, v_3)\} \\
 & \quad \vdots
 \end{aligned} \tag{4.40}$$

L'hamiltonien transformé prend alors une forme diagonale par bloc dans la base des fonctions d'onde d'ordre zéro. Chaque bloc correspond à un hamiltonien effectif projeté sur le sous-espace de la polyade correspondante :

$$\mathcal{H}_P^{eff} = \mathcal{P}_P \tilde{H} \mathcal{P}_P, \quad (4.41)$$

où $\mathcal{P}_P = \sum_{v \in P} |v\rangle_0 \langle v|$ est le projecteur sur le sous-espace sous-tendu par les fonctions d'onde de la polyade P . Une étude pour un hamiltonien effectif comportant ce type de résonance fera l'objet du chapitre 5.

Un autre exemple de résonance bien connu est la résonance de Fermi. La condition sur les fréquences harmoniques pour cette résonance est : $\omega_1 \simeq 2\omega_2$. Elle fait intervenir les vibrations de pliage et d'élongation. Le couplage dominant est dû au terme $h^F = a_1^\dagger a_2 a_2$. Le chapitre 6 fera l'étude d'un hamiltonien effectif comportant à la fois une résonance de Darling-Dennison et une résonance de Fermi.

Chapitre 5

Effet de substitutions isotopiques pour les hamiltoniens effectifs des TC à une résonance de Darling-Dennison

Ce chapitre sera consacré à l'étude de la résonance de Darling-Dennison pour les hamiltoniens effectifs des TC et de l'effet de substitutions isotopiques préservant la symétrie de la molécule. Cette résonance est présente dans les molécules triatomiques de symétrie C_{2v} entre les deux modes normaux décrivant des vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique. Avec ce modèle d'hamiltonien, le troisième mode de vibration est totalement découplé des deux autres et possède sa dynamique propre. Il n'intervient dans l'hamiltonien que de façon paramétrique et peut, en particulier, être placé dans une excitation nulle sans aucune conséquence pour les effets dus à la résonance de Darling-Dennison. La transition de modes normaux à modes locaux a fait l'objet de nombreux travaux. Parmi ceux-ci, on peut citer les travaux de Wallace [56, 57], Lehmann [58], Child et Lawton [59, 60], Halonen [17], Robiette et Mills [61], Kellman et al. [62], Schmid et al. [63], Kozin et al [64], Sako et al. [65, 66], Prosmiiti et Farantos [67] et nombre d'autres auteurs [68, 69, 70, 71, 72, 73].

On s'intéressera ici plus particulièrement à l'évolution de cette transition de modes normaux à modes locaux lorsque l'on fait subir à la molécule des substitu-

tions isotopiques. La molécule qui nous servira de support pour cette étude, sera la molécule d'eau. Les isotopomères considérés posséderont la symétrie C_{2v} et les substitutions isotopiques seront pratiquées de telle sorte que cette symétrie soit conservée. Nous regarderons alors l'évolution de la transition de modes normaux à modes locaux dans la progression isotopique : $H_2O \rightarrow D_2O \rightarrow T_2O$. Nous adopterons, dans un premier temps, une vision quantique, puis un point de vue semi-classique pour caractériser cette évolution.

5.1 Considérations quantiques sur la progression isotopique : $H_2O \rightarrow D_2O \rightarrow T_2O$

Comme il a été rappelé dans le chapitre précédent, la résonance vibrationnelle de Darling-Dennison (DD) couple les modes d'élongation symétrique et antisymétrique. Cette résonance est permise entre les états quantiques qui appartiennent à la même représentation irréductible du groupe de symétrie moléculaire. Pour une molécule triatomique du groupe de symétrie C_{2v} , la vibration q_1 appartient à la représentation A_1 et la vibration q_3 à la représentation B_1 . Les états vibrationnels $(1, 0, 0)$ et $(0, 0, 1)$ ne sont donc pas couplés par cette résonance, même si $\omega_1 \simeq \omega_3$. Par contre, les états $(2, 0, 0)$ et $(0, 0, 2)$ sont couplés, ce qui suggère d'écrire la condition de résonance comme : $2\omega_1 \simeq 2\omega_3$. En terme de coïncidence de fréquences harmoniques, on considère la résonance DD comme une seule résonance qui appartient au type de résonance 2 : 2 pour les molécules C_{2v} . Cependant, cette seule coïncidence de fréquences fait apparaître plusieurs termes de couplage dans l'hamiltonien effectif. La dépendance isotopique de ces termes ainsi que celle des fréquences ω_1 et ω_3 et des paramètres d'anharmonicité est présentée dans la table 5.1. La prise en compte de cette unique résonance dans le schéma des TC, conduit alors à un hamiltonien diagonal par bloc. Chaque bloc représente une polyade et les états quantiques appartenant à cette polyade ont été identifiés dans (4.40).

La seule coïncidence de fréquences 2 : 2 engendre des résonances multiples à l'intérieur de chaque polyade lorsque le nombre de niveaux interagissant est supérieur à deux. En effet, tous les niveaux $(v_1, 0, v_3)$ sont couplés aux niveaux $(v_1 \pm 2, 0, v_3 \pm 2)$,

5.1 Considérations quantiques sur la progression isotopique : $H_2O \rightarrow D_2O \rightarrow T_2O$

$(v_1 \pm 4, 0, v_3 \pm 4), \dots$, en ne considérant que les états tels que $v_2 = 0$. Si on se place dans la base des modes normaux au départ, c'est la concurrence de ces résonances et des déplacements anharmoniques qui fait en sorte que les niveaux d'énergie à l'intérieur de chaque polyade tendent à s'organiser en doublets quasi-dégénérés à mesure que le nombre de polyade augmente. La diagonalisation de chaque bloc de polyade, donne les valeurs propres ainsi que les vecteurs propres correspondant. Ces vecteurs propres sont une combinaison linéaire des fonctions d'onde d'ordre zéro sous-tendant le sous-espace de la polyade considérée. Ces fonctions de base sont celles de l'approximation en modes normaux d'ordre zéro. Chaque vecteur propre apparait donc comme un développement sur une base finie :

$$|\psi_\alpha\rangle = \sum_{k=1}^{P+1} c_k |v_k\rangle_0, \quad \text{avec } v \in P. \quad (5.1)$$

Les niveaux d'énergie et les principaux coefficients du développement (5.1) calculés par MOL_CT à partir de la surface potentielle de Partridge et Schwenke sont donnés dans les tables 5.2 et 5.3 pour D_2O et T_2O . On voit d'abord, que les hamiltoniens effectifs obtenus par les TC permettent une bonne description de séries de polyade de valence sans aucun paramètre ajustable. Dans ce sens, nous appellons les hamiltoniens effectifs des TC des modèles effectifs non empiriques, par opposition aux modèles empiriques utilisés par Xiao et Kellman [74]. Notons que la fonction potentielle de Partridge et Schwenke contient des contributions dépendantes des masses au delà de l'approximation de Born-Oppenheimer. Un bon accord avec les données observées pour H_2O et D_2O permet de conclure que les couplages de résonance obtenus par TC à partir de la même surface sont justifiés physiquement et peuvent être utilisés dans la suite pour une étude de la dynamique. Une autre observation que l'on peut déduire des tables 5.2 et 5.3 est que la transition de modes normaux à modes locaux est retardée avec l'augmentation des masses des atomes périphériques de la molécule.

Si certaines fonctions d'onde des états propres de la polyade se localisent, alors les coefficients de mélange qui apparaissent dans (5.1) doivent refléter cette localisation. Cette combinaison linéaire étant développée sur une base de fonctions d'onde de l'approximation d'ordre zéro en modes normaux, on doit voir, pour les états

paramètres des hamiltoniens effectifs (cm ⁻¹)			puissances de		opérateurs	ordre
<i>H</i> ₂ <i>O</i>	<i>D</i> ₂ <i>O</i>	<i>T</i> ₂ <i>O</i>	<i>a</i> [†] et <i>a</i>			
fréquences hamoniques						
3657.3329	2671.6397	2237.2528	100	100	<i>a</i> ₁ [†] <i>a</i> ₁	0
3756.1669	2787.7325	2366.6160	001	001	<i>a</i> ₃ [†] <i>a</i> ₃	0
anharmonicité quartique						
-41.8286	-21.8583	-15.1985	200	200	<i>a</i> ₁ [†] <i>a</i> ₁ [†] <i>a</i> ₁ <i>a</i> ₁	2
-162.8788	-85.4434	-59.0663	101	101	<i>a</i> ₁ [†] <i>a</i> ₃ [†] <i>a</i> ₁ <i>a</i> ₃	2
-47.5637	-26.8847	-20.0531	002	002	<i>a</i> ₃ [†] <i>a</i> ₃ [†] <i>a</i> ₃ <i>a</i> ₃	2
couplages de résonance de Darling-Dennison						
-78.1035	-42.6025	-30.7639	200	002	(<i>a</i> ₁ [†] <i>a</i> ₁ [†] <i>a</i> ₃ <i>a</i> ₃ + <i>a</i> ₃ [†] <i>a</i> ₃ [†] <i>a</i> ₁ <i>a</i> ₁)/2	2
0.8752	0.4451	0.3114	300	102	(<i>a</i> ₁ [†] <i>a</i> ₁ [†] <i>a</i> ₁ [†] <i>a</i> ₁ <i>a</i> ₃ <i>a</i> ₃ + <i>a</i> ₁ [†] <i>a</i> ₃ [†] <i>a</i> ₃ [†] <i>a</i> ₁ <i>a</i> ₁ <i>a</i> ₁)/2	4
0.7040	0.2069	0.1144	201	003	(<i>a</i> ₁ [†] <i>a</i> ₁ [†] <i>a</i> ₃ [†] <i>a</i> ₃ <i>a</i> ₃ <i>a</i> ₃ + <i>a</i> ₃ [†] <i>a</i> ₃ [†] <i>a</i> ₃ [†] <i>a</i> ₁ <i>a</i> ₁ <i>a</i> ₃)/2	4

TABLE 5.1 – Dépendance isotopique des termes principaux des hamiltoniens effectifs de *H*₂*O*, *D*₂*O* et *T*₂*O* en modèle de résonance de Darling-Dennison (DD).

qui se localisent, les coefficients c_k se partager de façon équiprobable sur les fonctions d'onde normales. Cette transition arrive plus tard pour *D*₂*O* que pour *H*₂*O* et encore plus tard pour *T*₂*O*, comme le montre la figure 5.1. L'autre phénomène lié à cette transition, est le basculement de l'ordre des modes normaux dans le développement (5.1). Ce basculement apparait pour la polyade $P = 5$ pour *D*₂*O* et pour la polyade $P = 6$ pour *T*₂*O*.

5.1 Considérations quantiques sur la progression isotopique : $H_2O \rightarrow D_2O \rightarrow T_2O$

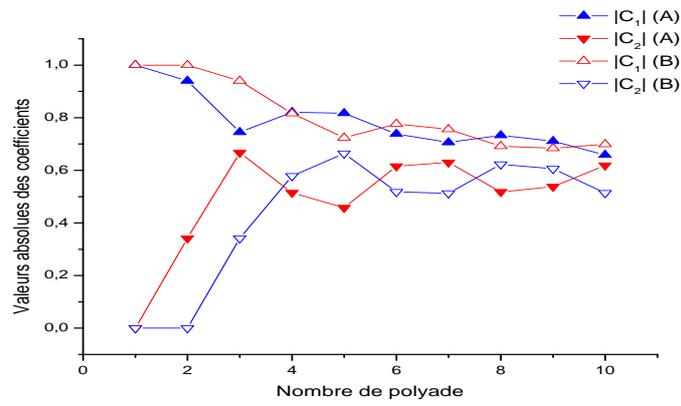
P	n_P	loc	DVR	DVR-TC	TC	obs	contributions principales en modes normaux			
							C_1	(v_1, v_2, v_3)	C_2	(v_1, v_2, v_3)
1	1	[1,0] ₊	2671.65	-0.01	2671.66	2671.65	1.000	(100)		
1	2	[1,0] ₋	2787.73	0.00	2787.73	2787.72	1.000	(001)		
2	1	[2,0] ₊	5291.71	-0.02	5291.73	5291.72	0.983	(200)	0.182	(002)
2	2	[2,0] ₋	5373.95	-0.01	5373.96	5373.90	1.000	(101)		
2	3	[1,1] ₊	5529.58	0.01	5529.58	5529.44	0.983	(002)	-0.182	(200)
3	1	[3,0] ₊	7852.89	0.02	7852.88	7852.93	0.919	(300)	0.395	(102)
3	2	[3,0] ₋	7899.87	-0.01	7899.88	7899.82	0.972	(201)	0.236	(003)
3	3	[2,1] ₊	8054.22	0.01	8054.21		0.919	(102)	-0.395	(300)
3	4	[2,1] ₋	8220.48	0.01	8220.47		0.972	(003)	0.236	(201)
4	1	[4,0] ₊	10340.96	1.14	10339.82		-0.758	(400)	-0.638	(202)
4	2	[4,0] ₋	10358.56	-0.01	10358.57		-0.901	(301)	-0.435	(103)
4	3	[3,1] ₊	10538.64	0.03	10538.61		-0.717	(202)	0.649	(400)
4	4	[3,1] ₋	10679.95	0.07	10679.88		-0.901	(103)	0.435	(301)
4	5	[2,2] ₊	10861.61	0.03	10861.58		0.958	(004)	-0.279	(202)
5	1	[5,0] ₊	12737.29	-0.23	12737.52	12737.40	-0.777	(302)	-0.541	(500)
5	2	[5,0] ₋	12742.96	0.41	12742.55	12743.04	0.784	(401)	0.609	(203)
5	3	[4,1] ₊	12988.39	-0.02	12988.41	12988.42	0.820	(500)	-0.407	(104)
5	4	[4,1] ₋	13088.48	0.28	13088.20		-0.730	(203)	0.613	(401)
5	5	[3,2] ₊	13264.26	0.18	13264.08		0.855	(104)	-0.485	(302)
5	6	[3,2] ₋	13452.74	0.08	13452.66		0.945	(005)	-0.312	(203)
RMS				0.29						

TABLE 5.2 – Energies vibrationnelles d'élongation de D_2O , calculées par TC à l'ordre 10 avec une seule résonance de Darling-Dennison : comparaison avec le calcul DVR et les énergies observées. Toutes les valeurs sont données en cm^{-1} .

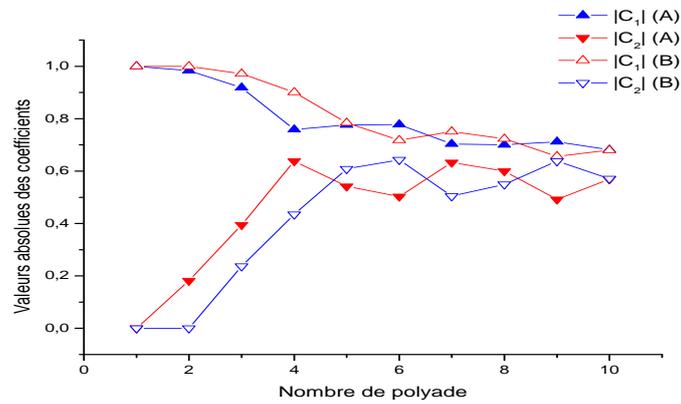
P	n_P	loc	DVR	DVR-TC	TC	obs	contributions principales en modes normaux			
							C_1	(v_1, v_2, v_3)	C_2	(v_1, v_2, v_3)
1	1	[1,0] ₊	2237.26	0.01	2237.25	2237.15	1.000	(100)		
1	2	[1,0] ₋	2366.62	0.00	2366.62	2366.60	1.000	(001)		
2	1	[2,0] ₊	4440.39	0.02	4440.36		-0.993	(200)	-0.121	(002)
2	2	[2,0] ₋	4544.81	0.01	4544.80		1.000	(101)		
2	3	[1,1] ₊	4696.87	0.00	4696.87		-0.993	(002)	0.121	(200)
3	1	[3,0] ₊	6607.24	0.03	6607.22		-0.968	(300)	-0.249	(102)
3	2	[3,0] ₋	6683.93	0.04	6683.89		-0.984	(201)	-0.176	(003)
3	3	[2,1] ₊	6825.93	0.02	6825.91		-0.968	(102)	0.249	(300)
3	4	[2,1] ₋	6989.68	0.00	6989.69		-0.984	(003)	0.176	(201)
4	1	[4,0] ₊	8733.01	-0.06	8733.07		0.904	(400)	0.422	(202)
4	2	[4,0] ₋	8780.86	0.12	8780.75		-0.944	(301)	-0.331	(103)
4	3	[3,1] ₊	8920.37	0.08	8920.29		-0.879	(202)	0.426	(400)
4	4	[3,1] ₋	9072.42	0.04	9072.38		-0.944	(103)	0.331	(301)
4	5	[2,2] ₊	9245.30	0.00	9245.30		0.975	(004)	-0.220	(202)
5	1	[5,0] ₊	10808.30	-0.21	10808.51		0.765	(500)	0.616	(302)
5	2	[5,0] ₋	10831.55	0.43	10831.12		0.869	(401)	0.489	(203)
5	3	[4,1] ₊	10985.64	0.23	10985.41		-0.682	(302)	0.638	(500)
5	4	[4,1] ₋	11119.06	0.23	11118.83		-0.834	(203)	0.492	(401)
5	5	[3,2] ₊	11285.17	0.11	11285.05		0.914	(104)	-0.394	(302)
5	6	[3,2] ₋	11464.01	0.01	11463.99		0.965	(005)	-0.256	(203)
6	1	[6,0] ₊	12823.34	0.82	12822.52		-0.738	(402)	-0.565	(600)
6	2	[6,0] ₋	12832.04	1.78	12830.25		0.759	(501)	0.624	(303)
6	3	[5,1] ₊	13027.00	0.44	13026.56		0.801	(600)	-0.449	(204)
6	4	[5,1] ₋	13129.89	0.79	13129.10		-0.645	(303)	0.636	(501)
6	5	[4,2] ₊	13290.21	0.55	13289.66		0.763	(204)	-0.549	(402)
6	6	[4,2] ₋	13463.30	0.27	13463.03		0.886	(105)	-0.441	(303)
6	7	[3,3] ₊	13646.21	0.01	13646.19		0.954	(006)	-0.287	(204)
RMS				0.21						

TABLE 5.3 – Energies vibrationnelles d'élongation de T_2O , calculées par TC à l'ordre 10 avec une seule résonance de Darling-Dennison : comparaison avec le calcul DVR et les énergies observées. Toutes les valeurs sont données en cm^{-1}

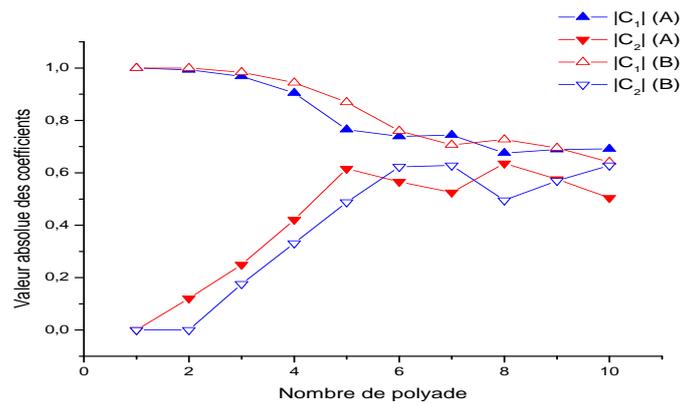
5.1 Considérations quantiques sur la progression isotopique : $H_2O \rightarrow D_2O \rightarrow T_2O$



(a)



(b)



(c)

FIGURE 5.1 – Valeurs absolues des deux premiers coefficients de mélange des états de bas de polyade en modes normaux du calcul par TC : a) H_2O ; b) D_2O ; c) T_2O .

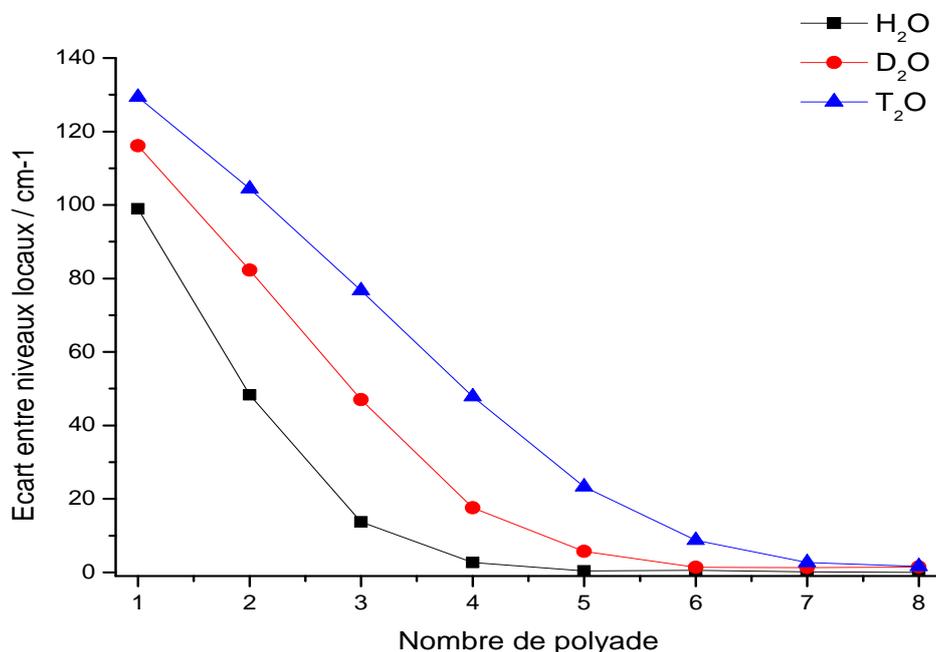


FIGURE 5.2 – Signature quantique de la transition de modes normaux à modes locaux. Ecart énergétique : $\Delta E = |E_{[n,0]_-} - E_{[n,0]_+}|$, entre niveaux de bas de polyade pour H_2O , D_2O et T_2O .

Le retardement de la transition de modes normaux à modes locaux pour les isotologues lourds, est aussi confirmé par le comportement des écarts ΔE entre les composantes symétriques et antisymétriques en bas des polyades. La diminution des ces écarts, définis par $\Delta E = |E_{[n,0]_-} - E_{[n,0]_+}|$, est souvent considérée comme la signature quantique de la localisation des modes de vibration (d'où l'appellation anglaise de "local mode splittings"). La figure 5.2 montre l'évolution de ces écarts pour les trois isotologues. Effectivement, d'un point de vue classique, l'énergie d'une vibration localisée dans une branche de liaison doit être égale à celle localisée dans l'autre branche. En mécanique quantique, en vertu du théorème de Wigner, les fonctions d'onde doivent être soit symétriques soit antisymétriques du fait de l'opération C_2 du groupe de symétrie. Si l'échange d'énergie entre les liaisons est faible, les niveaux stationnaires forment alors des doublets quasi-dégénérés. Les écarts ΔE doivent

donc tendre vers zéro avec la localisation des vibrations. La figure 5.2 montre que cet effet est retardé pour D_2O et encore plus pour T_2O .

5.2 Etude semi-classique

Nous allons faire ici, une étude semi-classique de la dynamique pour les hamiltoniens effectifs des TC. Cette étude a déjà fait l'objet de travaux, notamment de la part de Kellman et al. [62], qui ont utilisé des modèles empiriques pour traiter la molécule d'eau. Nous nous sommes largement inspiré des travaux de Kellman qui a mis en évidence la transition de modes normaux à modes locaux avec des hamiltoniens effectifs empiriques présentant une résonance de Darling-Dennison. Il a aussi introduit une nouvelle représentation par des sphères de polyade qui rend compte du caractère local ou normal de la molécule pour une polyade donnée. Nous appliquerons ici les méthodes qu'il a développées, mais avec certaines modifications. Comme il a déjà été indiqué, nos hamiltoniens effectifs sont issus de la surface potentielle via la méthode des TC. Ils ne comportent aucun paramètre ajustable. D'autre part, nous commençons notre étude à partir de la représentation en modes normaux, alors que Kellman part d'un hamiltonien effectif en représentation locale. Ces deux techniques sont équivalentes, comme l'a montré Lehmann [58] et sont reliées par une rotation d'un angle $\pi/2$ dans l'espace des phases [74]. Cependant, ces deux approches donnent des points de vue complémentaires.

Le fait d'aborder notre étude par la surface potentielle, nous offre la possibilité de considérer l'ensemble des isotopologues à partir de la même source de données indépendamment des polyades. Notre étude est donc centrée sur la dépendance isotopique de la transition de modes normaux à modes locaux, dans la progression : $H_2O \rightarrow D_2O \rightarrow T_2O$.

Nous avons choisi de représenter les orbites périodiques sur les surfaces hamiltoniennes des polyades. Cette façon d'étudier la structure de l'espace des phases est intimement liée aux sphères de polyade de Kellman mais permet, de notre point de vue, d'appréhender la transition normal \rightarrow local de façon plus intuitive et plus claire.

5.2.1 Hamiltonien classique

Notre point de départ est un hamiltonien effectif issu de la méthode des TC. Cet hamiltonien effectif est un opérateur quantique. Dans ce paragraphe nous nous attacherons à dériver un hamiltonien classique lui correspondant.

Cet hamiltonien effectif se présente sous la forme d'un polynôme dont les variables sont les opérateurs de création et d'annihilation correspondant aux différents modes normaux de la molécule. Une molécule triatomique possède trois modes normaux et donc 6 opérateurs de création et annihilation : a_1^\dagger , a_1 , a_2^\dagger , a_2 , a_3^\dagger et a_3 . Cet hamiltonien se présente sous la forme suivante :

$$H_q = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{2} \{ (a_1^\dagger)^{\alpha_i} (a_2^\dagger)^{\beta_i} (a_3^\dagger)^{\gamma_i} a_1^{\delta_i} a_2^{\epsilon_i} a_3^{\eta_i} + (a_1^\dagger)^{\delta_i} (a_2^\dagger)^{\epsilon_i} (a_3^\dagger)^{\eta_i} a_1^{\alpha_i} a_2^{\beta_i} a_3^{\gamma_i} \}, \quad (5.2)$$

où $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \delta_i, \epsilon_i, \eta_i$ sont des entiers positifs ou nuls. Les combinaisons des puissances des opérateurs apparaissant dans cet hamiltonien, sont celles permises par les TC en ne prenant en compte que la résonance de Darling-Dennison comme expliqué dans le chapitre précédent. La résonance de Darling-Dennison concerne ici les modes 1 et 3 d'élongation symétrique et antisymétrique. Le mode 2 de pliage est pour sa part, totalement découplé des autres modes et possède sa propre dynamique. En conséquence, dans l'hamiltonien, ce mode intervient de façon paramétrique et peut être figé dans un état d'excitation donné sans affecter la dynamique des deux modes couplés. Cependant, pour différents états d'excitation de ce mode, les résultats sur les deux modes couplés peuvent varier sensiblement. Pour notre étude, nous avons choisi de fixer le nombre quantique v_2 à zéro. Ce choix permet d'éliminer beaucoup de termes de l'hamiltonien et son expression se réduit à :

$$H_q = \sum_{i=1}^m \frac{C_i}{2} \{ (a_1^\dagger)^{\alpha_i} (a_3^\dagger)^{\gamma_i} a_1^{\delta_i} a_3^{\eta_i} + (a_1^\dagger)^{\delta_i} (a_3^\dagger)^{\eta_i} a_1^{\alpha_i} a_3^{\gamma_i} \}, \quad (5.3)$$

avec $m < n$.

Pour obtenir un hamiltonien classique à partir de H_q , nous devons faire correspondre aux opérateurs quantiques a_i^\dagger et a_i des fonctions des variables classiques de l'espace des phases que l'on appelle des symboles classiques. Pour obtenir ces symboles, il existe plusieurs procédures. On peut utiliser la correspondance la plus

simple qui soit, qui consiste à remplacer les opérateurs simplement par les variables classiques de l'espace des phases. C'est la méthode que nous emploierons ici. D'autres méthodes plus sophistiquées font appel à la théorie des opérateurs pseudo-différentiels. Ces méthodes introduisent alors des termes correctifs par rapport à la méthode simple précédente. Ces corrections se justifient par le fait que le symbole classique d'un produit d'opérateurs ne commutent pas, n'est pas simplement le produit des symboles classiques des opérateurs mais une série qui peut être infinie [75]. Cette procédure sera utilisée dans le chapitre suivant pour l'étude des hamiltoniens effectifs des TC à deux résonances. Pour dériver notre hamiltonien classique nous utilisons les relations de correspondance suivantes :

$$\begin{aligned} (a_i^\dagger a + \frac{1}{2}) &\longrightarrow I_i, \\ a_i^\dagger &\longrightarrow \sqrt{I_i} e^{i\phi_i}, \\ a_i &\longrightarrow \sqrt{I_i} e^{-i\phi_i}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Les variables I_i et ϕ_i sont des variables d'action et d'angle définies par rapport aux variables classiques q_i et p_i :

$$\begin{aligned} I_i &= \frac{1}{2} (q_i^2 + p_i^2), \\ \phi_i &= \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{p_i}{q_i + \sqrt{q_i^2 + p_i^2}} \right). \end{aligned} \quad (5.5)$$

Le $1/2$ qui apparaît dans la première relation (5.4), est posé de telle sorte que le point d'énergie zéro qui apparaît dans l'hamiltonien quantique soit absorbé dans l'hamiltonien classique.

Avant d'appliquer les règles (5.4) sur H_q , on va transformer l'hamiltonien pour faire apparaître les termes correspondant aux actions I_i . On peut alors remarquer que les termes $(a_i^\dagger)^m a_i^n$ peuvent s'écrire de la façon suivante :

$$\begin{aligned} (a_i^\dagger)^m a_i^n &= (a_i^\dagger)^{(m-n)} \hat{N}_i^{[n]}, \text{ si } m \geq n, \\ (a_i^\dagger)^m a_i^n &= \hat{N}_i^{[m]} a_i^{-(m-n)}, \text{ si } m < n, \end{aligned} \quad (5.6)$$

où l'opérateur $\hat{N}_i = a_i^\dagger a_i$ est l'opérateur qui compte le nombre de quanta d'excitation dans l'oscillateur i . La notation $\hat{N}_i^{[n]}$ signifie : $\hat{N}_i^{[n]} = \hat{N}_i(\hat{N}_i - 1) \dots (\hat{N}_i - n + 1)$ et

$\hat{N}^{[0]} = 1$. Avec cet opérateur, l'hamiltonien s'écrit :

$$H_q = \sum_{i=1}^m \frac{c_i}{2} \{ (a_1^\dagger)^{x_i \Theta(x_i)} \hat{N}_1^{[\delta_i \Theta(x_i) + \alpha_i \Xi(x_i)]} a_1^{-x_i \Xi(x_i)} (a_3^\dagger)^{y_i \Theta(y_i)} \hat{N}_3^{[\eta_i \Theta(y_i) + \gamma_i \Xi(y_i)]} a_3^{-y_i \Xi(y_i)} + hc \}, \quad (5.7)$$

où l'on a posé : $x_i = \alpha_i - \delta_i$, $y_i = \gamma_i - \eta_i$ et hc désigne l'hermitique conjugué. Les fonctions $\Theta(x)$ et $\Xi(x)$ sont définies par :

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1, & \text{si } x \geq 0 \\ 0, & \text{si } x < 0 \end{cases} \quad (5.8)$$

$$\Xi(x) = \begin{cases} 0, & \text{si } x \geq 0 \\ 1, & \text{si } x < 0 \end{cases}$$

Plutôt que \hat{N}_i , on utilisera l'opérateur $\hat{V}_i = \hat{N}_i + 1/2$, qui donne une correspondance directe avec la variable d'action I_i . Avec l'opérateur hamiltonien mis sous cette forme, les relations de correspondance (5.4) peuvent être appliquées directement. L'hamiltonien classique prend alors la forme :

$$H_{cl} = \sum_{i=1}^m c_i I_1^{[\delta_i \Theta(x_i) + \alpha_i \Xi(x_i)]} I_1^{(x_i \Theta(x_i) - x_i \Xi(x_i))/2} I_3^{[\eta_i \Theta(y_i) + \gamma_i \Xi(y_i)]} I_3^{(y_i \Theta(y_i) - y_i \Xi(y_i))/2} \times \cos((x_i \Theta(x_i) + x_i \Xi(x_i))\phi_1 + (y_i \Theta(y_i) + y_i \Xi(y_i))\phi_3) \quad (5.9)$$

La forme de l'hamiltonien classique ainsi obtenue est très similaire à celle des formes normales de Birkhoff [22, 21, 76, 77]. C'est avec l'hamiltonien (5.9) que sera faite l'étude classique de la dynamique.

5.2.2 Recherche des orbites périodiques

Disposant de l'hamiltonien classique nous allons pouvoir étudier la dynamique de celui-ci. Auparavant, nous allons introduire un changement de coordonnées qui fera apparaître une constante du mouvement et qui nous permettra de réduire l'espace des phases.

Réduction de l'espace des phases

Notre espace des phases pour l'hamiltonien (5.9) est à quatre dimensions. Les quatre coordonnées de cet espace sont I_1, I_3, ϕ_1, ϕ_3 . Pour réduire cet espace, nous

allons faire une transformation canonique afin de faire apparaître une constante du mouvement.

Cette constante du mouvement est le nombre de polyade, qui compte le nombre de quanta d'excitation présents dans les oscillateurs décrits par les modes normaux 1 et 3. Classiquement, on peut la voir comme l'action totale de ces deux oscillateurs. Comme ils sont couplés et que le système est conservatif, l'énergie passe de l'un à l'autre mais garde une valeur constante. L'oscillateur du mode normal 2 a été figé dans une excitation nulle et on a veillé à enlever de l'hamiltonien quantique l'énergie de l'état de base de cet oscillateur. Avec ces considérations, on posera $J = I_1/2 + I_3/2$ pour la constante du mouvement. Pour que la transformation des coordonnées $(I_1, I_3, \phi_1, \phi_3)$, aux nouvelles coordonnées (J, K, θ, ψ) que l'on souhaite définir soit canonique, il faut que le déterminant de la matrice de transformation soit égal à 1. On pose alors le changement de coordonnées :

$$\begin{pmatrix} J \\ K \\ \theta \\ \psi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_1 \\ I_3 \\ \phi_1 \\ \phi_3 \end{pmatrix} \quad (5.10)$$

La transformation inverse s'écrit :

$$\begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \\ \phi_1 \\ \phi_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J \\ K \\ \theta \\ \psi \end{pmatrix} \quad (5.11)$$

Ce changement de coordonnées fait que l'hamiltonien ne dépend plus que de trois variables de l'espace des phases : (J, K, ψ) . La coordonnée θ n'apparaît plus, ce qui est la traduction du fait que J est une constante du mouvement. Notre hamiltonien à deux degrés de liberté possède donc deux intégrales du mouvement : J et l'énergie (H_{cl}) et de ce fait est intégrable. Pour l'étude de la dynamique de cet hamiltonien nous pouvons fixer une valeur pour l'intégrale J et faire une étude dans l'espace réduit (K, ψ) . C'est dans ce sens que l'on dit que nous avons réduit l'espace des phases. Il existe une littérature abondante sur la réduction de l'espace des phases

par ce qu'on appelle l'application moment. Pour un exposé de cette théorie faisant appel à des notions de théorie des groupes de Lie et de leurs actions sur une variété symplectique je réfère à [9] et à [78]. L'article de revue de Zhilinskiï [79] et l'article de Kellman [80] présentent un exposé plus orienté sur la physique moléculaire.

recherche des orbites périodiques

La caractérisation de la dynamique de l'hamiltonien (5.9) se fera par la recherche d'orbites périodiques . Cette recherche a été réduite à la recherche de points fixes dans l'espace réduit. En effet, dans l'espace réduit (K, ψ) , un point fixe correspond à une orbite périodique dans l'espace entier (J, K, θ, ψ) car la dynamique pour J et θ est régulière :

$$\begin{aligned} J &= cte \\ \theta &= \omega_J t + \epsilon_0. \end{aligned} \tag{5.12}$$

Notre problème est donc de trouver les points fixes de l'hamiltonien classique pour une valeur de la constante du mouvement J donnée.

Notre hamiltonien classique, une fois la transformation canonique (5.10) appliquée, se présente sous la forme :

$$H(J, K, \psi) = \sum_i c'_i J^{n_i} K^{m_i} \cos(p_i \psi). \tag{5.13}$$

Les points fixes de cet hamiltonien, sont les points pour lesquels le champ de vecteur s'annule, c'est-à-dire, les points qui satisfont :

$$\begin{aligned} \dot{K} &= -\frac{\partial H(K, \psi)}{\partial \psi} = 0, \\ \dot{\psi} &= \frac{\partial H(K, \psi)}{\partial K} = 0 \end{aligned} \tag{5.14}$$

Ces dérivées ont la forme :

$$\begin{aligned} \dot{K} &= \sum_i c_i p_i J^{n_i} K^{m_i} \sin(p_i \psi), \\ \dot{\psi} &= \sum_i c_i m_i J^{n_i} K^{m_i-1} \cos(p_i \psi). \end{aligned} \tag{5.15}$$

Pour trouver les solutions du système d'équations 5.14 nous utilisons une résolution numérique.

5.2.3 Dépendance isotopique de la transition de modes normaux à modes locaux : exemple de $H_2O \rightarrow D_2O \rightarrow T_2O$.

Nous avons considéré trois molécules pour notre étude afin d'observer la transition de modes normaux à modes locaux dans la progression isotopique : $H_2O \rightarrow D_2O \rightarrow T_2O$. Pour chaque molécule nous avons dérivé l'hamiltonien classique et réduit l'espace des phases comme décrit précédemment.

En s'appuyant sur des résultats de la théorie des groupes et des algèbres de Lie, Kellman a montré que l'espace des phases réduit possède la topologie de la sphère S^2 [81]. Il a alors introduit ce qu'il appelle les sphères de polyade [62] et montré comment les trajectoires classiques s'organisent sur ces sphères. Le modèle d'hamiltonien qu'il utilisait était alors un hamiltonien effectif empirique écrit en modes locaux. Dans ce modèle, la résonance 1:1 est permise car les deux modes de vibrations locales sont de même symétrie. Nous suivons ici son idée en changeant néanmoins les définitions. Au lieu d'utiliser des sphères de polyade, nous allons travailler avec les surfaces des hamiltoniens effectifs suivant l'idée de Harter et Patterson [82, 83], Zhilinskii, Sadovshii, Kozin et al. [84, 85]. Ces différents auteurs ont développé cette visualisation de la structure de l'espace des phases réduit pour d'autres systèmes. La définition de la sphère de polyade de Kellman est liée à celle des générateurs des algèbres $u(2)$ et $su(2)$ des groupes de symétrie $U(2)$ et $SU(2)$. Ces générateurs sont reliés aux variables de notre espace des phases. Un des générateurs de $u(2)$ correspond à la variable J que l'on a introduite qui est équivalente au nombre de polyade P . La relation qui lie P et J est donnée par :

$$\begin{aligned} (\hat{N}_1 + \frac{1}{2}) + (\hat{N}_2 + \frac{1}{2}) &= P + 1 \\ (\hat{N}_1 + \frac{1}{2}) + (\hat{N}_2 + \frac{1}{2}) &\longrightarrow I_1 + I_2 = 2J \\ \frac{P + 1}{2} &\longrightarrow J \end{aligned} \tag{5.16}$$

La variable K correspond quant à elle, à un des trois générateurs de $su(2)$. Pour une polyade donnée, Kellman fixe le rayon de la sphère de polyade égal à l'action J . Il paramétrise, sur cette sphère, une trajectoire par les coordonnées K et ψ . L'angle ψ est pris comme angle azimutal sur la sphère et l'angle $\arccos(K/J)$, comme angle polaire. Pour notre part, nous reprenons ces définitions en changeant la définition

du rayon de la sphère. Nous prendrons pour rayon, non plus l'action J mais l'énergie du point $a : (J_a, K_a, \psi_a)$ considéré. Ce changement suit le point de vue de Harter et Patterson, Zhilinskiï, Sadovskii et Kozin. Dans ces conditions, il ne s'agit plus de sphère de polyade. A la place, nous adopterons le terme de surface hamiltonienne de polyade. Plus précisément, c'est la surface de l'hamiltonien effectif dans l'espace des phases réduit. Cette représentation aura l'avantage de faire ressortir le caractère local ou normal d'une trajectoire sur la sphère de polyade et dans un certain sens comportera plus d'information que la sphère de polyade de Kellman.

Dans le schéma de résonance des TC et pour l'unique résonance de Darling-Dennison, une polyade P regroupe un ensemble de $P + 1$ états vibrationnels. La répartition énergétique de ces niveaux montre une tendance à regrouper les niveaux de plus basse énergie d'une polyade donnée en doublets dégénérés. Xiao et Kellman [62] ont montré comment cette organisation des niveaux d'énergie à l'intérieur d'une polyade peut être comprise en terme semi-classique. Dans notre représentation en modes normaux, pour une polyade P donnée, deux points fixes viennent se loger aux deux pôles de la surface hamiltonienne de polyade. Ces deux points fixes sont notés type 1 et type 2 sur les figures 5.6 et 5.7. A partir d'une certaine énergie, qui varie selon les molécules considérées, on a apparition d'un nouveau type de points fixes (type 3 sur les figures). Les points fixes de type 1 correspondent à des trajectoires périodiques dans l'espace entier qui sont des oscillations correspondant aux vibrations normales d'élongation antisymétriques. Le type 2, désigne des trajectoires périodiques qui oscillent suivant les modes normaux d'élongation symétriques. L'apparition des points fixes de type 3 correspond à une bifurcation de brisure de symétrie qui donne naissance à de nouvelles orbites périodiques qui sont des oscillations qui se localisent dans les liaisons de valence de la molécule.

La surface hamiltonienne de polyade de H_2O pour la polyade 5 est représentée sur la figure 5.3. Les points fixes des trois types et les trajectoires classiques sur cette surface, s'organisent de la façon suivante. En premier lieu, l'utilisation de surfaces hamiltoniennes au lieu de sphères de polyade de Kellman fait apparaître des "pincements" dans la surface hamiltonienne de polyade. Pour faire apparaître plus nettement ces pincements, nous avons déplacé globalement la valeur de l'énergie pour

l'ensemble des points de la surface hamiltonienne de polyade, de sorte que les points de plus basse énergie soient proches de zéro. Le pôle sud de la surface correspond au point fixe de type 1. Pour ce point, l'angle polaire vaut 180° et donc la valeur de la variable K est égale à la valeur de la constante du mouvement J agrémentée du signe moins. L'angle azimutal n'est quant à lui, pas défini. Ce point fixe correspond à un mouvement de vibration selon le mode normal d'élongation antisymétrique et le couplage entre les deux modes, représenté par l'angle ψ est nul. De même, le pôle nord de la surface correspond au point fixe de type 2. L'angle polaire est nul et K est égale à J . C'est un mouvement de vibration pur selon le mode normal d'élongation symétrique sans couplage avec l'autre mode. Les trajectoires sur cette surface, sont les intersections entre les sphères de rayon E et la surface hamiltonienne de polyade. Les trajectoires de plus hautes énergies pour une surface hamiltonienne de polyade donnée partent du point fixe de type 1 (pôle sud) et remontent sur la surface. En suivant ces trajectoires d'énergies décroissante, la valeur de l'angle polaire diminue en partant de 180° et l'angle ψ est autorisé à varier de 0 à 2π . Les premières trajectoires gardent un caractère prononcé dans le mode antisymétrique, mais le couplage entre les deux modes autorise le passage de l'énergie d'un mode à l'autre. A mesure que l'énergie diminue, les trajectoires franchissent une ligne qui sépare deux zones distinctes de la surface hamiltonienne. Cette ligne porte le nom de séparatrice. Passé cette séparatrice, les trajectoires se retrouvent piégées dans les pincements de la surface. Pour ces trajectoires piégées, l'angle ψ oscille au voisinage de 0 ou π et l'angle polaire est confiné au voisinage de $\pi/2$ interdisant alors le passage de l'énergie d'un mode à l'autre. On a alors deux modes d'oscillations, chacun sur une liaison de valence de la molécule. Au fond de chaque pincement on trouve les deux points fixes de type 3 qui correspondent chacun à des vibrations dans les liaisons de valence de la molécule. Les trajectoires que l'on a représentées sur la figure 5.3 sont celles dont l'énergie correspond à l'énergie des niveaux quantiques de la polyade.

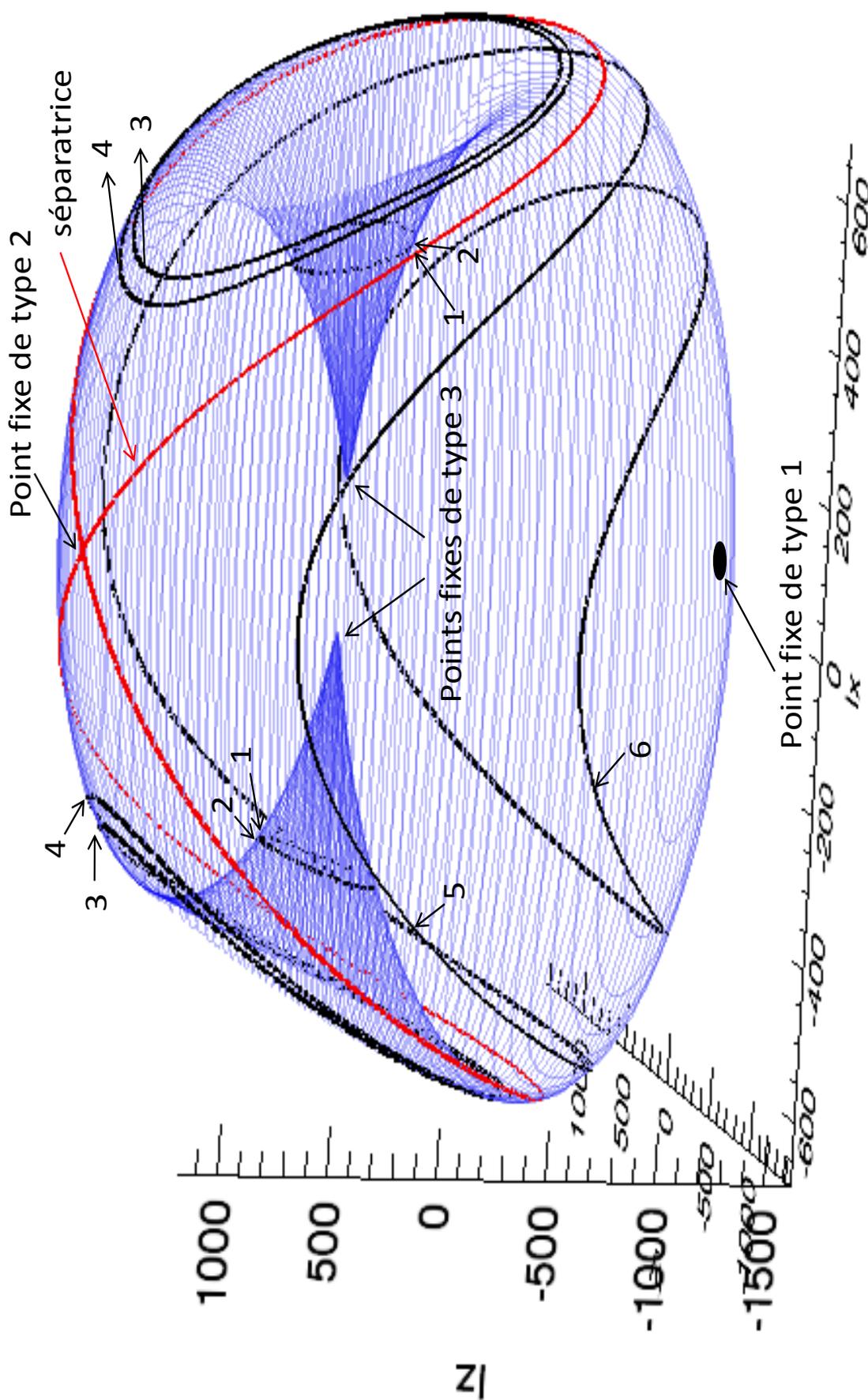


FIGURE 5.3 – Surface hamiltonienne de polyade de H_2O pour la polyade 5.

Lorsque l'on passe aux isotopologues plus lourds, on observe que l'arrivée des pincements de la surface hamiltonienne de polyade se fait de plus en plus tard avec le nombre de polyade. A polyade égale, la profondeur des pincements est plus importante pour les isotopologues légers. La figure 5.5 montre les surfaces hamiltoniennes de polyade pour $P = 5$ de D_2O et T_2O . La profondeur des pincements donne une idée du degré de localité de la molécule pour une polyade donnée. On peut avoir une idée plus précise de la différence de localité entre deux molécules, en superposant leurs surfaces hamiltoniennes de polyade pour une même polyade. Cette comparaison est faite sur la figure 5.4 où on peut voir des pincements beaucoup plus profonds pour H_2O que pour D_2O témoignant d'un plus grand degré de localité.

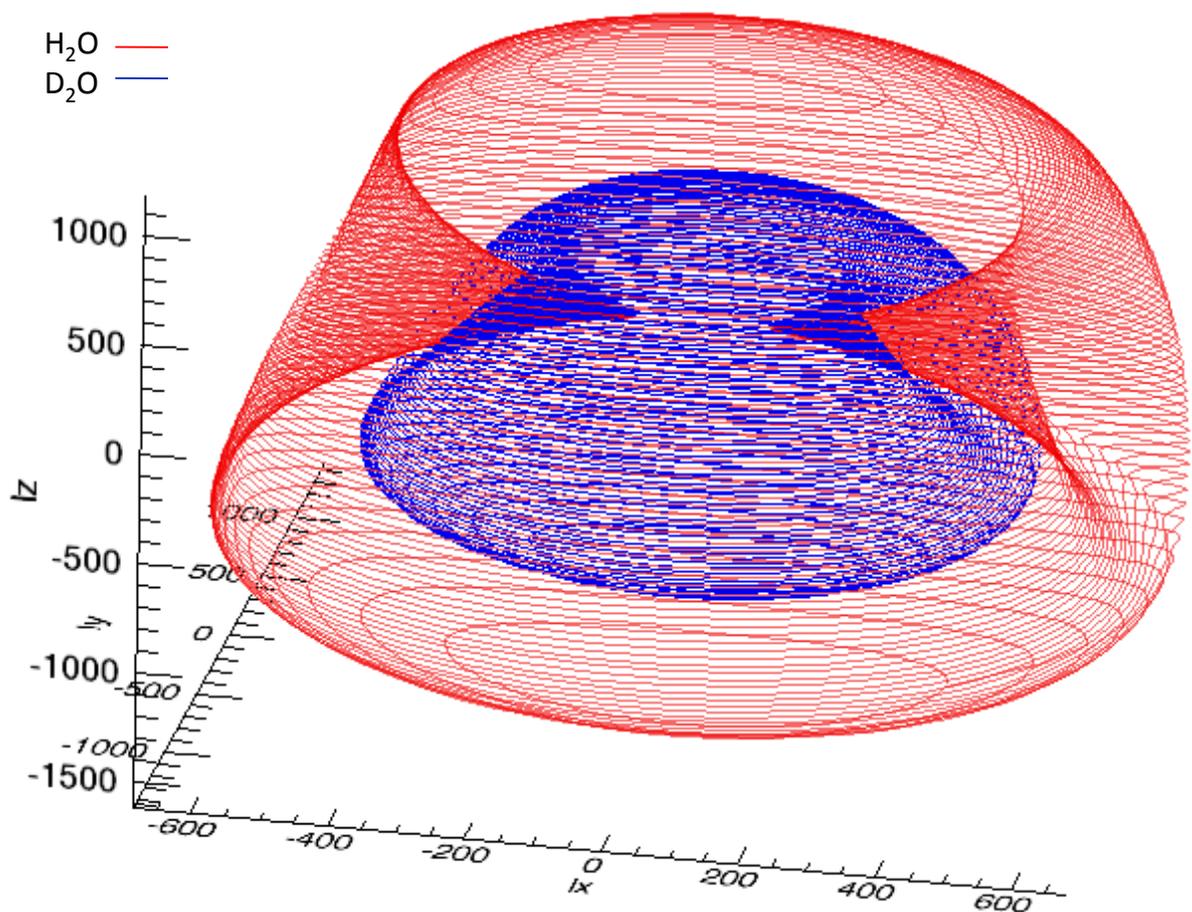
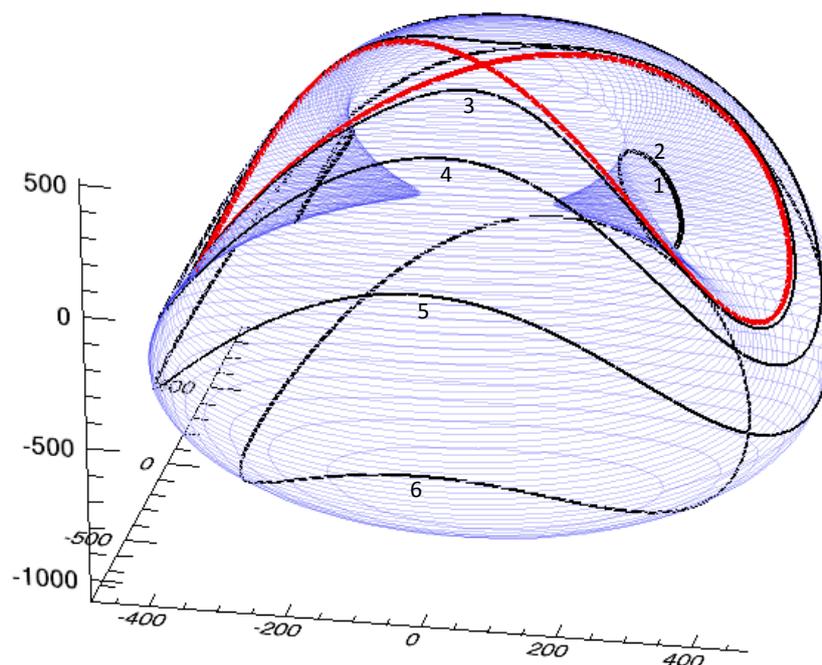
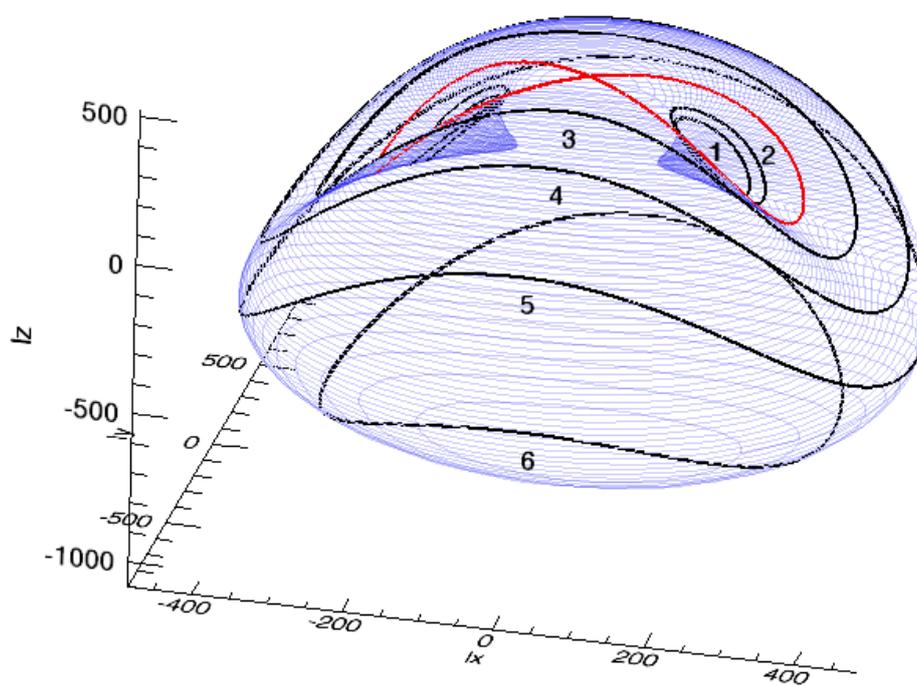


FIGURE 5.4 – Superposition des surfaces hamiltoniennes de polyade pour les polyades 5 de H_2O et D_2O .



(a)



(b)

FIGURE 5.5 – Surfaces hamiltoniennes de polyade pour la polyade 5 : a) D_2O ; b) T_2O .

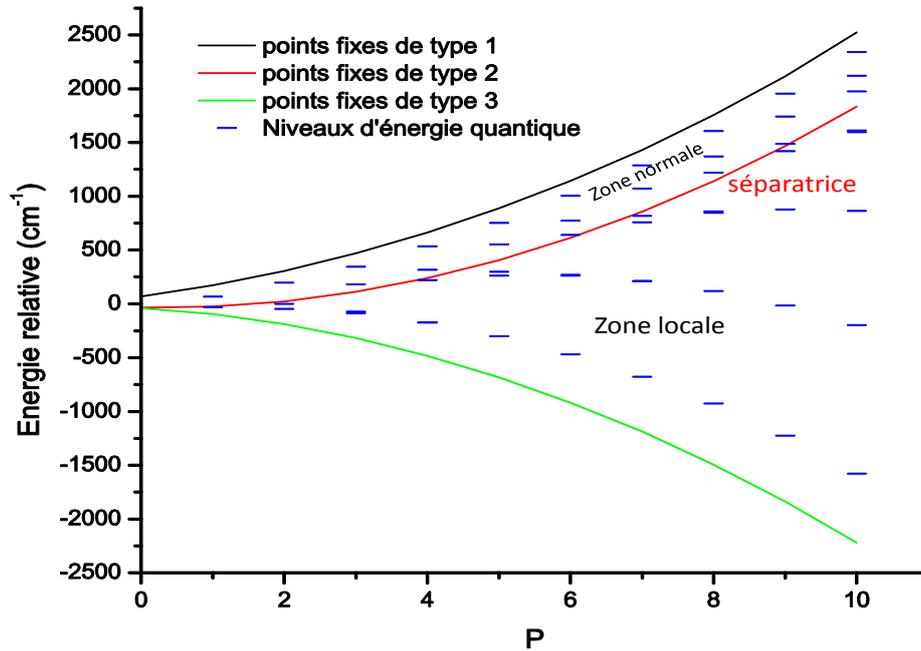
Pour voir comment les différents points fixes pour chaque polyade délimitent la surface hamiltonienne et scindent les niveaux quantiques d'une polyade en deux catégories, nous avons représenté sur les figures 5.6 et 5.7 l'énergie des points fixes des trois types en fonction du nombre de polyade P pour les trois molécules. Nous avons aussi fait figurer les énergies des niveaux quantiques pour chaque polyade. Toutes les énergies sont tracées relativement à la partie de l'hamiltonien classique ne dépendant que de J pour un P donné. Pour la molécule d'eau principale H_2O on constate que les points fixes de type 3 qui correspondent aux orbites périodiques locales, apparaissent avant la première polyade. Les points fixes de type 2 se comportent alors comme une ligne séparatrice qui divise les niveaux quantiques en deux parties : une partie au-dessus de cette ligne où les états quantiques présentent un caractère normal et une partie au-dessous où les états quantiques présentent un caractère local. Les points fixes de types 1 et 3 enserrent tous les niveaux de la polyade. Les diagrammes du type de la figure 5.6 sont très pratiques. Ils présentent à la fois, une information sur la dynamique classique et sur les états stationnaires quantiques. Ils ont été largement utilisés dans la littérature, notamment par Child et par Kozin et collaborateurs. Notre objectif est de montrer l'effet isotopique sur ce type de diagramme.

Lorsque l'on augmente la masse des atomes d'hydrogène pour passer à des atomes de deutérium, on observe globalement la même structure pour les points fixes et les niveaux quantiques. Cependant, la bifurcation qui donne naissance aux points fixes de type 3 ne se manifeste que plus tard en énergie. Pour le cas de D_2O les points fixes de type 2 n'apparaissent qu'à $P = 1$ alors que pour T_2O ceux-ci se manifestent à $P = 2$. L'effet de l'augmentation de la masse est de retarder la bifurcation. En outre, on voit que pour les isotopologues lourds, les doublets locaux en bas de la séparatrice s'organisent plus tard en nombre de polyade.

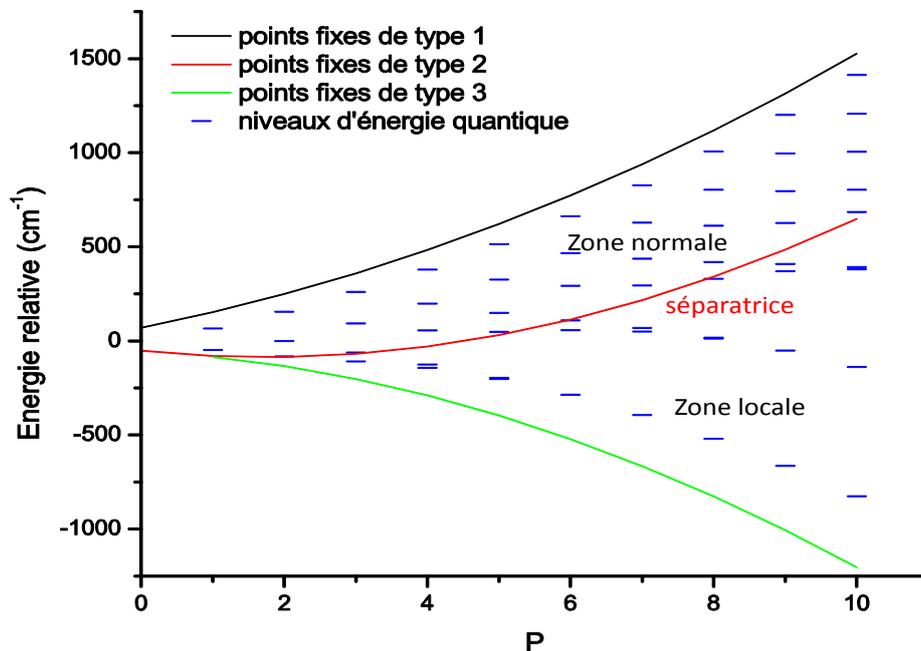
Les points fixes dans l'espace des phases réduit correspondent à des orbites périodiques dans l'espace entier. On peut dire alors, que les orbites périodiques forment des frontières contenant les niveaux quantiques des diverses polyades. Les orbites périodiques d'élongation symétrique qui deviennent instables après la bifurcation se comportent alors comme une séparatrice entre les régimes normaux et locaux.

En général, pour un état quantique au milieu d'une polyade, il correspond un tore invariant [9] dans l'espace des phases classique car plusieurs fréquences peuvent être excitées simultanément. Les séries d'états quantiques les plus proches des frontières dessinées par les points fixes, correspondent aux séries pures de vibration dans la direction de l'orbite périodique. Ces orbites périodiques forment en quelque sorte un "squelette" de l'espace des phases.

Dans les chapitres suivants, nous étudierons la dépendance isotopique de ces orbites périodiques et des états quantiques correspondant.



(a)



(b)

FIGURE 5.6 – Points fixes et niveaux quantiques en fonction du nombre de polyade P : a) H_2O ; b) D_2O .

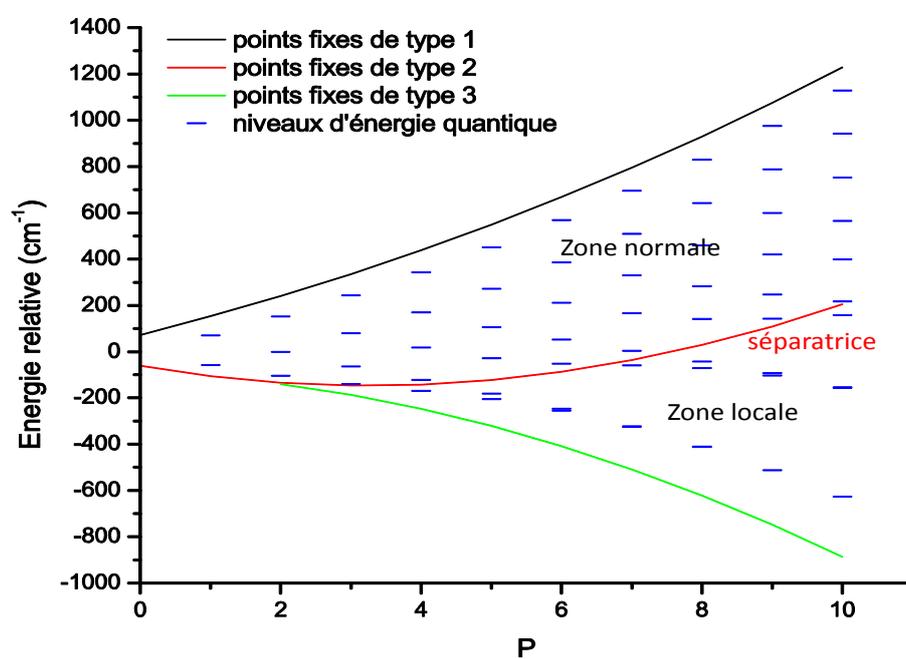


FIGURE 5.7 – Points fixes et niveaux quantiques en fonction du nombre de polyade P pour T_2O .

Chapitre 6

Effet de substitutions isotopiques pour les hamiltoniens effectifs des TC à deux résonances : résonances de Darling-Dennison et de Fermi

Ce chapitre porte sur l'étude des hamiltoniens effectifs des TC présentant deux résonances : une résonance de Darling-Dennison comme dans le chapitre précédent et une résonance 1:2 dite de Fermi. Cette résonance de Fermi se manifeste entre deux modes de vibrations de même symétrie lorsque la fréquence d'un des modes est approximativement la moitié de l'autre. C'est notamment le cas pour la molécule SO_2 et la molécule d'eau dont il sera question, qui présentent toutes deux une résonance de Fermi entre le mode de pliage et le mode d'élongation symétrique.

La résonance de Fermi a fait l'objet de nombreux travaux. Joyeux [86] a étudié cette résonance de façon semi-classique sur le cas de la molécule linéaire CS_2 . Il a également étudié la dynamique classique des résonances 1:1, 1:2 et 1:3 [87]. Lu et Kellman [88] ont quant à eux étudié des hamiltoniens effectifs à deux résonances. Dans leur étude, ils ont considéré un hamiltonien effectif empirique comportant un certain nombre de paramètres. En ajustant ces paramètres pour différentes molécules, ils ont fait une étude de la dynamique classique de six molécules : H_2O , D_2O , NO_2 , ClO_2 , O_3 et H_2S . Pour notre part, les hamiltoniens que nous utilise-

rons ne sont pas empiriques. Ils sont toujours issus de la fonction potentielle par l'intermédiaire de la méthode des TC.

L'objectif de ce chapitre est double. D'une part, il permettra d'étendre les techniques du chapitre précédent à des hamiltoniens effectifs à deux résonances (ce qui permet une étude plus complète et souvent plus réaliste). D'autre part, il permettra de valider l'approche effective en comparant les résultats à ceux obtenus par un calcul "global" sur une surface potentielle.

Le but principal est de comparer les conclusions sur la dynamique vibrationnelle déduite à partir de modèles effectifs, c'est-à-dire, dans l'espace des phases réduit, avec celles obtenues par l'exploration de l'espace des phases complet à six dimensions. Pour ces deux approches, nous utiliserons la même surface potentielle. Cette comparaison portera sur la molécule SO_2 et les isotopologues de l'eau.

En ce sens, ce chapitre joue le rôle de "passerelle" entre la partie II (consacrée aux modèles effectifs avec la méthode des TC comme point de départ) et la partie III de ce travail de thèse qui traite des orbites périodiques sans faire appel aux méthodes perturbatives.

6.1 Transformations de contact pour les résonances

2:1:2

Dans un premier temps, nous avons appliqué les TC sur l'hamiltonien vibrationnel de la molécule SO_2 en utilisant le code MOL_CT. La technique de calcul est la même que celle décrite dans le premier chapitre de cette partie. La fonction potentielle utilisée est celle obtenue par Martin [89] par le calcul *ab initio*, puis modélisée par Zuniga et al. [90] par un développement de type Morse-cosinus et en réajustant légèrement la position d'équilibre et quelques paramètres. Nous avons alors exprimé cette surface d'énergie potentielle en coordonnées normales puis développé l'opérateur d'énergie cinétique exact et la fonction potentielle dans ces nouvelles coordonnées. L'hamiltonien obtenu a alors été transformé en opérateurs a et a^\dagger .

Dans le cas de conditions sur les fréquences harmoniques : $\omega_1 \sim 2\omega_2 \sim \omega_3$,

l'application des TC fait apparaitre plusieurs termes de résonance dans l'hamiltonien effectif, comme par exemple :

$$\begin{aligned} h^F &= \frac{1}{2}(a_1^\dagger a_2 a_2 + a_2^\dagger a_2^\dagger a_1) \\ h^{DD} &= \frac{1}{2}(a_1^\dagger a_1^\dagger a_3 a_3 + a_3^\dagger a_3^\dagger a_1 a_1) \\ h^{F,DD} &= \frac{1}{2}(a_1^\dagger a_2^\dagger a_2^\dagger a_3 a_3 + a_3^\dagger a_3^\dagger a_1 a_2 a_2) \end{aligned} \quad (6.1)$$

Dans ce cas le numéro de polyade est défini par :

$$P = 2v_1 + v_2 + 2v_3. \quad (6.2)$$

Les polyades de niveaux en interaction par les résonances sont beaucoup plus larges que dans le chapitre précédent. Après l'état de base isolé, viennent trois états couplés que l'on nomme la première triade. Après cette triade, vient une seconde triade, puis la première hexade et ainsi de suite.

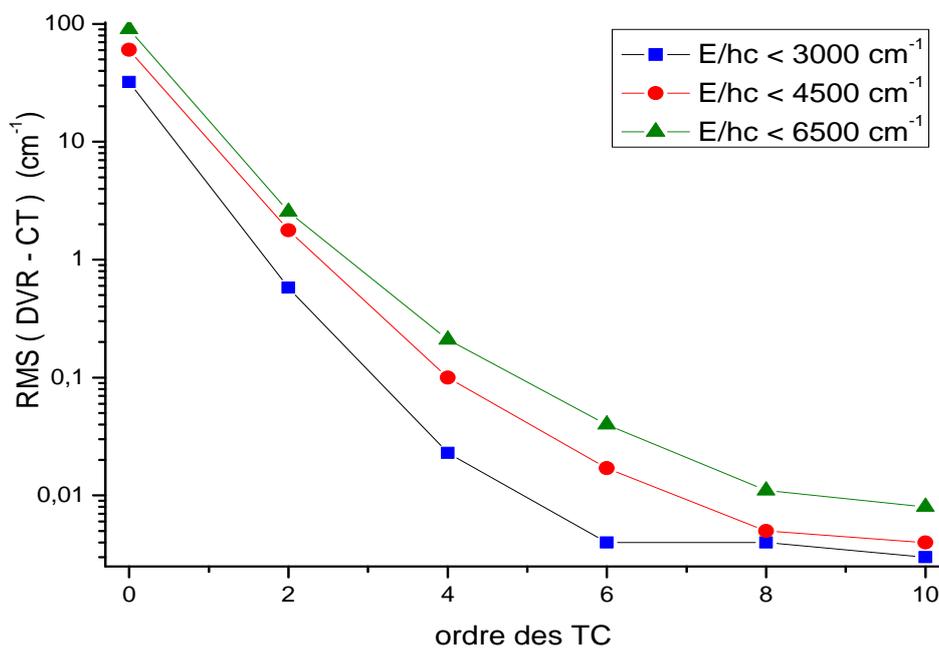


FIGURE 6.1 – Convergence des énergies vibrationnelles de SO_2 obtenus par TC vers les résultats DVR.

Les résultats pour les énergies quantiques sont en très bon accord avec les calculs non perturbatifs DVR, réputés numériquement exacts. La figure 6.1 montre

la convergence des résultats obtenus par TC vers ceux donnés par le calcul DVR en fonction de l'ordre de TC. Pour tous les niveaux vibrationnels jusqu'à 6000 cm^{-1} donnés dans la table de l'article de Zuniga et al. [90], les calculs par TC ont convergé à mieux que 0.01 cm^{-1} .

Les tables 6.1 et 6.2 montrent la comparaison pour la série $(v_1, 0, 0)$ qui est la plus intéressante dans le cadre de notre étude à cause de la bifurcation de modes normaux à modes locaux. Les niveaux expérimentaux sont connus jusqu'à $v_1^{max} = 17$ grâce aux observations de Yamanouchi et al. [91]. Pour cette série l'erreur moyenne de la méthode des TC correspond à un RMS (DVR-TC) de 0.08 cm^{-1} jusqu'à 18500 cm^{-1} . Les énergies correspondantes calculées par DVR et TC avec la même surface potentielle sont données dans la table 6.1.

La table 6.2 présente la comparaison du calcul par TC avec les énergies expérimentales et les calculs empiriques de Sako et al. [92]. Pour les nombres quantiques $v_1 > 4$, les niveaux sont obtenus à partir de spectres vibroniques à basse résolution avec une incertitude expérimentale de l'ordre de 3 à 5 cm^{-1} . Sako et al. [92] ont ajusté les données de Yamanouchi avec un modèle effectif algébrique contenant 15 paramètres empiriques afin d'obtenir une attribution des transitions. Le calcul par TC donne un hamiltonien effectif qui redonne pratiquement la même précision que ce modèle empirique et permet d'attribuer les bandes observées à partir de la surface potentielle. Pour plusieurs bandes, l'attribution résultante diffère de celle du modèle de Sako et al..

Le même type de calcul avec MOL-CT en résonance 2:1:2 a été fait pour H_2O , D_2O et T_2O . Les hamiltoniens obtenus sont utilisés dans la section suivante pour une analyse semi-classique. Les résultats obtenus avec ces hamiltoniens seront comparés à ceux obtenus en travaillant avec l'hamiltonien global.

Contrairement aux études précédentes de Lu et Kellman [88] sur l'eau et de Sako et al. [92] sur SO_2 , nous n'avons aucun paramètre ajustable dans nos hamiltoniens effectifs. Il faut souligner qu'un ajustement par moindres carrés de termes de résonance à partir des énergies observées est un procédé mal défini mathématiquement. Les différents paramètres ajustables peuvent être corrélés et conduire à une multitude de solutions ambiguës. Ce constat est bien établi dans la théorie de réduction des

6.1 Transformations de contact pour les résonances 2:1:2

(v_1, v_2, v_3)	DVR (cm^{-1})	DVR-TC	TC (cm^{-1}) ord 10	$ c_1 ^2$	(v_1, v_2, v_3)	$ c_2 ^2$	(v_1, v_2, v_3)
1 0 0	1151.69	0.00	1151.69	0.998	1 0 0	0.002	0 2 0
2 0 0	2295.81	0.00	2295.81	0.996	2 0 0	0.003	1 2 0
3 0 0	3432.36	0.00	3432.36	0.994	3 0 0	0.005	2 2 0
4 0 0	4561.32	0.00	4561.32	0.991	4 0 0	0.006	3 2 0
5 0 0	5682.69	0.00	5682.69	0.987	5 0 0	0.008	4 2 0
6 0 0	6796.45	0.00	6796.45	0.982	6 0 0	0.009	5 2 0
7 0 0	7902.60	0.00	7902.59	0.977	7 0 0	0.012	5 0 2
8 0 0	9001.10	0.00	9001.10	0.970	8 0 0	0.017	6 0 2
9 0 0	10091.93	0.00	10091.92	0.962	9 0 0	0.024	7 0 2
10 0 0	11175.04	0.01	11175.03	0.951	10 0 0	0.032	8 0 2
11 0 0	12250.38	0.02	12250.36	0.939	11 0 0	0.042	9 0 2
12 0 0	13317.86	0.03	13317.83	0.923	12 0 0	0.056	10 0 2
13 0 0	14377.38	0.05	14377.33	0.902	13 0 0	0.072	11 0 2
14 0 0	15428.79	0.12	15428.67	0.876	14 0 0	0.093	12 0 2
15 0 0	16471.79	0.19	16471.60	0.840	15 0 0	0.120	13 0 2
16 0 0	17506.04	0.35	17505.69	0.792	16 0 0	0.154	14 0 2
17 0 0	18530.91	0.64	18530.27	0.724	17 0 0	0.197	15 0 2

TABLE 6.1 – Calculs DVR et TC pour les états vibrationnels d'élongation symétrique de SO_2 à partir de la surface optimisée de Martin-Zuniga.

(v_1, v_2, v_3)	obs (cm^{-1})	Δ_{obs}	H^{eff} Fit Sako (cm^{-1})	obs-Fit Sako	TC ord10 (cm^{-1})	obs-TC
1 0 0	1151.71	± 0.01	1152.39	-0.68	1151.69	0.02
2 0 0	2295.81	± 0.01	2296.95	-1.14	2295.81	0.00
3 0 0	3431.19	± 0.01	3433.71	-2.52	3432.36	-1.17
4 0 0	4560.10	± 1.00	4562.69	-2.59	4561.32	-1.22
5 0 0	5680.40	± 3.77	5683.91	-3.51	5682.69	-2.29
6 0 0	6797.60	± 4.47	6797.39	0.21	6796.45	1.15
7 0 0	7902.07	± 4.33	7903.13	-1.06	7902.59	-0.52
8 0 0	9000.23	± 4.43	9001.15	-0.92	9001.10	-0.86
9 0 0	10091.26	± 4.10	10091.45	-0.19	10091.92	-0.66
10 0 0	11172.73	± 3.88	11174.02	-1.29	11175.03	-2.30
11 0 0	12247.07	± 3.88	12248.85	-1.78	12250.36	-3.29
12 0 0	13313.20	± 3.28	13315.90	-2.70	13317.83	-4.63
13 0 0	14373.40	± 3.35	14375.11	-1.71	14377.33	-3.93
14 0 0	15428.40	± 5.00	15426.39	2.01	15428.67	-0.27
15 0 0	16472.40	± 3.71	16471.21	1.19	16471.60	0.80
16 0 0	17500.40	± 4.06	17504.53	-4.13	17505.69	-5.29
17 0 0	18537.40	± 5.00	18530.78	6.62	18530.27	7.13

TABLE 6.2 – Etats vibrationnels d'élongation symétrique de SO_2 calculés et observés. Les états observés sont issus de [91]. Δ_{obs} est calculé par l'éq. (18) de [92].

hamiltoniens effectifs [38]. Ceci pourrait compromettre les conclusions sur les effets engendrés par les couplages dans l'approche purement empirique. Dans le calcul par TC, tous les termes de l'hamiltonien effectif, y compris les termes de résonance, sont déduits de la fonction potentielle de façon systématique. L'algèbre des commutateurs vibrationnels est complète : à un ordre donné toutes les contributions sont prises en compte.

6.2 Etude semi-classique

6.2.1 Hamiltonien classique

Comme dans le chapitre précédent, notre premier travail est d'obtenir un hamiltonien classique à partir de l'hamiltonien effectif quantique. Cet hamiltonien effectif se présente toujours sous la forme (5.2) avec des conditions sur les puissances des opérateurs de création et d'annihilation qui incluent la résonance de Fermi. Cette fois le mode de pliage est couplé au mode d'élongation symétrique. On ne peut donc plus le considérer isolément et on doit travailler avec l'hamiltonien à trois degrés de liberté (5.2). L'hamiltonien effectif est diagonal par bloc. Cela veut dire qu'il se décompose sur des sous-espaces de dimensions finies. Ces sous-espaces correspondent à des polyades et on peut montrer que le nombre de polyade $P = \hat{n}_1 + \hat{n}_2/2 + \hat{n}_3$ est un bon nombre quantique et qu'il commute avec l'hamiltonien. Pour l'hamiltonien classique, le symbole classique de cet opérateur P représentera une quantité conservée. Cet hamiltonien classique sera donc à trois degrés de liberté et comportera deux constantes du mouvement. Il ne sera donc pas intégrable.

Pour dériver un hamiltonien classique, nous allons changer quelque peu de méthode. En premier lieu, plutôt que de travailler en coordonnées d'action et d'angle, comme dans le cas de la résonance de Darling-Dennison, nous travaillerons directement en coordonnées $q_i, p_i, i = 1, \dots, 3$. La raison de ce changement, tient dans la méthode que nous emploierons pour rechercher les orbites périodiques. En second lieu, nous ne pouvons plus appliquer les relations de correspondance (5.4) et à la place, nous utiliserons une correspondance basée sur l'analyse microlocale et les opérateurs pseudo-différentiels.

La procédure pour dériver un symbole classique d'un opérateur quantique est décrite dans le livre de Roland Omnes [75]. Pour décrire ce passage du quantique au classique, il utilise la théorie des opérateurs pseudo-différentiels et de l'analyse microlocale [93]. Il montre notamment, comment obtenir le symbole classique d'un produit d'opérateurs quantiques. En effet, si ces opérateurs ne commutent pas, on ne peut pas faire correspondre, au produit des opérateurs, simplement le produit des symboles classiques des deux opérateurs. En faisant cela on commet une erreur car on néglige le commutateur entre les deux opérateurs. Omnes propose alors une relation pour obtenir un symbole classique d'un produit d'opérateur qui va être à la base de notre procédure de dérivation de notre hamiltonien classique. On considère deux opérateurs A, B et leur produit $C = AB$. On cherche alors le symbole classique correspondant à l'opérateur C . On appelle $a(q, p)$, $b(q, p)$ et $c(q, p)$ les symboles classiques des opérateurs A , B et C respectivement en les faisant dépendre en toute généralité des coordonnées de l'espace des phases (q, p) . Omnes propose alors la formule suivante pour le symbole $c(q, p)$:

$$c(q, p) = a(q, p)e^{-i(\{ \} / 2)}b(q, p), \quad (6.3)$$

où $\{ \}$ désigne le crochet de Poisson pris entre $a(q, p)$ et $b(q, p)$. Lorsque l'on écrit l'exponentielle sous forme d'une série, on obtient un développement semi-classique pour le symbole $c(q, p)$:

$$c(q, p) = ab - \frac{i}{2}\{a, b\} - \frac{1}{2^2 2!}a\{ \}^2 b + \dots + \frac{(-i/2)^{N-1}}{(N-1)!}a\{ \}^{N-1}b + r_N. \quad (6.4)$$

Dans cette formule, r_N est un reste que l'on peut borner supérieurement et la notation $a\{ \}^n b$ désigne le crochet de Poisson pris à la puissance $n^{\text{ième}}$ entre les fonctions a et b . Par exemple, pour $f\{ \}^2 g$ on a :

$$f\{ \}^2 g = \frac{\partial^2 f}{\partial p^2} \frac{\partial^2 g}{\partial q^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial q^2} \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} - 2 \frac{\partial^2 f}{\partial p \partial q} \frac{\partial^2 g}{\partial q \partial p}. \quad (6.5)$$

Si on applique ceci au produit des opérateurs de création et d'annihilation : $a^\dagger a$, le développement (6.4) s'arrête au deuxième terme car les dérivées secondes des opérateurs a^\dagger et a sont nulles aux ordres supérieurs à 1. On trouve alors pour

symbole classique du produit $a^\dagger a$:

$$\begin{aligned} (a^\dagger a)_{cl} &= (a^\dagger)_{cl}(a)_{cl} - \frac{i}{2}\{(a^\dagger)_{cl}, (a)_{cl}\} \\ &= \frac{1}{2}(q - ip)(q + ip) - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}(q^2 + p^2 - 1). \end{aligned} \quad (6.6)$$

On retrouve notre correspondance du chapitre précédent avec la variable d'action I :

$$(a^\dagger a)_{cl} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}(q^2 + p^2) = I. \quad (6.7)$$

On peut montrer que l'opérateur différentiel crochet de Poisson et ses différentes puissances possèdent la propriété suivante :

$$\{fg, h\} = f\{g, h\} + g\{f, h\}. \quad (6.8)$$

Avec cette propriété, et le fait que le crochet de Poisson d'une fonction avec elle-même est toujours nul, on peut montrer que le symbole classique d'un opérateur de création ou d'annihilation pris à la puissance $n^{\text{ième}}$, se résume à la $n^{\text{ième}}$ puissance du symbole classique de l'opérateur de création ou d'annihilation.

$$\begin{aligned} (a^{\dagger n})_{cl} &= (a^\dagger)_{cl}^n \\ (a^n)_{cl} &= (a)_{cl}^n \end{aligned} \quad (6.9)$$

Les opérateurs de création et d'annihilation pour chaque mode agissent sur des fonctions différentes et commutent entre eux. En conséquence, le symbole classique d'un produit d'opérateurs de la forme : $(a_1^{\dagger n_1} a_1^{m_1} a_2^{\dagger n_2} a_1^{m_2})_{cl}$ sera égal au produit des symboles classiques des opérateurs pour chaque mode :

$$(a_1^{\dagger n_1} a_1^{m_1} a_2^{\dagger n_2} a_1^{m_2})_{cl} = (a_1^{\dagger n_1} a_1^{m_1})_{cl} (a_2^{\dagger n_2} a_1^{m_2})_{cl}. \quad (6.10)$$

Pour dériver l'hamiltonien classique de l'expression (5.2), il nous reste à trouver l'expression du symbole classique d'un produit d'opérateurs de la forme : $a^{\dagger n} a^m$. On peut remarquer qu'en appliquant successivement la propriété (6.8) sur des termes de la forme $(a^{\dagger n})_{cl} \{ \}^i (a^m)_{cl}$, on peut se réduire à des termes ne faisant intervenir que les symboles classiques à la puissance 1 : $(a^\dagger)_{cl} \{ \}^i (a)_{cl}$. Etant donné que les dérivées d'ordre supérieur à 1 des symboles classiques de a^\dagger et a sont nulles, tous ces termes disparaissent de l'expression (6.4). Seuls subsistent les deux premiers

termes. D'autre part, en utilisant (6.9), on peut expliciter les symboles classiques des puissances des opérateurs :

$$\begin{aligned} (a^{\dagger n})_{cl} &= \frac{1}{2^{n/2}}(q - ip)^n = \frac{1}{2^{n/2}} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} q^{n-k} (-ip)^k \\ (a^m)_{cl} &= \frac{1}{2^{m/2}}(q + ip)^m = \frac{1}{2^{m/2}} \sum_{k=0}^m \binom{m}{k} q^{m-k} (ip)^k. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Il est alors facile d'obtenir le symbole classique du produit $a^{\dagger n} a^m$ à partir de ces expressions.

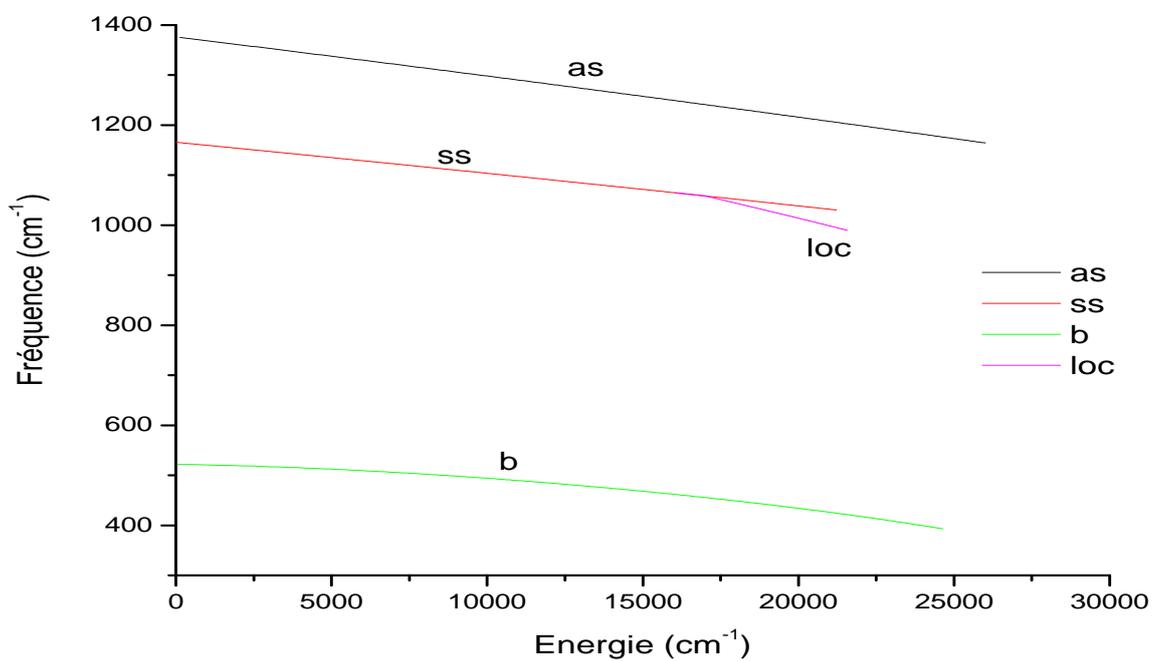
Pour obtenir le symbole classique de l'hamiltonien nous avons mis en oeuvre tout ce qui vient d'être montré dans un code de calcul écrit avec le logiciel de calcul formel MAPLE. Ce logiciel est très bien adapté pour ce genre de problème. Grâce à lui nous avons réussi à générer le symbole classique d'un hamiltonien effectif comportant pas moins de 140 termes de la forme : $(a_1^{\dagger n_1} a_1^{m_1} a_2^{\dagger n_2} a_2^{m_2} a_3^{\dagger n_3} a_3^{m_3} + hc)$, sous la forme d'un polynôme dans les variables $(q_1, q_2, q_3, p_1, p_2, p_3)$.

6.2.2 Orbites périodiques de SO_2

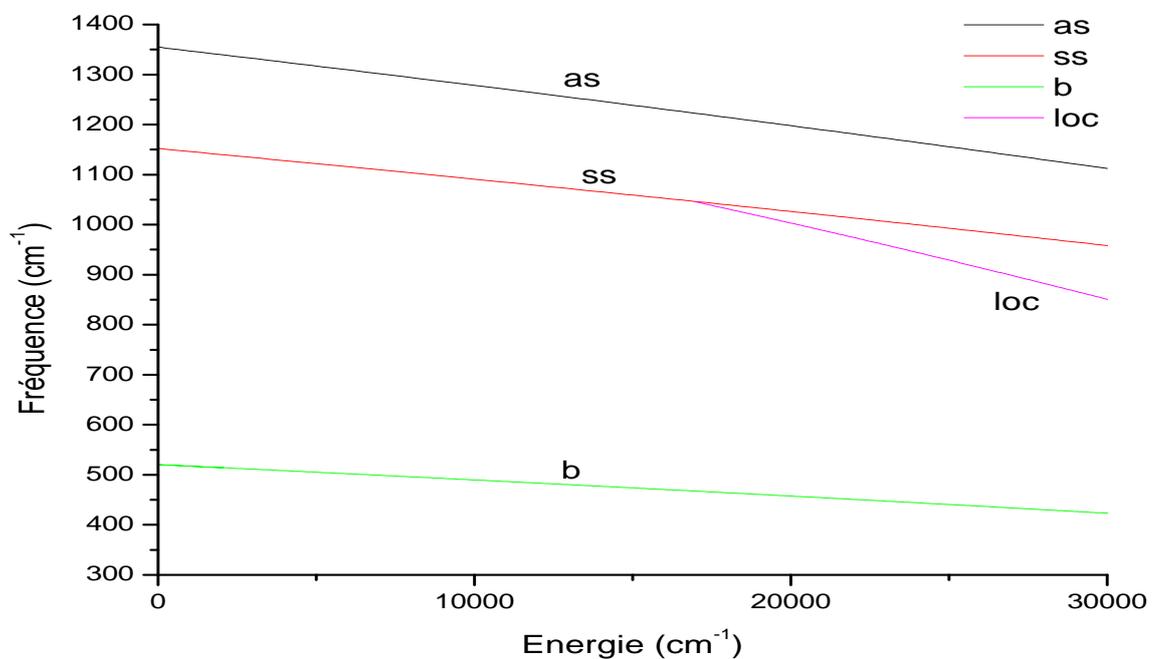
Comme pour le cas à une résonance, nous allons caractériser la dynamique classique grâce aux orbites périodiques. Pour rechercher ces orbites périodiques, nous allons adopter une nouvelle méthode que nous emploierons tout au long de la partie 3, lorsque nous travaillerons sur les hamiltoniens *ab initio*. Cette méthode de recherche des orbites périodiques se fait à l'aide d'un code informatique développé par Stavros Farantos. Ce code de calcul s'appelle POMULT et est décrit dans [94]. Nous ferons une présentation plus détaillée de ce code de calcul au début de la partie 3. Pour le moment, il nous suffit de savoir que ce code est capable de localiser des orbites périodiques de fréquences données pour l'hamiltonien effectif considéré.

Nos résultats se présenteront sous la forme de diagrammes énergie/fréquence. Dans ces diagrammes, nous tracerons la fréquence des orbites périodiques en fonction de l'énergie dans le système. A l'énergie zéro, on retrouvera les fréquences des trois modes normaux de chaque molécule. En augmentant l'énergie dans le système, les orbites périodiques correspondant à ces modes normaux continuent d'exister avec des fréquences qui diminuent. La recherche des différentes orbites périodiques se fait

en fixant la période de l'orbite que l'on souhaite localiser. En incrémentant cette période par pas discret, l'énergie des orbites localisées augmente. En itérant sur un grand nombre de pas, on est capable de balayer la plage d'énergie sur laquelle on souhaite faire notre étude. Le résultat de ces sauts de période successifs, nous donne un ensemble de points discret dans l'espace énergie/fréquence, qui décrivent une courbe en réalité continue. Nous appellerons ces courbes des familles d'orbites périodiques. Ainsi, aux basses énergies, on retrouvera les trois familles d'orbites périodiques correspondant aux trois modes normaux de la molécule. Le code de calcul **POMULT** nous permet également de repérer les éventuelles bifurcations pouvant apparaître sur ces familles grâce à une analyse des valeurs propres de la matrice de monodromie et de localiser les nouvelles familles d'orbites périodiques issues de ces bifurcations.



(a)



(b)

FIGURE 6.2 – Diagramme énergie/fréquence des orbites périodiques de SO_2 : a) hamiltonien effectif; b) hamiltonien global *ab initio*.

Le diagramme énergie/fréquence de SO_2 se trouve sur la figure 6.2. Sur cette figure on peut voir les trois familles d'orbites périodiques correspondant aux trois modes normaux de vibration : (as) pour le mode d'élongation antisymétrique, (ss) pour le mode d'élongation symétrique et (b) pour le mode de pliage. A mesure que l'énergie augmente dans la molécule, les fréquences des familles d'orbites diminuent, ce qui est dû à l'anharmonicité. Aux alentours de 17500 cm^{-1} , on observe une bifurcation sur la famille (ss). Pour cette bifurcation, les matrices de monodromie des orbites présentent une valeur propre qui s'échappe du cercle unité dans le plan complexe en passant par la valeur réelle 1. Cette valeur propre est typique d'une bifurcation de brisure de symétrie (voir partie I). Cette bifurcation donne naissance à deux nouvelles familles d'orbites périodiques. Ces familles sont composées d'orbites qui se localisent dans les liaisons de valence de la molécule. Chacune des deux familles s'oriente dans une branche de liaison de la molécule. Les fréquences des orbites de ces deux familles sont identiques. C'est la raison pour laquelle il n'apparaît qu'une seule ligne sur la figure 6.2.

Sur cette figure nous avons placé également le diagramme énergie/fréquence pour SO_2 calculé dans l'espace des phases global, c'est-à-dire avec l'hamiltonien composé d'une énergie cinétique et de la surface potentielle. On constate que les deux diagrammes sont très similaires. On retrouve la bifurcation sensiblement à la même énergie.

6.3 Effet de substitutions isotopiques sur les orbites périodiques

De la même façon que pour SO_2 , nous avons recherché les orbites périodiques pour les isotopologues de l'eau : H_2O , D_2O et T_2O . Notre but ici, est d'observer l'évolution des orbites périodiques non plus en fonction de l'énergie uniquement mais aussi en fonction de la masse des noyaux de la molécule. Les substitutions isotopiques conservent la symétrie C_{2v} de la molécule. Dans la partie III, on verra l'influence de substitutions isotopiques brisant cette symétrie.

Le diagramme énergie/fréquence de H_2O se trouve sur la figure 6.3. Nous avons

localisé les trois familles d'orbites périodiques correspondant aux trois modes normaux de la molécule. Ces familles sont repérées par les noms (as), (ss) et (b) pour les modes normaux d'élongation antisymétrique, d'élongation symétrique et de pliage respectivement. A mesure que l'énergie augmente, la fréquence de ces orbites diminue, ce qui est la traduction de l'anharmonicité. Aux alentours de 2600 cm^{-1} , une bifurcation apparaît sur la famille (ss) des modes normaux d'élongation symétrique. Cette bifurcation est une bifurcation fourche et donne naissance à deux nouvelles familles d'orbites périodiques. Cette bifurcation correspond à la transition de modes normaux à modes locaux que l'on a étudié dans le chapitre précédent. l'apparition des deux nouvelles familles d'orbites périodiques correspond à l'apparition des points fixes de type 3 du cas à une résonance. Les deux familles issues de cette bifurcation sont des modes de vibration qui se localisent dans les liaisons de valence de la molécule. Sur la figure 6.3, on ne distingue qu'une courbe, repérée par (loc), pour ces deux familles car les orbites composant ces familles possèdent les mêmes fréquences. Après la bifurcation, la famille (ss) continue d'exister mais les orbites de cette famille sont alors instables. Les deux familles (loc) sont quant à elles des familles d'orbites stables.

En suivant les familles (loc) dans leur progression énergétique, on trouve une bifurcation aux alentours de 14600 cm^{-1} . Celle-ci est en fait double car une bifurcation intervient sur chacune des deux familles (loc). En analysant la matrice de monodromie (voir partie I) des orbites au moment de la bifurcation, on constate qu'une des valeurs propres de cette matrice s'échappe du cercle unité dans le plan complexe en passant par la valeur réelle -1. Cette valeur propre est la signature d'une bifurcation de doublement de période. Cette bifurcation donne donc naissance à une nouvelle famille d'orbites périodiques dont les fréquences sont le double des orbites de la famille originale, notée $(\text{loc-b})_1$. Comme pour les familles (loc) il existe deux familles $(\text{loc-b})_1$ qui apparaissent superposées sur la figure 6.3. Dans l'espace des configurations, ces orbites montrent clairement un mouvement selon les modes locaux dont elles sont issues et un mouvement selon le mode de pliage. Elles résultent donc d'une résonance entre les fréquences des modes locaux et celle du mode de pliage qui est typiquement causé par le terme résonance de Fermi de l'hamiltonien.

Vers 20000 cm^{-1} une seconde bifurcation de doublement de période se produit sur les familles (loc). Cette fois les matrices de monodromie montrent une valeur propre qui revient dans le cercle unité en passant par -1 . Cette bifurcation redonne la stabilité aux familles (loc) perdue à la suite de la première bifurcation. Les familles créées par cette bifurcation sont notées $(\text{loc-b})_2$ sur la figure 6.3 car elles sont comme $(\text{loc-b})_1$ deux familles de même fréquences. Une dernière bifurcation prend acte sur la famille (ss) aux alentours de 27000 cm^{-1} . C'est aussi une bifurcation de doublement de période qui fait naître la famille (ss-b). Les nouvelles orbites créées présentent un mouvement selon le mode d'élongation symétrique et un mouvement selon le mode de pliage. C'est donc encore ici, une résonance qui fait intervenir le mode de pliage avec des fréquences commensurables entre les orbites (ss) et les modes de vibration de pliage.

Sur la figure 6.3 nous avons placé au dessous du diagramme énergie/fréquence de H_2O pour l'hamiltonien effectif des TC, le même diagramme mais obtenu en utilisant l'hamiltonien global, c'est-à-dire, l'hamiltonien comportant une partie cinétique et une partie potentielle issue de calculs de chimie quantique *ab initio*. Pour la molécule d'eau cette surface potentielle est celle de Partridge et Schwenke [95]. Les calculs des TC sont obtenus à partir de cette surface. Globalement, on observe un très bon accord entre les deux résultats. La première chose que l'on peut remarquer, néanmoins, est que le mode de pliage se comporte de façon anormale pour le modèle effectif à partir d'une énergie qui correspond à la linéarité de la molécule. Dans le cas d'une barrière de potentiel comme celle que représente le passage à la linéarité de la molécule, les TC basées sur le développement en séries de Taylor par rapport à l'angle de pliage ne sont pas bien adaptées pour décrire la situation. La raison réside dans la divergence des séries de Taylor pour le potentiel de l'eau par rapport à la coordonnée angulaire. Ceci est une manifestation de l'effet de non-rigidité qui est bien connu dans l'étude spectroscopique de l'eau. C'est pourquoi nous avons stoppé la localisation des orbites de la famille (b) vers 13000 cm^{-1} . De même, la localisation des familles $(\text{loc-b})_{1,2}$ et (ss-b) qui font intervenir du pliage a été aussi interrompue prématurément. Le dernier point à relever est la présence sur le diagramme 6.3 b) d'une bifurcation que l'on n'observe pas sur le modèle effectif. Cette bifurcation doit

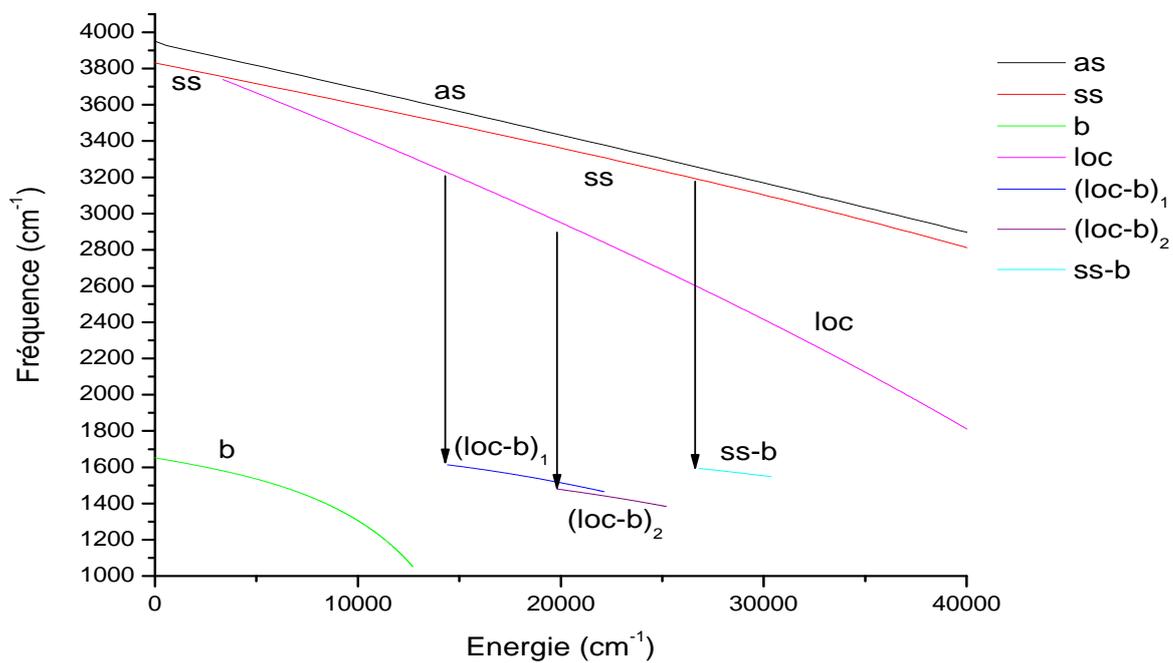
être causée par une résonance qui n'est pas prise en compte dans le schéma des TC.

En ce qui concerne le problème sur le mode de pliage, on peut noter que les TC peuvent être formulées sans faire appel au développement de Taylor sur la coordonnée angulaire [39]. Dans le cas de transformations canoniques sur l'hamiltonien classique, la technique des formes normales de Birkhoff-Gustavson a été élargie par Sugny et Joyeux [24]. Une étude de ce type est en dehors du cadre de ce travail de thèse, qui se concentre surtout sur la transition de modes normaux à modes locaux. Cependant, une étude plus détaillée du mode de pliage non-rigide pourrait faire l'objet d'un futur projet.

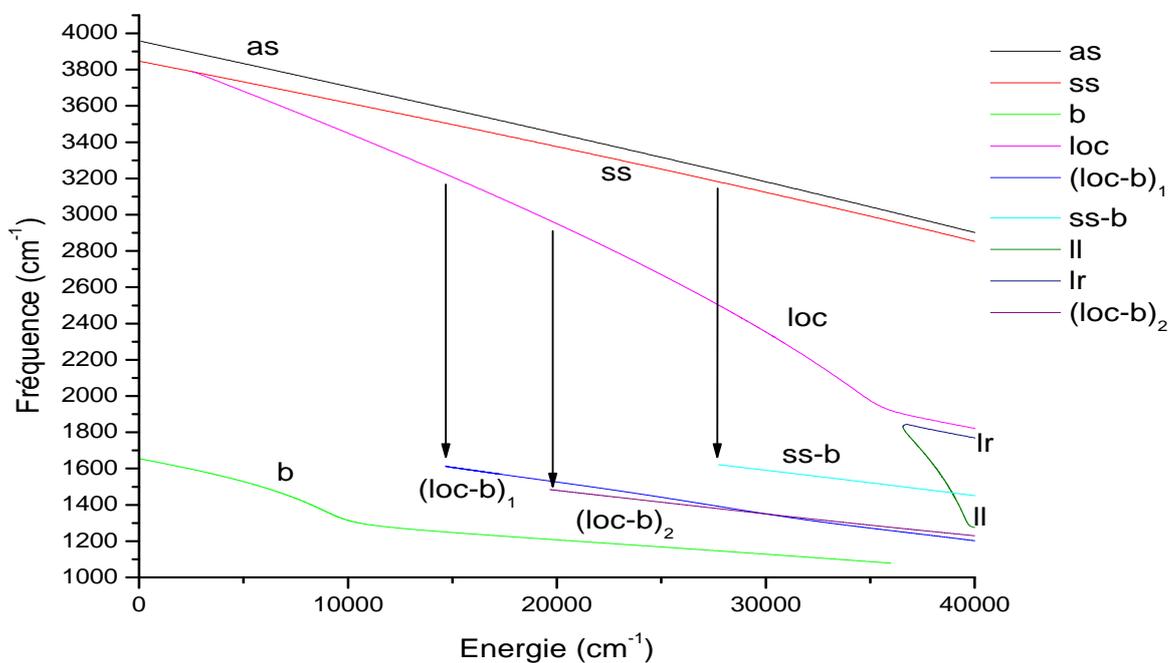
Nous avons repris la même démarche pour D_2O et T_2O . Les diagrammes énergie/fréquence pour ces molécules ainsi que leurs comparaisons avec les résultats sur les hamiltoniens globaux se trouvent sur les figures 6.4 et 6.5. En ce qui concerne la comparaison entre le modèle effectif et global les mêmes remarques que pour H_2O peuvent s'appliquer. En ce qui concerne l'évolution de l'organisation des familles d'orbites périodiques en fonction des masses des isotopologues on peut faire les observations suivantes : premièrement, la bifurcation fourche qui donne naissance aux familles d'orbites (loc), recule en énergie avec la masse. C'est la même observation que dans le chapitre concernant la résonance de Darling-Dennison. Les isotopologues lourds gardent un caractère normal plus longtemps que ceux plus légers. En ce qui concerne les bifurcations mettant en jeu la résonance de Fermi, la situation est moins claire. La première bifurcation créant les familles $(lo-b)_1$ se produit de plus en plus tôt en énergie lorsque l'on augmente les masses. La bifurcation apparaissant sur la famille (ss) et donnant naissance à la famille (ss-b) se comporte de la même façon avec les masses. La bifurcation donnant naissance aux familles $(loc-b)_2$ quant à elle, va à contre courant et recule en énergie avec les masses des isotopologues. L'effet des substitutions isotopiques n'est pas simplement d'opérer un décalage global en énergie des phénomènes de bifurcations pouvant apparaître sur les différentes familles d'orbites périodiques.

Pour comparer les niveaux d'énergie quantiques et les orbites périodiques classiques, nous avons superposé sur le diagramme énergie/fréquence des séries de différences de niveaux quantiques. Ces séries sont construites en repérant un en-

chainement de niveaux et en faisant des différences d'énergie entre deux niveaux successifs. Par exemple nous avons construit les séries de niveaux d'élongation se localisant. Une fois ces niveaux identifiés on calcule la différence d'énergie entre un niveau de la série et le niveau le précédant. On obtient ainsi une grandeur assimilable à une fréquence. Sur le diagramme, on mettra alors en abscisse l'énergie du niveau considéré et en ordonnée, la différence d'énergie entre ce niveau et le niveau précédent. Les résultats de cette procédure pour H_2O et D_2O sont représentés sur la figure 6.6. Les niveaux d'énergie utilisés pour cette figure sont les niveaux obtenus par le calcul des TC.



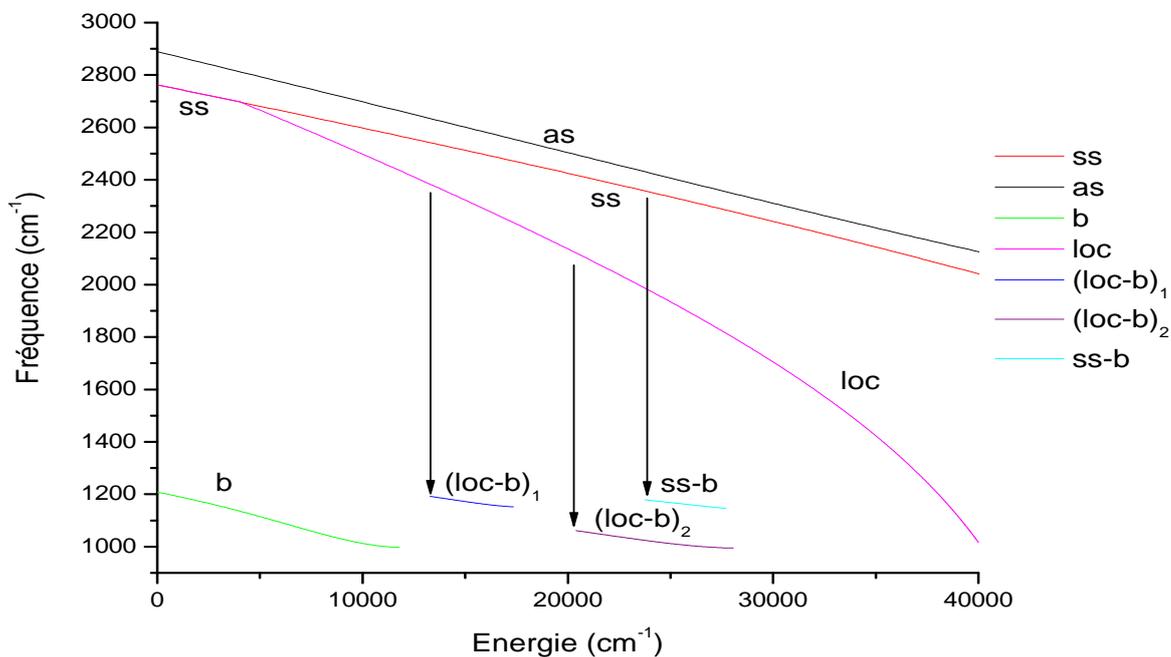
(a)



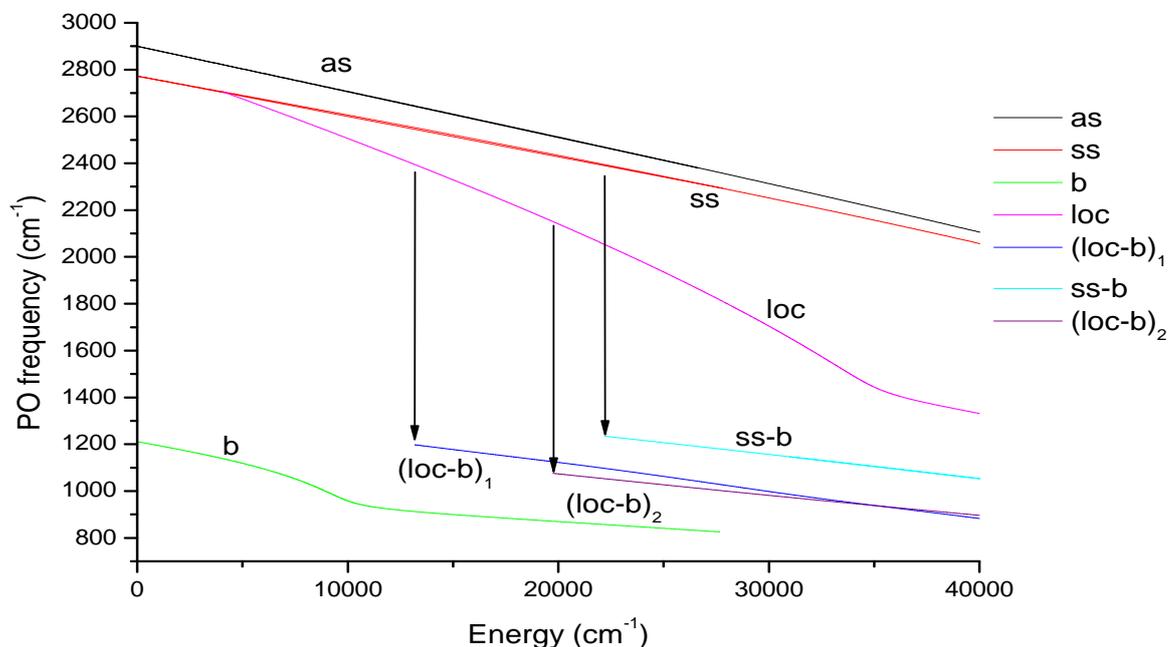
(b)

FIGURE 6.3 – Diagramme énergie/fréquence des orbites périodiques de H_2O : a) hamiltonien effectif; b) hamiltonien global *ab initio*.

6.3 Effet de substitutions isotopiques sur les orbites périodiques

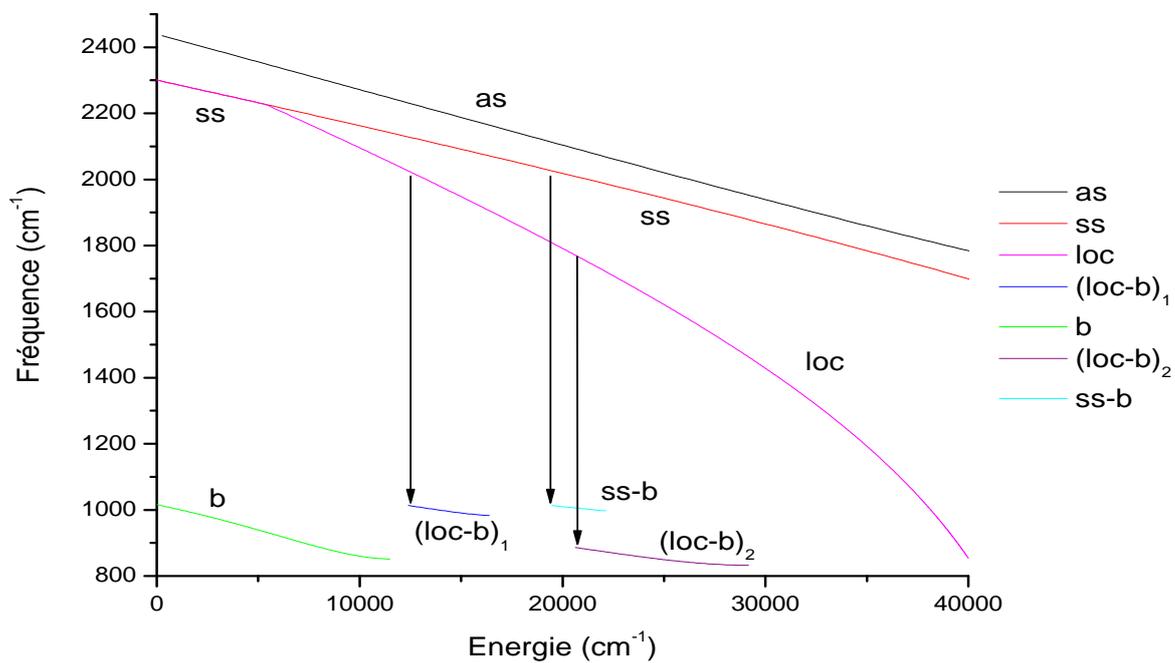


(a)

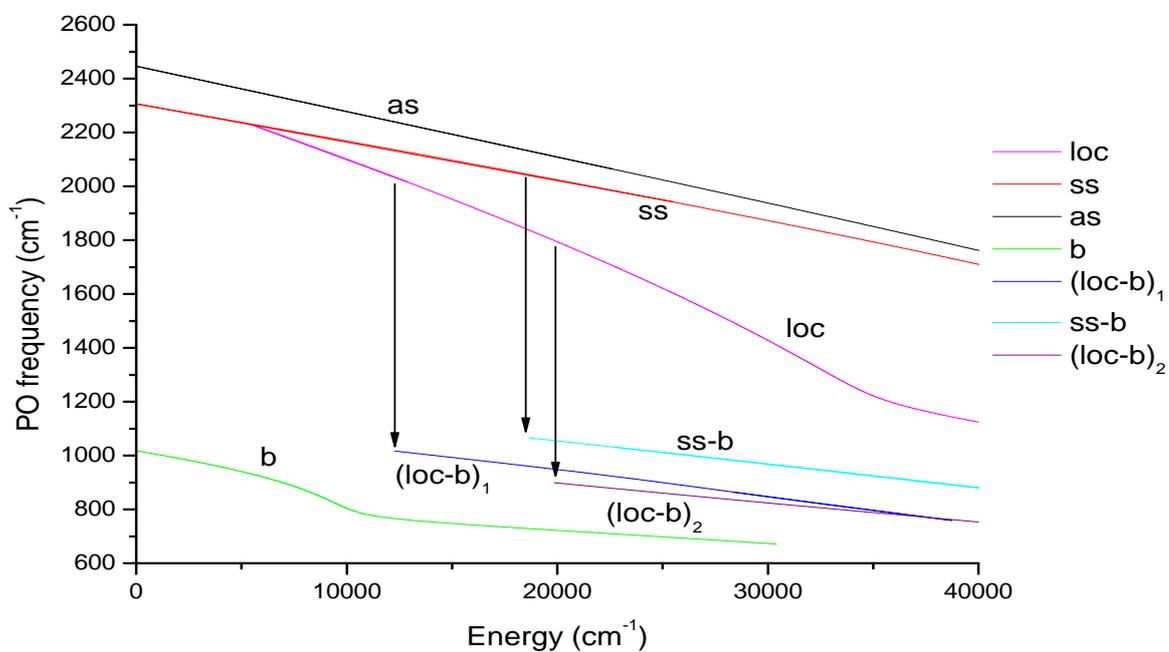


(b)

FIGURE 6.4 – Diagramme énergie/fréquence des orbites périodiques de D_2O : a) hamiltonien effectif; b) hamiltonien global *ab initio*.



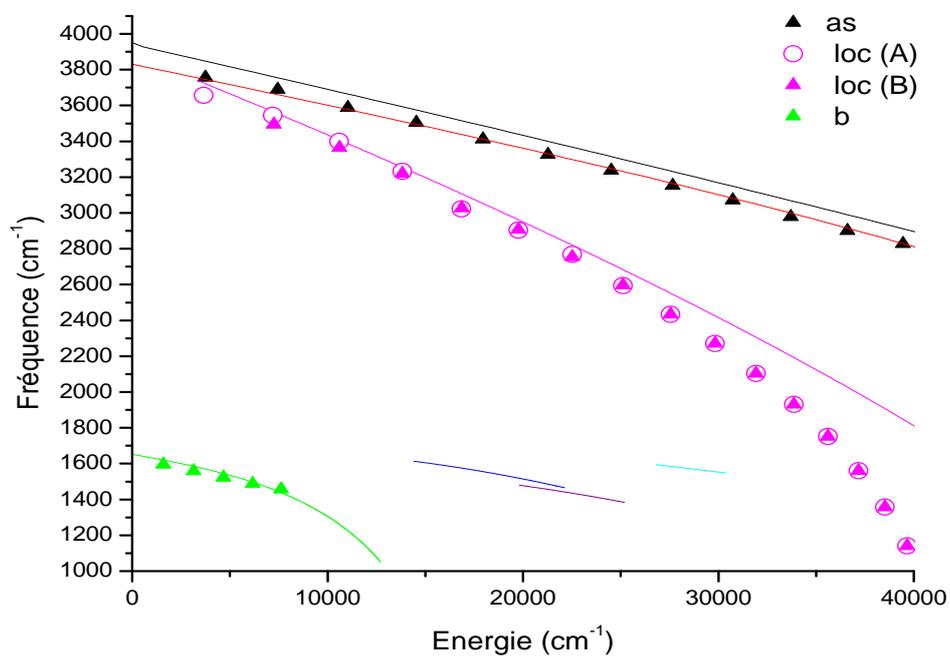
(a)



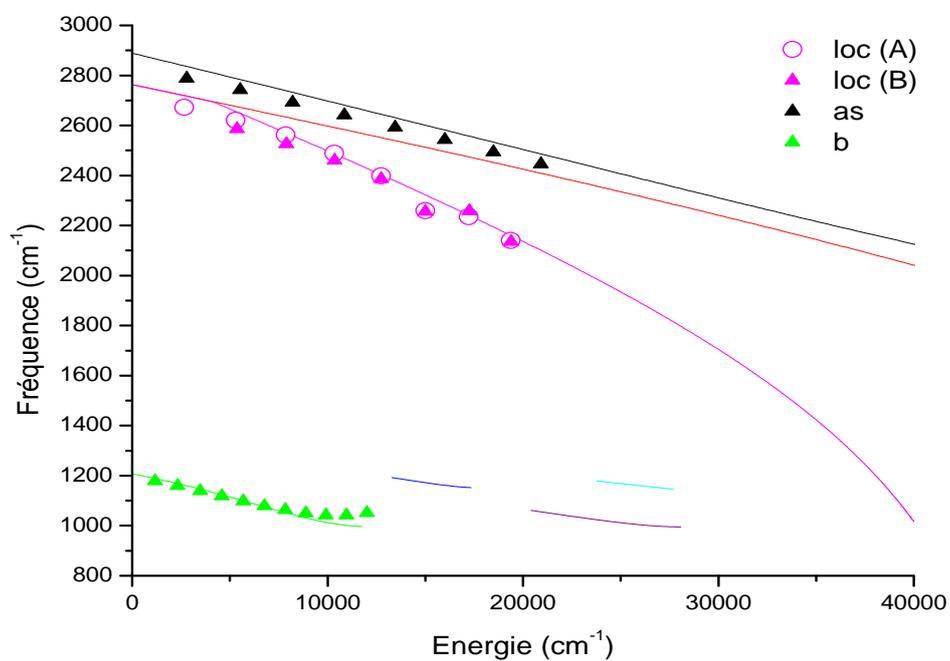
(b)

FIGURE 6.5 – Diagramme énergie/fréquence des orbites périodiques de T_2O : a) hamiltonien effectif; b) hamiltonien global *ab initio*.

6.3 Effet de substitutions isotopiques sur les orbites périodiques



(a)



(b)

FIGURE 6.6 – Comparaison des niveaux quantiques avec les orbites périodiques : a) H_2O ; b) D_2O .

Troisième partie

Etude des hamiltoniens *ab initio*
dans l'espace des phases
vibrationnel global : effets de
substitutions isotopiques brisant la
symétrie

Chapitre 7

Introduction et méthodes de calcul

7.1 Introduction

Dans cette partie nous travaillerons exclusivement avec des hamiltoniens que l'on va nommer *ab initio*. C'est-à-dire que l'on va considérer des hamiltoniens qui sont la somme d'une énergie cinétique et d'une énergie potentielle. Cette énergie potentielle est une surface issue de calculs de chimie quantique dits *ab initio*. Notre but dans cette étude sera de tenter de comprendre la structure de l'espace des phases grâce aux orbites périodiques de ces hamiltoniens. On essaiera de cerner, dans un premier temps, le comportement de ces orbites lorsque l'énergie dans la molécule augmente. On mettra en évidence, notamment, les bifurcations que ces dernières subissent. Ces résultats exclusivement classiques seront ensuite confrontés à des calculs quantiques, que se soit pour les niveaux d'énergie ou pour les fonctions d'onde. Dans un deuxième temps, nous effectuerons une étude qualitative de l'influence de substitutions isotopiques sur ces orbites périodiques. Ces substitutions isotopiques seront faites de telle sorte qu'elles brisent la symétrie C_{2v} de la molécule. Nous essaierons alors de comprendre comment cette brisure de symétrie se manifeste sur les orbites périodiques. Ces résultats seront eux aussi confrontés aux résultats quantiques. Notre étude portera sur deux molécules, H_2O et SO_2 . Pour l'étude des espèces de symétrie C_{2v} , ces deux molécules peuvent être considérées comme les deux représentantes de deux types de molécule : les molécules typiquement locales représentées par H_2O et celles typiquement normales représentées par SO_2 . En ce qui concerne l'étude

des substitutions isotopiques, la molécule de dioxyde de soufre sera vue comme une molécule "test" où on regardera les effets de petites variations de masses alors que la molécule d'eau servira de support pour une analyse des effets de grandes variations de masses.

7.2 Méthodes de calcul

7.2.1 orbites périodiques

Pour étudier les orbites périodiques du système hamiltonien que constituent les vibrations moléculaires, il faut être en mesure de localiser ces orbites particulières. Vu la complexité et du nombre de terme que peut présenter l'expression d'une surface d'énergie potentielle, toute recherche analytique de solutions périodiques des équations d'Hamilton semble vouée à l'échec. C'est pourquoi, seules des méthodes numériques sont envisageables pour ce genre de problème. La méthode que nous utilisons pour trouver les orbites périodiques est celle développée par Stavros Farantos dans son programme informatique *POMULT* [94]. Nous allons décrire ici la façon dont ce programme procède pour rechercher des orbites périodiques. Il faut noter que *POMULT* n'est pas le seul programme réalisant cet objectif. Un programme informatique relativement similaire et développé par Youri Kouznetsov est le code de calcul *CONTENT* [96].

POMULT est un code FORTRAN pour localiser des orbites périodiques et des points fixes de systèmes dynamiques hamiltoniens. Pour localiser une orbite périodique, ce code a besoin de conditions initiales ainsi que d'une période pour l'orbite. Pour trouver une orbite périodique le code doit annuler la fonction :

$$B(T, x) = x(T) - x(0), \quad (7.1)$$

où T est la période de l'orbite recherchée et x est un vecteur contenant les variables de l'espace des phases. Trouver les points pour lesquels une fonction s'annule n'est pas très compliqué numériquement. Le problème ici est que la fonction $B(T, x)$ n'est pas définie analytiquement. Pour obtenir la valeur de cette fonction pour une période et des conditions initiales données il faut au préalable intégrer les équations

d'Hamilton. Pour localiser une orbite périodique le programme procède alors en deux temps, un premier temps où les équations d'Hamilton sont intégrées numériquement afin d'obtenir les valeurs de la fonction B , suivie de la recherche des conditions initiales $x(0)$ qui satisfont à l'équation (7.1). Pour converger vers les points où B s'annule, *POMULT* utilise des méthodes de Newton-Raphson et de sécantes [97].

Une fois l'orbite périodique localisée, *POMULT* nous permet de calculer la matrice de monodromie afin d'étudier la stabilité et les bifurcations. La détermination de cette matrice se fait aussi numériquement en intégrant les équations variationnelles (2.14) discutées au chapitre 2 partie 2.2.3. Pour intégrer ces équations, *POMULT* a besoin des dérivées secondes de l'hamiltonien. On peut calculer ces dérivées secondes de deux façons, soit analytiquement à partir des expressions des énergies cinétique et potentielle, soit en utilisant un code annexe qui s'appelle *AUTO_DERIV* [98]. Ce code permet de calculer les dérivées d'une fonction analytique de plusieurs variables automatiquement.

POMULT offre encore beaucoup d'autres outils, tels que la détermination de l'intégrale d'action pour une orbite périodique ou encore la détermination de surfaces de Poincaré.

7.2.2 Etats quantiques stationnaires et fonctions d'onde

Les calculs quantiques concernent les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde correspondantes. Notre motivation était de mener des calculs pour des états vibrationnels très excités. Pour obtenir des résultats satisfaisants nous avons utilisé deux méthodes de calcul : la méthode variationnelle et la méthode DVR (*Discrete Variables Representation*). La méthode variationnelle s'est révélée bien adaptée pour le calcul des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde de SO_2 , alors que la méthode DVR s'est montrée supérieure pour H_2O . Nous allons présenter succinctement ces deux méthodes ainsi que les résultats obtenus.

Méthode variationnelle

La méthode variationnelle est en général bien adaptée pour des calculs globaux de spectre en physique moléculaire et atomique. Dans sa forme la plus simple, cette

méthode consiste à considérer la fonctionnelle :

$$\varepsilon[\Psi] = \frac{\langle \Psi_{ess} | H | \Psi_{ess} \rangle}{\langle \Psi_{ess} | \Psi_{ess} \rangle}, \quad (7.2)$$

où Ψ_{ess} est une fonction d'onde d'essai contenant certains paramètres indéterminés (paramètres variationnels) dont il faut ajuster les valeurs de sorte que la variation de $\varepsilon[\Psi]$ soit nulle. En suivant l'approche variationnelle de Ritz, la fonction d'onde d'essai est exprimée par un développement sur un nombre fini de fonctions propres primitives ϕ_v d'un problème simple. Ce développement peut s'écrire :

$$\Psi_{ess} = \sum_{v=0}^{N_{max}} c_v \phi_v(r; p_1, p_2, \dots), \quad (7.3)$$

où r est un ensemble de coordonnées d'espace et p_1, p_2, \dots les paramètres variationnels. Dans cette approche, aucune contrainte n'est imposée sur la forme des fonctions primitives ϕ_v . Dans un calcul pratique on doit évaluer le nombre N_{max} de fonctions de sorte que ε s'approche de la valeur exacte de l'énergie, cette valeur étant atteinte dans la limite $N_{max} \rightarrow \infty$. La tâche principale dans cette méthode est de calculer les éléments de la matrice hamiltonienne $\langle \phi_{v'} | H | \phi_v \rangle$. Suivant la forme choisie pour les fonctions ϕ_v , ces calculs peuvent être menés soit numériquement soit analytiquement. Ensuite, en faisant varier les paramètres des fonctions primitives on est en principe capable de déterminer les valeurs de ceux-ci qui minimisent $\varepsilon[\Psi]$. Cette méthode est très robuste mais peut demander beaucoup de temps de calcul et présenter des problèmes de convergence dus au nombre fini de fonctions primitives.

Nous avons utilisé cette méthode pour calculer les niveaux d'énergie vibrationnels et leurs fonctions d'onde pour la molécule SO_2 . Ce calcul a été fait par Mickael Rey en considérant l'hamiltonien de SO_2 avec la surface de Martin-Zuniga transformée en coordonnées normales. Pour mener le calcul, il a utilisé pour fonctions primitives des fonctions propres de l'oscillateur de Morse pour la coordonnée normale q_1 représentant les modes d'élongation symétriques et des fonctions propres de l'oscillateur harmonique pour les coordonnées q_2 et q_3 , représentant les modes d'élongation antisymétrique et de pliage.

Méthode DVR

La méthode DVR a été développée par Light et al. [99] en se basant sur les travaux de Harris et al. [100]. Cette méthode repose sur le calcul d'intégrales par quadrature. Le principe est d'introduire un ensemble fini de points dans l'espace des coordonnées qui va servir à discrétiser celui-ci. Ceci est rendu possible par l'existence d'un isomorphisme entre cet ensemble de points et un ensemble fini de fonctions de base de l'espace de Hilbert. Les points de cet ensemble sont les points de quadrature utilisés pour évaluer les intégrales représentant les éléments de la matrice hamiltonienne. L'un des grands avantages de cette méthode est que, dans la représentation par variables discrètes les fonctions ne dépendent que des coordonnées et en particulier la surface d'énergie potentielle prennent une forme diagonale.

Tennyson et al. [101] ont mis au point un code FORTRAN de calcul DVR très performant. C'est ce code que nous avons utilisé pour calculer les niveaux d'énergie vibrationnels et les fonctions d'onde qui leur correspondent pour la molécule H_2O . Pour atteindre les niveaux vibrationnels jusqu'à plus de 10 quanta d'excitation pour les modes d'élongation, nous avons choisi des ensembles de base de points DVR très larges. Ces calculs ont nécessité l'utilisation du super ordinateur ROMEO II de l'université de Reims Champagne Ardennes.

7.2.3 Comparaison entre résultats quantiques et classiques.

La question que l'on peut se poser lorsque l'on est en présence de résultats quantiques et classiques est la manière dont on peut les mettre en relation. Pour répondre à cette question on peut adopter deux points de vue. Le premier est de mettre en balance les deux types de résultats sur un plan énergétique et fréquentiel. Le second est de les comparer sur un plan spatial.

La comparaison énergétique et fréquentielle se résumera à rechercher des séries de niveaux d'énergie quantiques que l'on comparera aux fréquences et énergies des orbites périodiques. La comparaison se fera de la manière suivante. Dans un premier temps on recherche les niveaux appartenant à la série en s'aidant des nombres quantiques que le calcul quantique fournit. Ceci n'est valable que pour la méthode

variationnelle car la méthode DVR ne fournit aucun nombre quantique. Dans le cas de H_2O nous avons été guidés par un calcul de transformation de contact et par le travail de Li et Guo [102] qui ont identifié un grand nombre d'états vibrationnels et notamment les doublets dégénérés à partir d'un calcul DVR avec la même surface d'énergie potentielle que celle que nous utilisons. Une fois cette série de niveaux avec les énergies E_i identifiée, on calcule les différences d'énergie $\Delta E_{i-1,i} = E_i - E_{i-1}$. Cette différence d'énergie divisée par la constante de Planck h est assimilable à une fréquence. C'est cette fréquence que l'on va comparer à la fréquence des orbites périodiques. Dans un diagramme où on repèrera la fréquence des orbites périodiques en fonction de l'énergie, on reportera, pour une différence d'énergie entre deux niveaux donnée, l'énergie du niveau i en abscisse et la différence $\Delta E_{i-1,i}$ en ordonnée. L'énergie des niveaux sera prise sans l'énergie de l'état de base pour les mettre en relation avec les orbites classiques.

Sur le plan spatial, la comparaison quantique/classique consistera simplement à comparer l'allure des fonctions d'onde à celle des orbites périodiques dans l'espace de configuration des coordonnées internes de la molécule.

Chapitre 8

Etude de molécules de symétrie

C_{2v}

Ce chapitre porte sur les molécules appartenant au groupe de symétrie C_{2v} . L'étude se fera sur deux molécules "test", la molécule d'eau et le dioxyde de soufre. Nous étudierons le comportement des orbites périodiques des hamiltoniens de ces molécules lorsque l'on fait varier l'énergie. Nous confronterons ensuite ces résultats à des calculs quantiques de niveaux d'énergie et de fonctions d'onde.

8.1 Le cas de SO_2

La molécule SO_2 est bien connue pour être une molécule présentant un comportement typiquement normal. A cause du faible couplage entre les modes d'élongations symétrique et antisymétrique, ceux-ci gardent leurs caractères normaux jusqu'à des excitations très élevées. Pour cette raison, la plupart des spectres expérimentaux de SO_2 sont attribués en utilisant des nombres quantiques attachés à ces modes normaux. Cependant, des études spectroscopiques et des calculs quantiques [103] ont permis de mettre en évidence des niveaux vibrationnels présentant des signatures caractéristiques de transition de modes normaux à modes locaux. Un travail de Sako et al. [92] a permis lui aussi de mettre en évidence cette transition. En utilisant un hamiltonien effectif construit par des méthodes algébriques [104], dont les paramètres ont été ajustés sur des niveaux d'énergie observés, ils ont été

capables de déduire les fonctions d'onde correspondant à ces niveaux. La série de fonctions d'onde de nombres quantiques $(v_1, 0, 0)$ pour $v_1 = 18, \dots, 22$, montre alors une tendance à se localiser dans les liaisons de valence de la molécule. Ces résultats ont été confirmés par le travail de Weston et Child [105] en utilisant un modèle d'oscillateurs de Morse couplés cinétiquement. Cette transition de modes normaux à modes locaux a été attribuée par Prosimiti et al. [67] à une bifurcation repérée sur la dynamique classique en utilisant les surfaces d'énergie potentielle empiriques de Murrell et Sorbie [106] et de Kauppi et Halonen [107].

Pour notre étude, nous utilisons la surface d'énergie potentielle de Martin-Zuniga [89] de SO_2 , qui donne des résultats pour les calculs spectroscopiques beaucoup plus précis que les surfaces précédentes. Cette surface de potentiel a été initialement calculée par Martin par des méthodes *ab initio* puis optimisée par Zuniga et al. [90] en réajustant certains paramètres avec des données expérimentales. La surface résultante présente de bons résultats pour des déplacements nucléaires assez importants et peut donc être utilisée pour des études spectroscopiques et dynamiques comme la nôtre.

8.1.1 Comportement des orbites périodiques en fonction de l'énergie

Recherche des orbites périodiques

Notre travail commence par la recherche des orbites périodiques avec le programme informatique *POMULT*. Pour que le code de calcul converge sur une orbite périodique, nous devons fixer les six conditions initiales de notre espace des phases (3 coordonnées et leurs moments conjugués) ainsi que la période de l'orbite que l'on souhaite localiser. Dans cette tâche, nous sommes guidés par la détermination des modes normaux, expliquée dans la première partie de ce travail. Cette analyse de modes normaux fournit les fréquences et les trajectoires périodiques que sont censés suivre les noyaux moléculaires. En ne considérant que les premiers termes du développement de Taylor de la surface d'énergie potentielle, l'analyse des modes normaux n'est qu'approximative. Cependant, près du minimum de la surface, ces résultats sont très proches des valeurs des fréquences des orbites périodiques.

Nous fixons donc la période de l'orbite que l'on souhaite localiser, proche d'une période normale et choisissons des conditions initiales supposées se trouver sur la trajectoire suivie par le mode normal en question. En général, la convergence vers une orbite périodique ne pose pas de problème si on choisit des périodes légèrement supérieures aux périodes des modes normaux. Ceci s'explique par le fait que la période des orbites périodiques augmente lorsque l'énergie croît. Cette augmentation s'explique par l'anharmonicité du potentiel. Les périodes des modes normaux sont donc les périodes les plus basses pour un type de mouvement périodique donné. Une fois les orbites périodiques de plus basses périodes localisées, nous faisons croître la période d'une petite quantité et recherchons une nouvelle orbite périodique avec les conditions initiales de l'orbite précédente. Cette façon de procéder suppose qu'une famille d'orbite périodique dont la période varie continuellement existe. Ceci est presque toujours le cas pour les vibrations moléculaires. L'énergie de l'orbite périodique dépend de la période, ce qui témoigne de l'anharmonicité du potentiel, alors que dans le cas de l'oscillateur harmonique la caractéristique période/énergie est une droite horizontale.

Après avoir repéré les trois familles principales d'orbites périodiques correspondant aux trois modes normaux de vibration, nous recherchons des familles d'orbites périodiques issues de bifurcations sur les familles principales. Cette recherche se fait par l'analyse des valeurs propres de la matrice de monodromie. Suivant la valeur de ces valeurs propres, plusieurs scénarios peuvent se produire comme expliqué dans la partie I. Pour le cas de la molécule de dioxyde de soufre la seule bifurcation que l'on a repéré est une bifurcation de brisure de symétrie super-critique avec une valeur propre égale à 1. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 8.1. Sur cette figure on peut voir les trois familles d'orbites périodiques commençant à l'énergie zéro et correspondant aux trois modes normaux. La courbe noire correspond au mode d'élongation antisymétrique (as), la bleue au mode d'élongation symétrique (ss) et la verte au mode de pliage (b). Deux autres familles d'orbites périodiques sont créées aux alentours de 17000 cm^{-1} , représentées en rouge sur la figure 8.1. Ces deux familles ont la même fréquence, c'est pourquoi une seule courbe apparaît sur la figure. Ces orbites périodiques sont des trajectoires qui se localisent dans les liaisons de

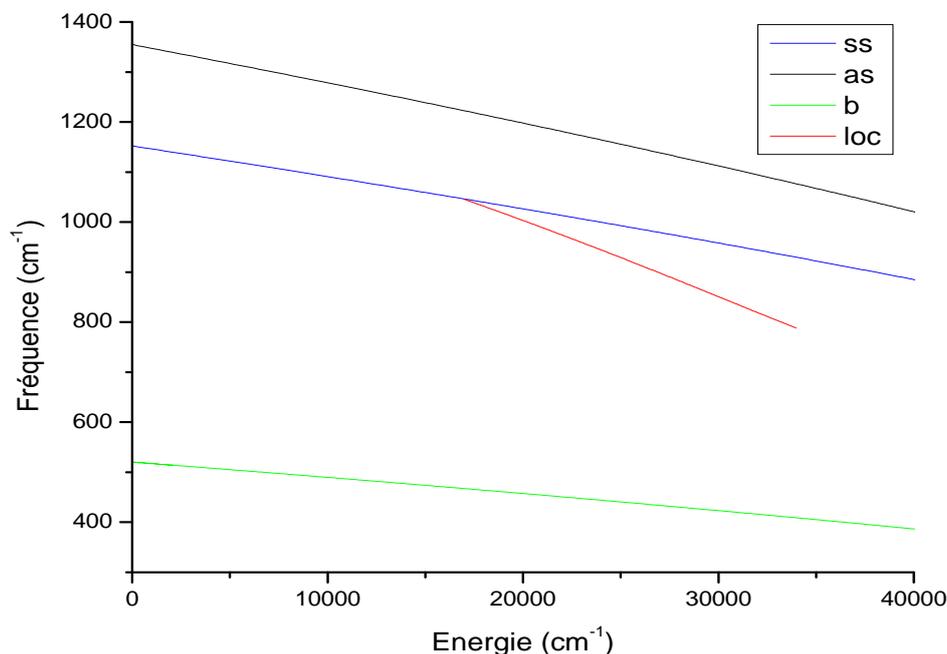


FIGURE 8.1 – Fréquence des orbites périodiques de SO_2 en fonction de l'énergie.

valence de la molécule, elles correspondent donc à des modes locaux (loc). Au point où ces familles d'orbites sont créées, la matrice de monodromie possède une valeur propre égale à 1. La famille d'orbites périodiques (ss) est stable avant la bifurcation et instable après. Les deux familles d'orbites locales sont quant à elles stables. On est donc en présence d'une bifurcation de brisure de symétrie super-critique.

Transition normal/local

Dans le plan (r_1, r_2) des coordonnées internes de la molécule, les orbites locales qui bifurquent de la famille (ss) sont des trajectoires qui s'écartent de part et d'autre des trajectoires (ss), qui elles, sont inclinées à 45° . La stabilité des orbites (loc) et (ss) s'explique assez bien grâce à la forme du potentiel. En effet lorsque l'on se déplace sur le potentiel dans la direction bisectrice donnée par les trajectoires (ss), la courbure de celui-ci change en s'éloignant du minimum dans la direction croissante pour r_1 et r_2 . La courbure est le reflet de la forme que peut avoir le potentiel. Proche du minimum, sa forme se rapproche de celle d'une gouttière, d'où la stabilité des orbites

(ss). Passé le point d'inflexion, la courbe s'inverse et la forme du potentiel ressemble à une ligne de crête, ce qui explique la perte de stabilité des trajectoires (ss). La figure 8.2 montre ces orbites dans le plan (r_1, r_2) superposées aux lignes de niveaux de la fonction potentielle. A mesure que l'énergie augmente, ces orbites s'orientent de plus en plus le long des axes des abscisses et des ordonnées.

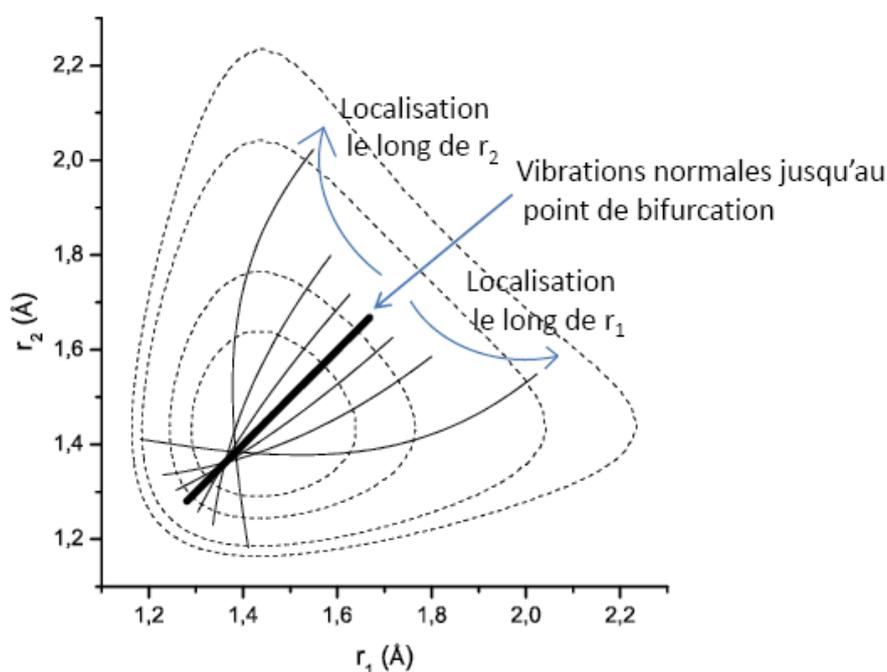


FIGURE 8.2 – Trajectoires locales de SO_2 (traits pleins) se couchant sur les liaisons de valence de la molécule superposées aux lignes de niveau (traits interrompus) de la fonction d'énergie potentielle.

L'allure de la figure 8.2 nous a suggéré de caractériser la déviation de ces orbites par un angle. Cependant, les courbes représentatives de ces trajectoires ne sont pas des droites et pour déterminer cet angle de déviation on a recours à un petit calcul. La détermination de cet angle consiste à calculer la tangente moyenne à la courbe représentative de l'orbite dans le plan (r_1, r_2) et à calculer l'angle que cette tangente moyenne fait avec l'axe des abscisses. Pour ce faire on ajuste un polynôme pour représenter la courbe et nous calculons la valeur de sa dérivée sur un grand nombre de points de la trajectoire. Le résultat est visible sur la figure 8.3. Cette

figure illustre très bien la bifurcation de brisure de symétrie super-critique.

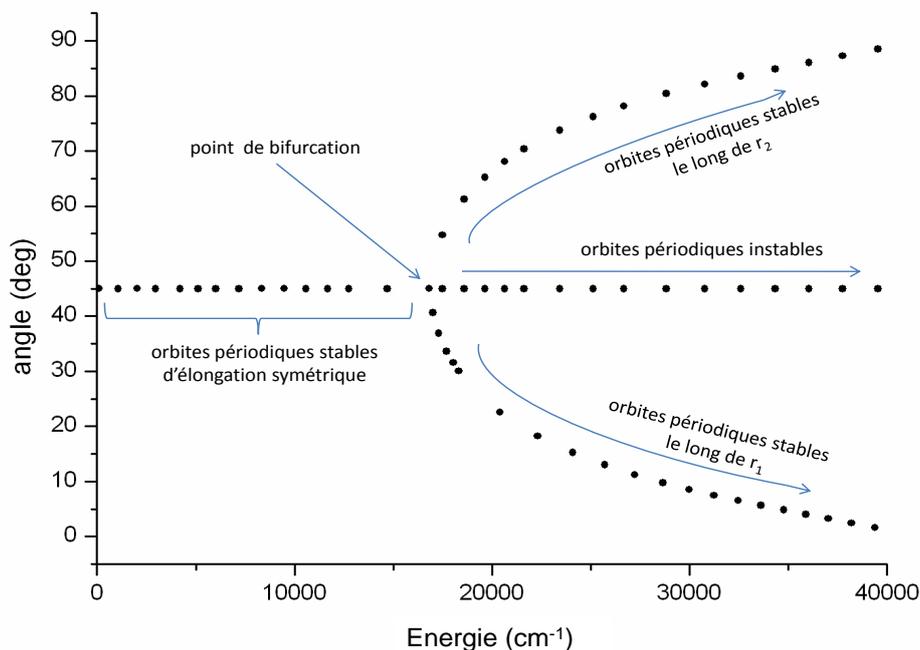


FIGURE 8.3 – Angle de déviation des orbites périodiques (ss) et (loc) de SO_2 en fonction de l'énergie.

8.1.2 Etats stationnaires et orbites périodiques

Comparaison énergétique et fréquentielle

Pour mettre en relation les orbites périodiques classiques et les niveaux d'énergie quantiques nous appliquons la méthode décrite dans le chapitre précédent. L'identification des différentes séries de niveaux d'énergie quantiques ne pose pas de problèmes majeurs pour SO_2 . Le calcul variationnel donne une identification des niveaux d'énergie avec des nombres quantiques reliés aux fonctions primitives composant la base variationnelle. Si cette base est bien choisie, les calculs convergent rapidement pour les premiers niveaux et les nombres quantiques des contributions majoritaires de la fonction d'onde donnent une identification sans ambiguïté. En revanche, lorsque l'on recherche des niveaux très excités, les différentes contribu-

tions dans la fonction d'onde ne font plus ressortir de coefficients majoritaires et l'identification devient difficile. Les séries identifiées pour SO_2 sont représentées sur la figure 8.4 superposées aux différentes familles d'orbites périodiques. Nous avons

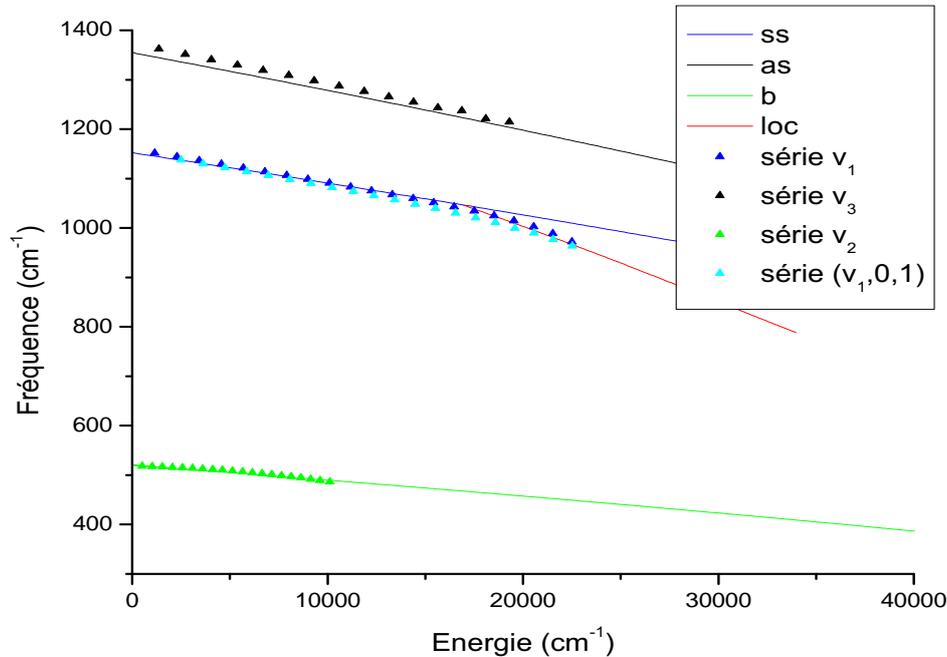


FIGURE 8.4 – Orbites périodiques de SO_2 comparées aux niveaux d'énergie quantiques.

baptisé ces séries v_1 , v_2 , v_3 et $(v_1,0,1)$. La série v_3 suit les orbites périodiques (as). Elle tire son nom de l'identification des premiers niveaux de cette série. Ces niveaux sont clairement identifiés par des nombres quantiques de la forme $(0,0,v_3)$. La série v_1 , suit, dans un premier temps, les orbites périodiques (ss). Elle aussi, hérite de l'identification des nombres quantiques des premiers niveaux de la série qui sont de la forme $(v_1,0,0)$. Pour les mêmes raisons, la série suivant les orbites (b) est appelée v_2 . La série $(v_1,0,1)$, quant à elle, est une série dont les premiers niveaux ont une identification qui est la même que la série. Cette série est amputée de son premier élément, l'état $(1,0,1)$. Le choix de repérer cette série est guidé par la littérature qui tend à démontrer que les niveaux $(v_1,0,0)$ et $(v_1-1,0,1)$ s'assemblent en doublets dégénérés lorsque l'on monte en énergie [92].

Les séries v_1 et $(v_1,0,1)$, après la bifurcation, suivent les orbitales locales. L'énergie des niveaux de la série v_1 et $(v_1,0,1)$ se rapprochent augmentant ainsi leur dégénérescence. Les différences d'énergie entre niveaux successifs se rapprochent aussi, ce qui pourrait s'expliquer par un début de localisation le long des orbitales périodiques locales qui elles, possèdent les mêmes périodes.

Comparaison spatiale

Les fonctions d'onde des niveaux d'énergie des séries v_3 et v_2 ne présentent pas de surprise. Les fonctions d'onde de la série v_3 sont orientées le long des orbitales périodiques (as), c'est-à-dire dans la direction perpendiculaire aux orbitales (ss). Les fonctions d'onde de la série v_2 s'étalent dans la direction θ de l'angle de valence repérant l'ouverture entre les deux liaisons de valence. Les séries v_1 et $(v_1,0,1)$ sont

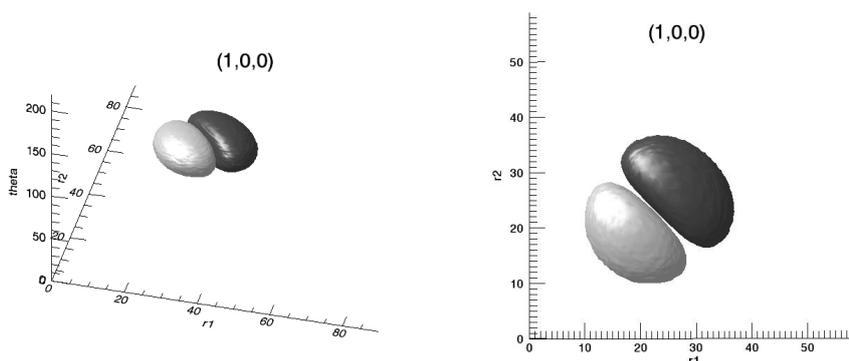


FIGURE 8.5 – Vue 3D et plane de la fonction d'onde variationnelle $(1, 0, 0)$ de SO_2 .

quant à elles beaucoup plus intéressantes. Les premières fonctions d'onde de la série v_1 s'orientent naturellement dans la direction des orbitales (ss). Celles de la série $(v_1,0,1)$, présentent une élongation dans la direction donnée par les orbitales (ss) et un noeud dans la direction des orbitales (as). Cependant, à partir des niveaux $(12,0,0)$ et $(11,0,1)$ les parties extrêmes des fonctions d'onde commencent à occuper plus d'espace. A mesure que l'énergie augmente, la localisation de ces fonctions d'onde se fait sentir. Les séries complètes v_1 et $(v_1,0,1)$ jusqu'aux états $(21,0,0)$ et $(20,0,1)$ sont représentées sur les figures 8.5, 8.6, 8.7, 8.8, 8.9, 8.10, 8.11, 8.12, 8.13 et 8.14. La représentation de ces fonctions d'onde se fait par surfaces. Les

surfaces grises et noires sont les surfaces pour lesquelles la valeur de la fonction d'onde est constante. Les surfaces grises sont des surfaces pour lesquelles la fonction d'onde présente une valeur négative et les surfaces noires sont celles pour lesquelles la valeur de la fonction d'onde est positive. Ce mode de représentation fait apparaître les noeuds de la fonction d'onde, c'est-à-dire, les endroits où la fonction d'onde s'annule, ce qui facilite l'identification de l'état.

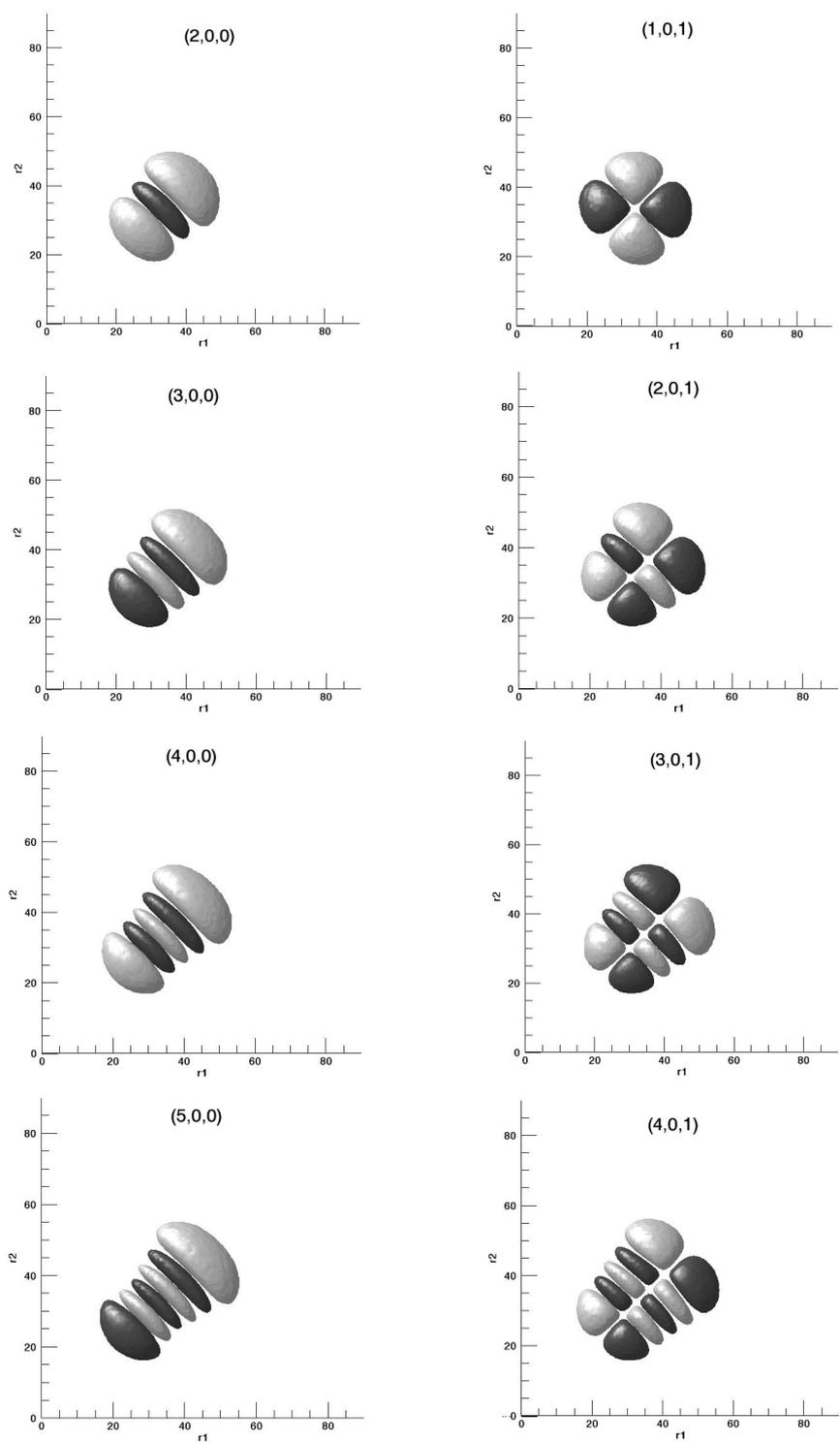
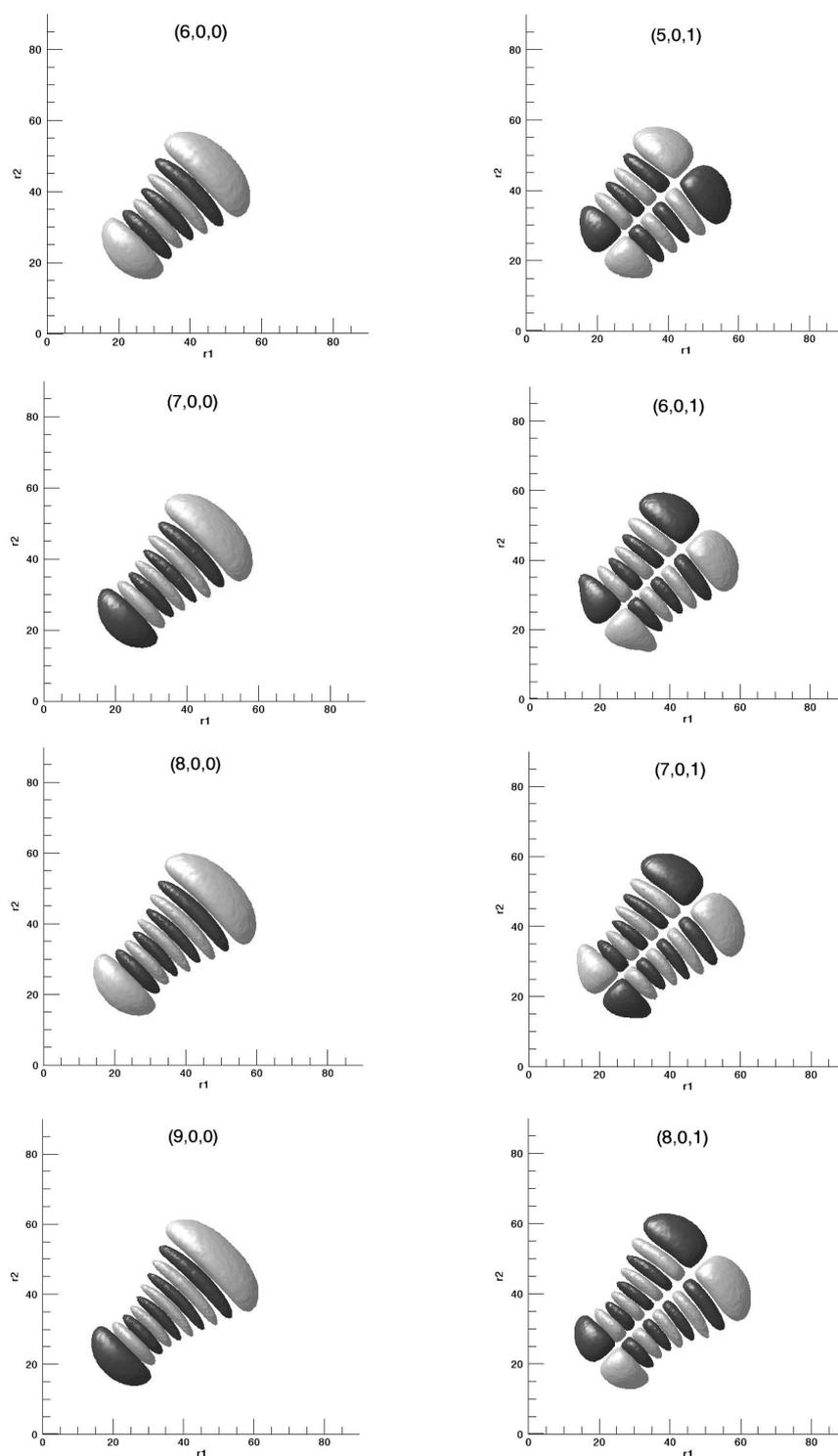


FIGURE 8.6 – Fonctions d'onde variationnelles des séries v_1 et $(v_1,0,1)$ de SO_2 .

FIGURE 8.7 – Fonctions d'onde variationnelles des séries v_1 et $(v_1, 0, 1)$ de SO_2 (suite).

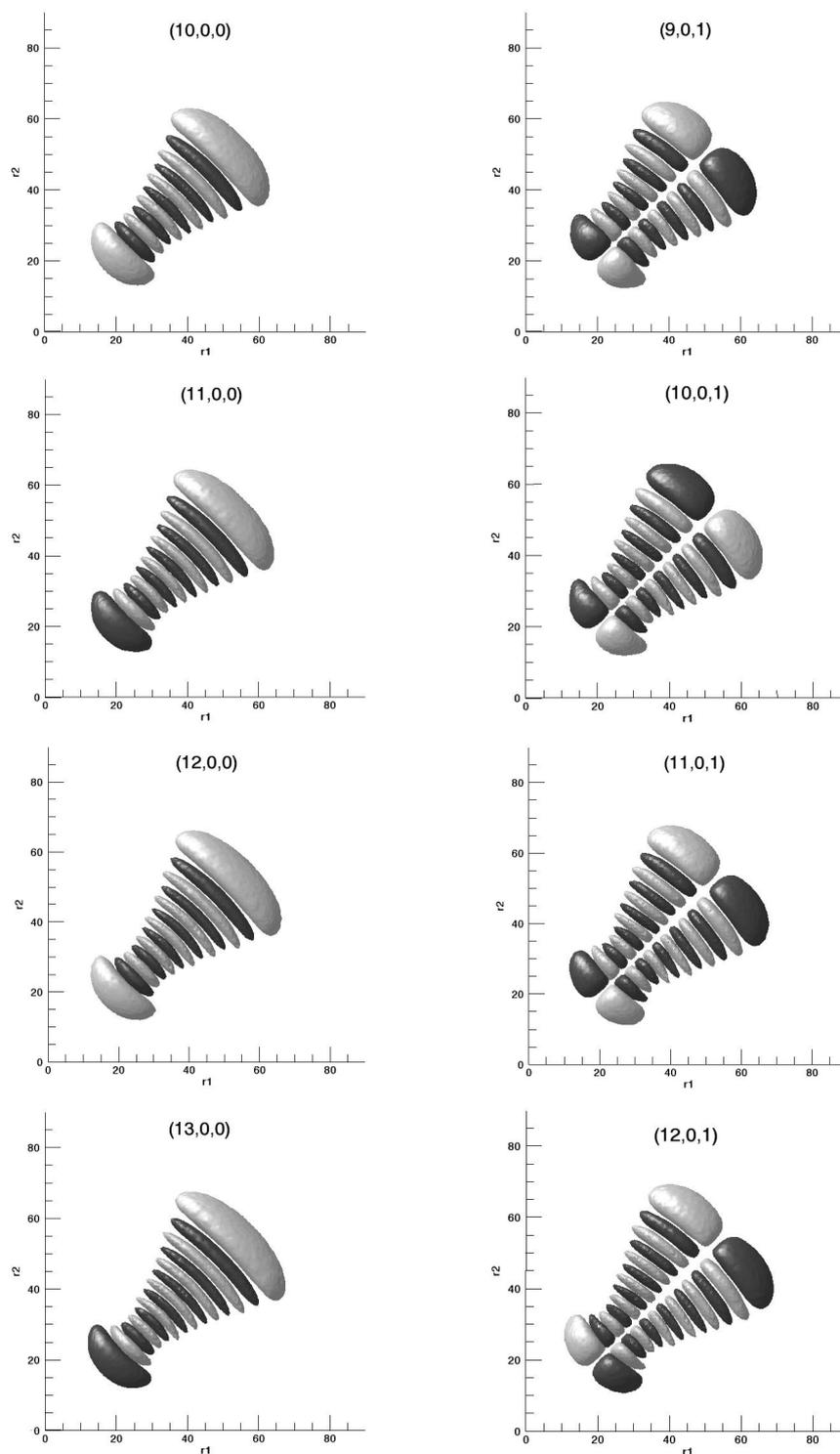
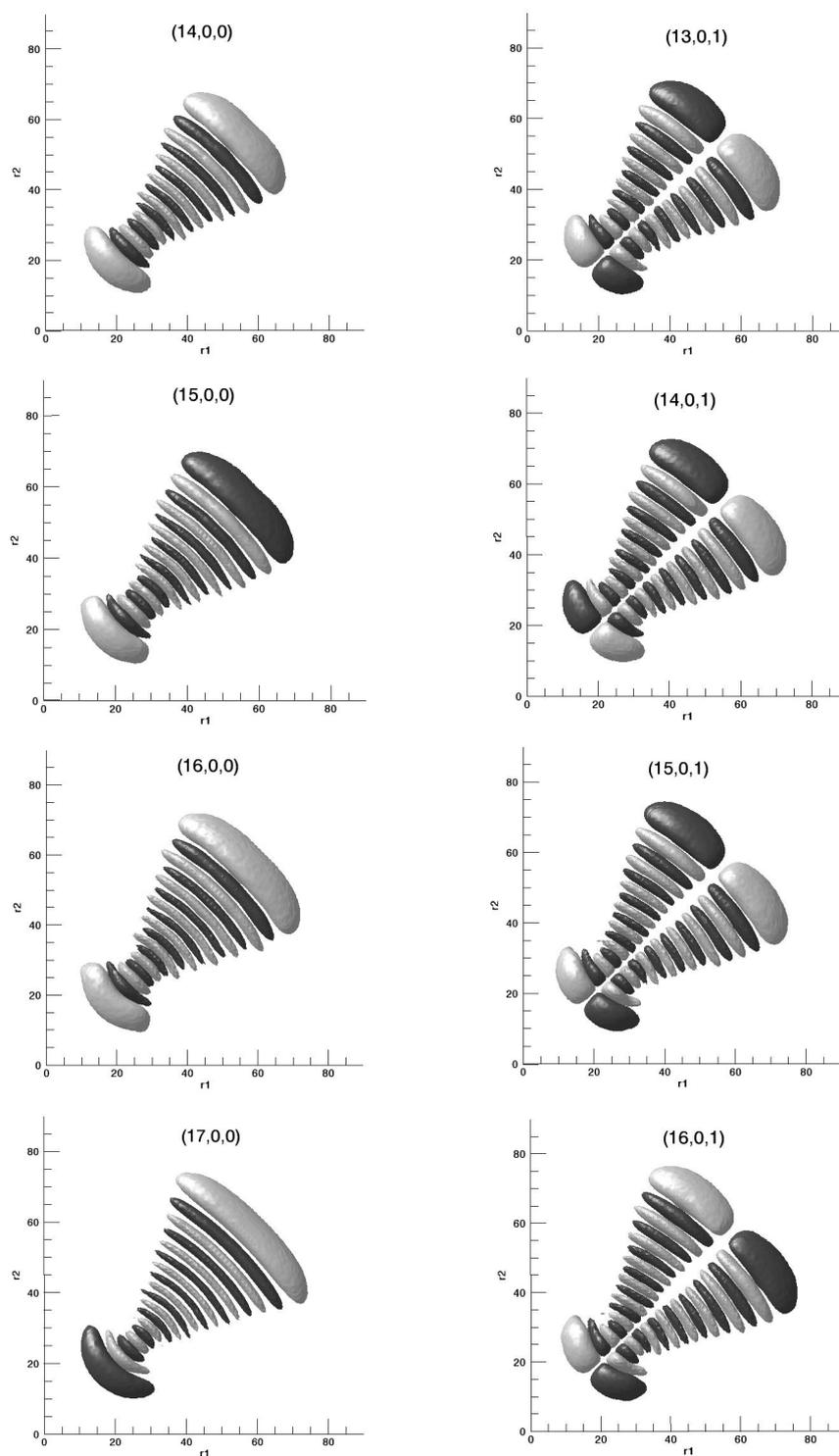


FIGURE 8.8 – Fonctions d'onde variationnelles des séries v_1 et $(v_1,0,1)$ de SO_2 (suite).

FIGURE 8.9 – Fonctions d'onde variationnelles des séries v_1 et $(v_1,0,1)$ de SO_2 (suite).

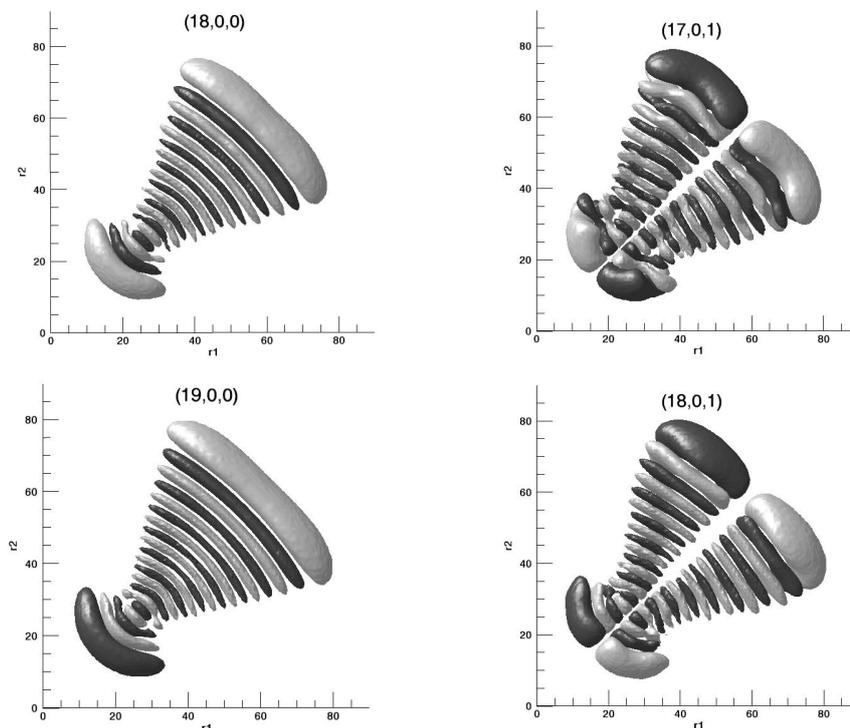


FIGURE 8.10 – Fonctions d’onde variationnelles des séries v_1 et $(v_1,0,1)$ de SO_2 (suite).

Pour visualiser de façon plus précise l’amorce de localisation qu’opèrent les fonctions d’onde des séries v_1 et $(v_1,0,1)$, on peut leur superposer les orbites périodiques de la famille (loc). Pour ce faire, nous choisissons une orbite s’orientant suivant r_1 et une orbite suivant r_2 , possédant toutes les deux la même énergie que l’état dont on veut caractériser la fonction d’onde. Ceci ne veut pas dire qu’il faut mettre en relation directe une orbite périodique et un état quantique. En effet, dans le monde quantique, un oscillateur dans son état de plus basse énergie, possède toujours un demi quantum d’excitation. C’est pourquoi, dans un état ne présentant que des excitations dans un mode, il persiste deux demis quanta dans les deux autres modes. Ainsi, un état quantique présente toujours un mélange de plusieurs types d’excitation, aussi minime soit-il. Néanmoins, cette démarche qui consiste à comparer les orbites périodiques et les fonctions d’onde donne une bonne idée des types de mouvements mis à contribution dans l’état quantique considéré. Ce type de comparaison est représenté sur les figures 8.11, 8.12, 8.13 et 8.14 pour les états $(20,0,0)$, $(19,0,1)$,

(21,0,0) et (20,0,1). On peut y voir que les orbites périodiques (loc) agissent en quelque sorte, comme des guides pour les fonctions d'onde.

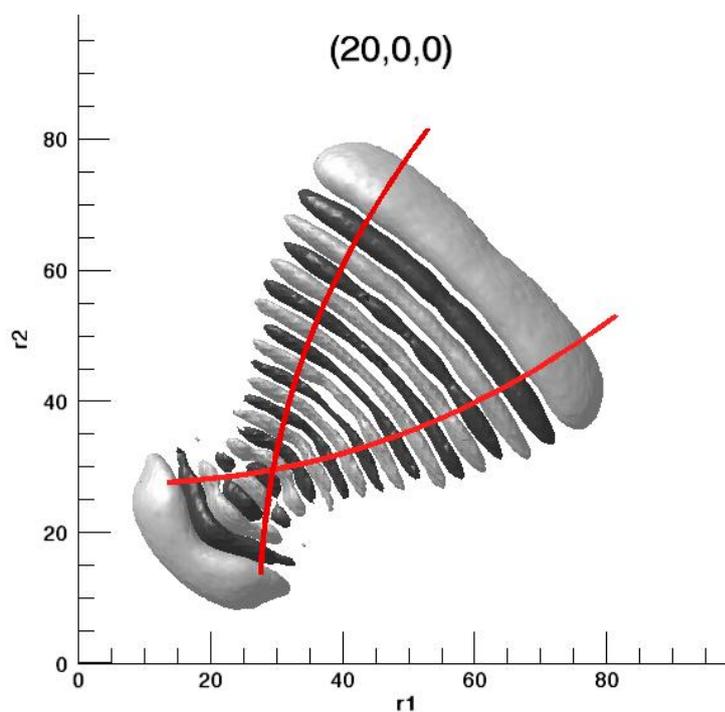


FIGURE 8.11 – Orbites périodiques locales superposées à la fonction d'onde variationnelle (20,0,0).

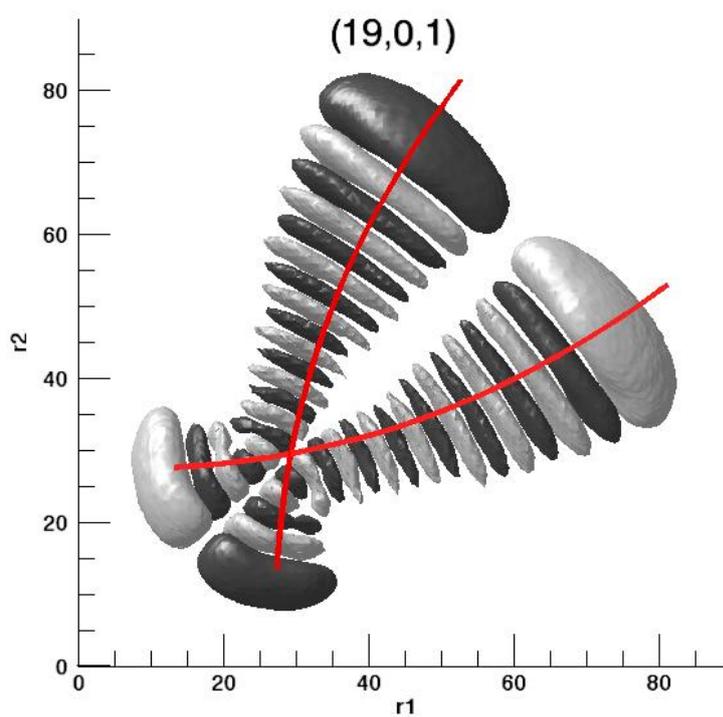


FIGURE 8.12 – Orbites périodiques locales superposées à la fonction d'onde vibrationnelle $(19,0,1)$.

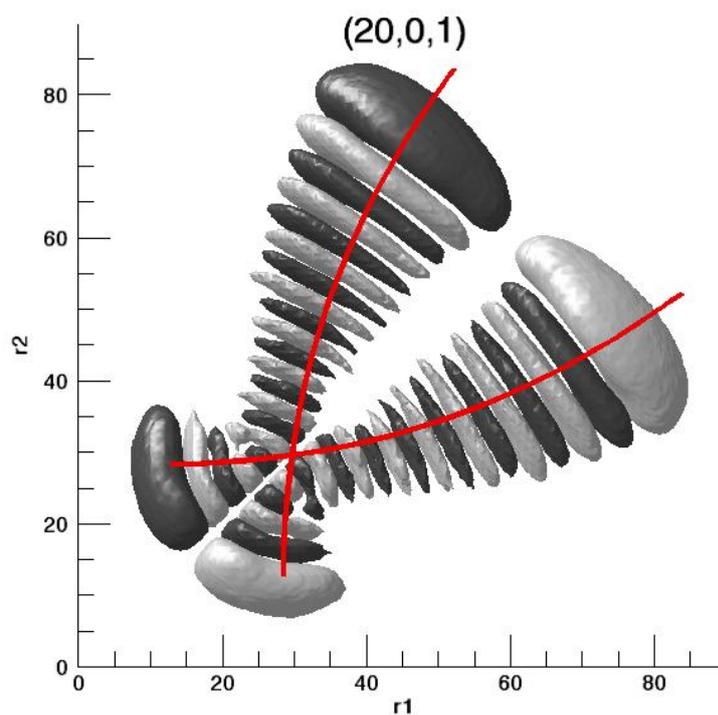


FIGURE 8.14 – Orbites périodiques locales superposées à la fonction d'onde vibrationnelle $(20,0,1)$.

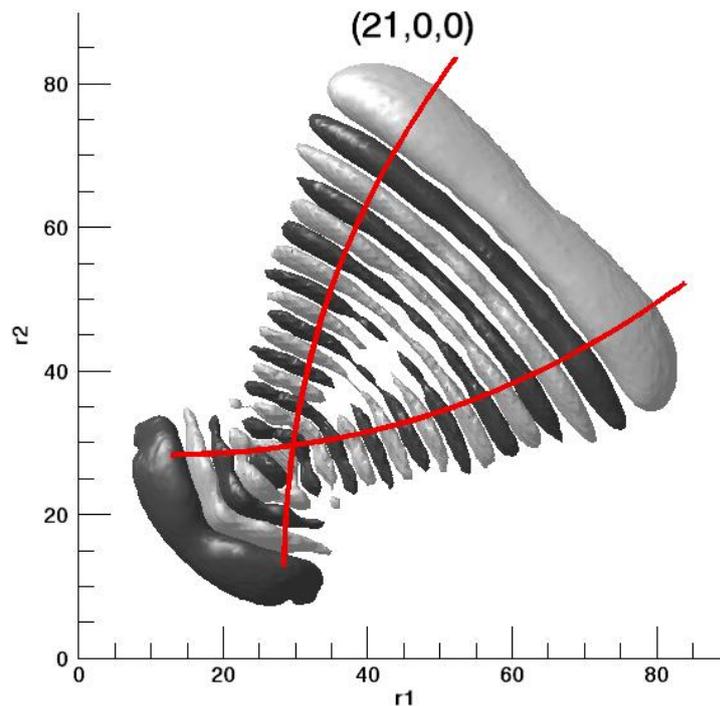


FIGURE 8.13 – Orbites périodiques locales superposées à la fonction d’onde variationnelle (21,0,0).

8.2 Le cas de H_2O

La molécule d’eau a été largement utilisée dans la littérature pour tester différents modèles théoriques. Elle est devenue une référence grâce notamment, au nombre important de données expérimentales la concernant [108, 109]. La plupart des travaux effectués sur la dynamique vibrationnelle de cette molécule ont utilisé des modèles empiriques simplifiés [74]. Ces travaux se sont concentrés essentiellement sur les modes de vibration d’élongation [59, 60]. Un bon exemple est notre étude des hamiltoniens effectifs en résonance 1:1 de la partie II. Plusieurs tentatives ont cependant été faites d’inclure le mode de pliage avec des succès plus ou moins mitigés.

Pour notre étude, nous utilisons la surface d’énergie potentielle construite par Partridge et Schwenke [95]. Les calculs quantiques avec cette surface donnent des résultats d’une grande précision pour les données spectroscopiques. La validité de cette surface d’énergie potentielle pour des niveaux de vibration-rotation très élevés a été confirmée par de nombreux résultats expérimentaux mais n’a pas été, à notre

connaissance, utilisée pour une comparaison de résultats classiques et quantiques sur la dynamique vibrationnelle. L'un des atouts de cette surface, est qu'elle inclut des corrections dépendant des masses des noyaux. Ces corrections sont des contributions au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer. Cette particularité nous permettra, dans le chapitre suivant, d'effectuer une étude de substitutions isotopiques où la variation des masses n'affectera pas uniquement la partie cinétique de l'hamiltonien.

8.2.1 Comportement des orbites périodiques en fonction de l'énergie

Recherche des orbites périodiques

Pour cette étude des molécules du groupe de symétrie C_{2v} , nous avons considéré la molécule d'eau d'abondance principale, c'est-à-dire $H_2^{16}O$. Nous avons recherché les familles d'orbites périodiques correspondant aux modes de vibration normaux en suivant la procédure décrite dans le paragraphe précédent. Le résultat se trouve sur la figure 8.15. Sur cette figure la famille d'orbites périodiques correspondant au mode d'élongation antisymétrique est représentée en noir (as), celle correspondant au mode d'élongation symétrique est en rouge (ss) et celle correspondant au mode de pliage est en vert (b). Comme pour le cas de SO_2 on observe une bifurcation sur les orbites d'élongation symétrique qui donne naissance à 2 nouvelles familles d'orbites périodiques locales (loc). Cette bifurcation est elle aussi une bifurcation de brisure de symétrie super-critique avec une valeur propre de la matrice de monodromie égale à 1. Par rapport au cas de SO_2 cette bifurcation arrive beaucoup plus tôt en énergie (aux alentours de 2600 cm^{-1}) ce qui témoigne du caractère local de H_2O . Nous avons aussi observé quatre autres bifurcations pour cette molécule. La première, survient sur les deux familles d'orbites locales vers 14660 cm^{-1} . Cette bifurcation est en fait une double bifurcation : une sur chaque famille d'orbites locales. C'est une bifurcation pour laquelle la matrice de monodromie présente une valeur propre égale à -1. La valeur propre -1 est caractéristique d'une bifurcation de doublement de période. Elle donne naissance aux orbites (l-b). Une seconde bifurcation de doublement de période apparaît sur les orbites locales vers 19640 cm^{-1} . La troisième bifurcation est

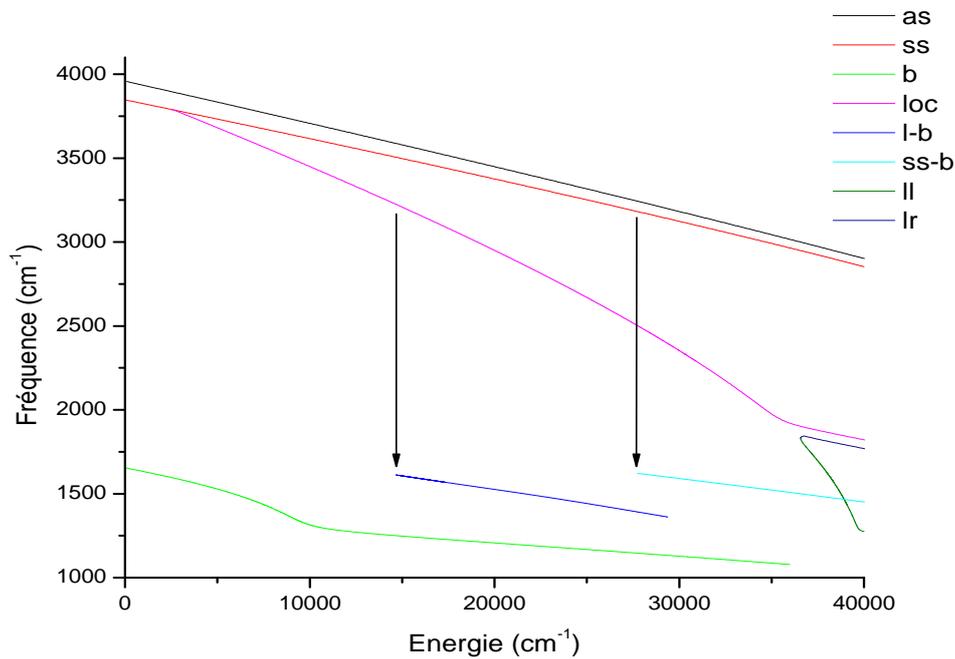


FIGURE 8.15 – Fréquence des orbites périodiques de H_2O en fonction de l'énergie.

aussi une bifurcation de doublement de période et survient sur la famille d'orbites (ss) aux alentours de 27700 cm^{-1} . Elle donne naissance aux orbites périodiques (ss-b). Enfin, la dernière bifurcation se manifeste aux alentours de 37000 cm^{-1} . C'est une bifurcation noeud-col qui crée deux familles d'orbites périodiques. La famille dont la fréquence décroît rapidement semble prolonger la ligne décrite par les orbites locales avant l'apparition de la bifurcation. La fréquence des orbites périodiques de la seconde famille, quant à elle, diminue plus lentement et suit parallèlement celle des orbites locales après la bifurcation. Pour ces raisons, nous avons choisi d'appeler la famille d'orbites dont la fréquence diminue rapidement des orbites locales lentes (ll) et celle dont la fréquence diminue lentement des orbites locales rapides (lr).

Ces différentes bifurcations ont des conséquences sur la stabilité des orbites périodiques. En premier lieu, la bifurcation de brisure de symétrie brise la stabilité de la famille (ss) pour la rendre instable après la bifurcation. Les deux familles (loc), créées par cette bifurcation sont alors stables. La première bifurcation de doublement de période se produisant sur ces familles (loc) les rend instables, avant que

la seconde bifurcation de doublement de période ne leur rende cette stabilité. La famille (l-b) créée est quant à elle stable. La bifurcation de doublement de période intervenant sur la famille (ss) crée la famille (ss-b) qui est alors stable et laisse (ss) instable. Enfin, les familles (ll) et (lr) créées par la bifurcation noeud-col sont respectivement stable et instable. La situation est résumée sur la figure 8.16

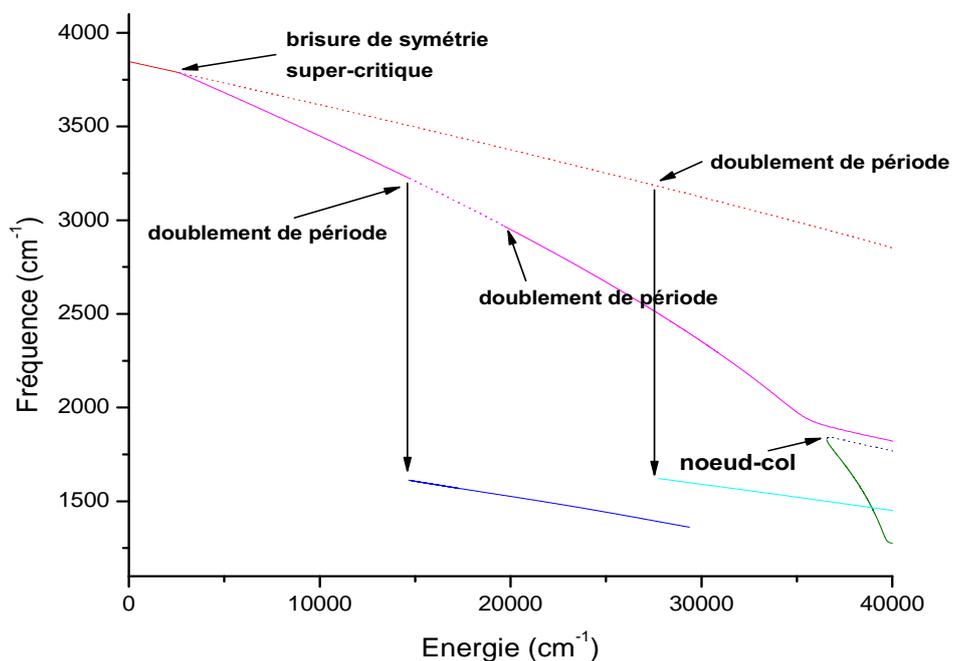


FIGURE 8.16 – Bifurcations et stabilité des différentes familles d’orbites périodiques. Les traits pleins représentent les familles stables et les pointillés les familles instables.

Transition normal/local.

De la même façon que pour SO_2 nous avons superposé les orbites locales sur les lignes de niveau de la fonction d’énergie potentielle, figure 8.17.

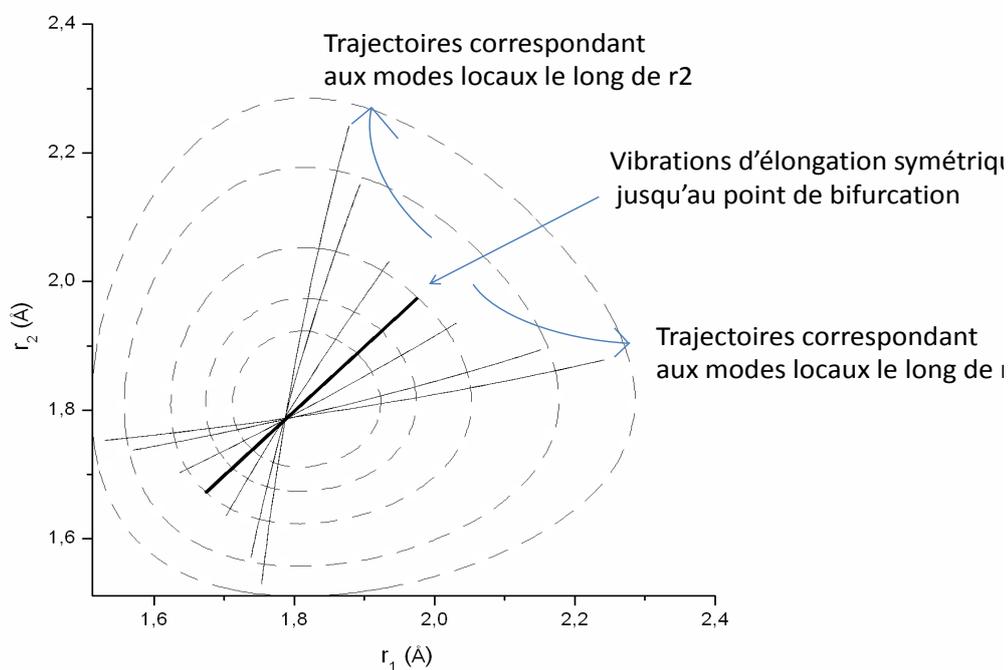


FIGURE 8.17 – Trajectoires locales de H_2O (traits pleins) se couchant sur les liaisons de valence de la molécule superposées aux lignes de niveau (tirets) de la fonction d'énergie potentielle.

Ces orbites se couchent sur les liaisons de valence assez rapidement à mesure que l'énergie augmente. Les angles de déviation de ces orbites, représentés sur la figure 8.18, augmentent ou diminuent rapidement après la bifurcation, témoignant d'une rapide localisation. Vers 20000 cm^{-1} la localisation est presque totale et on est en présence de deux oscillateurs, chacun mettant en jeu un atome d'hydrogène et l'atome d'oxygène central.

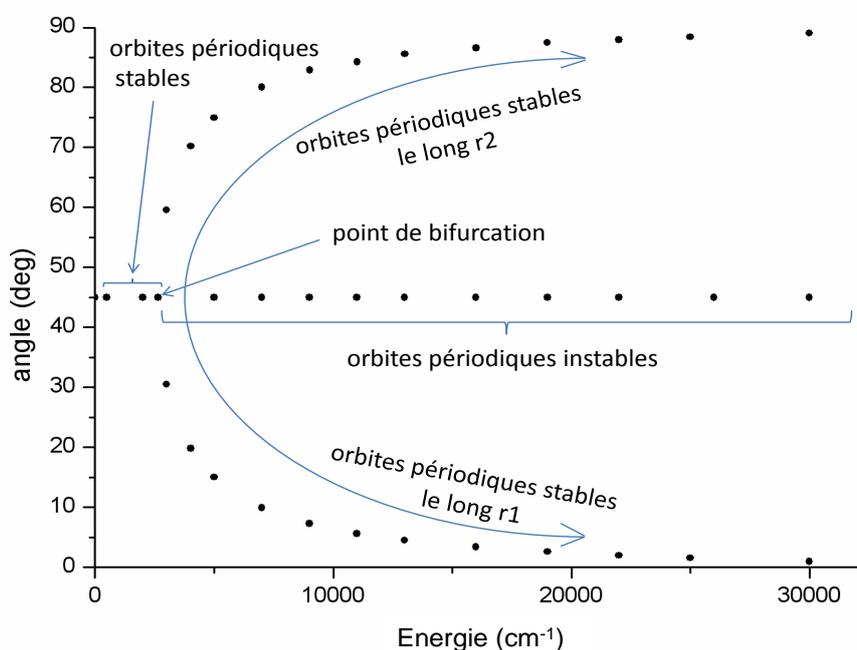


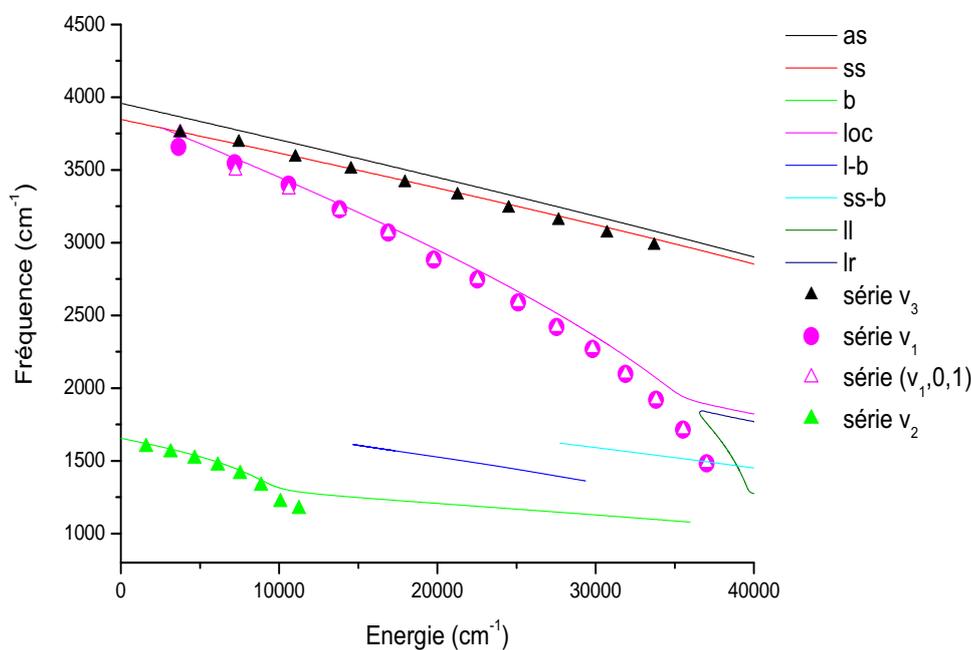
FIGURE 8.18 – Angles de déviation des orbites périodiques de H_2O en fonction de l'énergie.

8.2.2 Etats stationnaires et orbites périodiques

Comparaison énergétique et fréquentielle

Pour repérer les différentes séries de niveaux d'énergie quantiques de H_2O , le calcul DVR n'est d'aucun secours. En effet cette méthode de calcul ne donne aucune attribution (nombres quantiques) et il faut alors avoir recours à un autre calcul. Pour nous aider à trouver dans la liste de valeurs propres que propose le calcul DVR, les niveaux susceptibles d'appartenir aux différentes séries que l'on souhaite identifier, nous les comparons aux niveaux d'énergie donnés par un hamiltonien issu de la méthode des transformations de contact. Cet hamiltonien effectif a été construit en ne considérant qu'une seule résonance entre les modes d'élongation symétrique et antisymétrique. Notre tâche a été également grandement simplifiée par le travail de Li et Guo [102] qui ont attribué un grand nombre d'états à partir d'un calcul DVR

et notamment les doublets dégénérés dont il va être question. Nous avons recherché quatre séries de niveaux quantiques qui sont représentées sur la figure 8.19. La série v_3 est telle que les nombres quantiques des niveaux qui la composent, sont de la forme $(0,0,v_3)$. La série v_2 désigne, elle aussi, les niveaux dont les nombres quantiques sont de la forme $(0,v_2,0)$. Les séries v_1 et $(v_1,0,1)$ désignent des niveaux quantiques dont l'attribution peut ne pas correspondre avec l'étiquetage de la série. Du fait de la localisation de ces états, l'identification par des nombres quantiques attachés à des modes normaux ne fonctionne plus à partir d'une certaine énergie. Cependant, pour les premiers niveaux, avant que la localisation se soit installée, la labellisation des niveaux par des nombres quantiques attachés aux modes normaux est valable. C'est pourquoi, dans un souci d'homogénéité avec les notations adoptées pour SO_2 , nous avons décidé tout de même, d'appeler ces séries v_1 et $(v_1,0,1)$. Pour les états où la localisation est déjà bien marquée, une autre identification repère les différents niveaux. Pour un doublet de niveaux dégénérés donné on notera les niveaux correspondants $[v,0]_{\pm}$, repérant les états localisés comportant v quanta d'excitation avec le signe $+$ pour l'état symétrique et $-$ pour l'état antisymétrique.


 FIGURE 8.19 – Orbites périodiques de H_2O et séries de niveaux d'énergie quantiques.

La molécule d'eau est connue pour son caractère local et notamment, pour le fait de posséder certains niveaux d'énergie s'organisant en doublets dégénérés. Ces doublets sont une conséquence directe de la bifurcation de brisure de symétrie super-critique observée sur les orbites périodiques. La dégénérescence et la localisation de ces niveaux s'accroissent à mesure que l'énergie augmente.

Comparaison spatiale

En traçant les fonctions d'onde correspondant aux séries v_1 et $(v_1, 0, 1)$ on observe la localisation graduelle de ces états. L'ensemble des fonctions d'onde de ces séries est représenté sur les figures 8.20, 8.21, 8.22, 8.23, 8.24, 8.25. Les premiers niveaux, jusqu'à 3 quanta d'excitation, sont labellisés par des nombres quantiques attachés aux modes normaux. Les niveaux supérieurs montrent une localisation prononcée et sont étiquetés avec la notation locale $[v, 0]_{\pm}$.

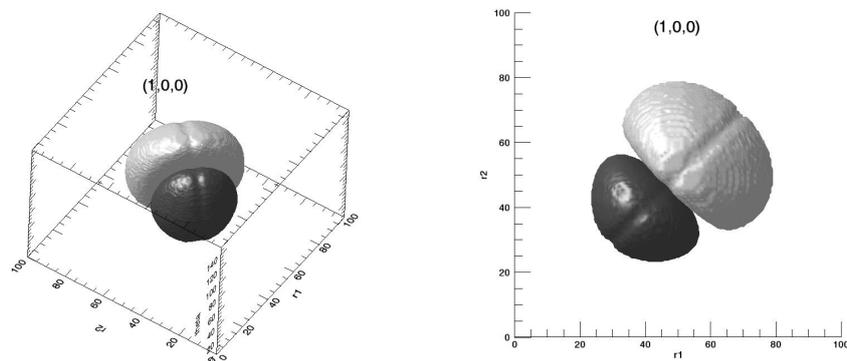


FIGURE 8.20 – Vues 3d et plane de la fonction d'onde DVR (1,0,0) de la série v_1 de H_2O .

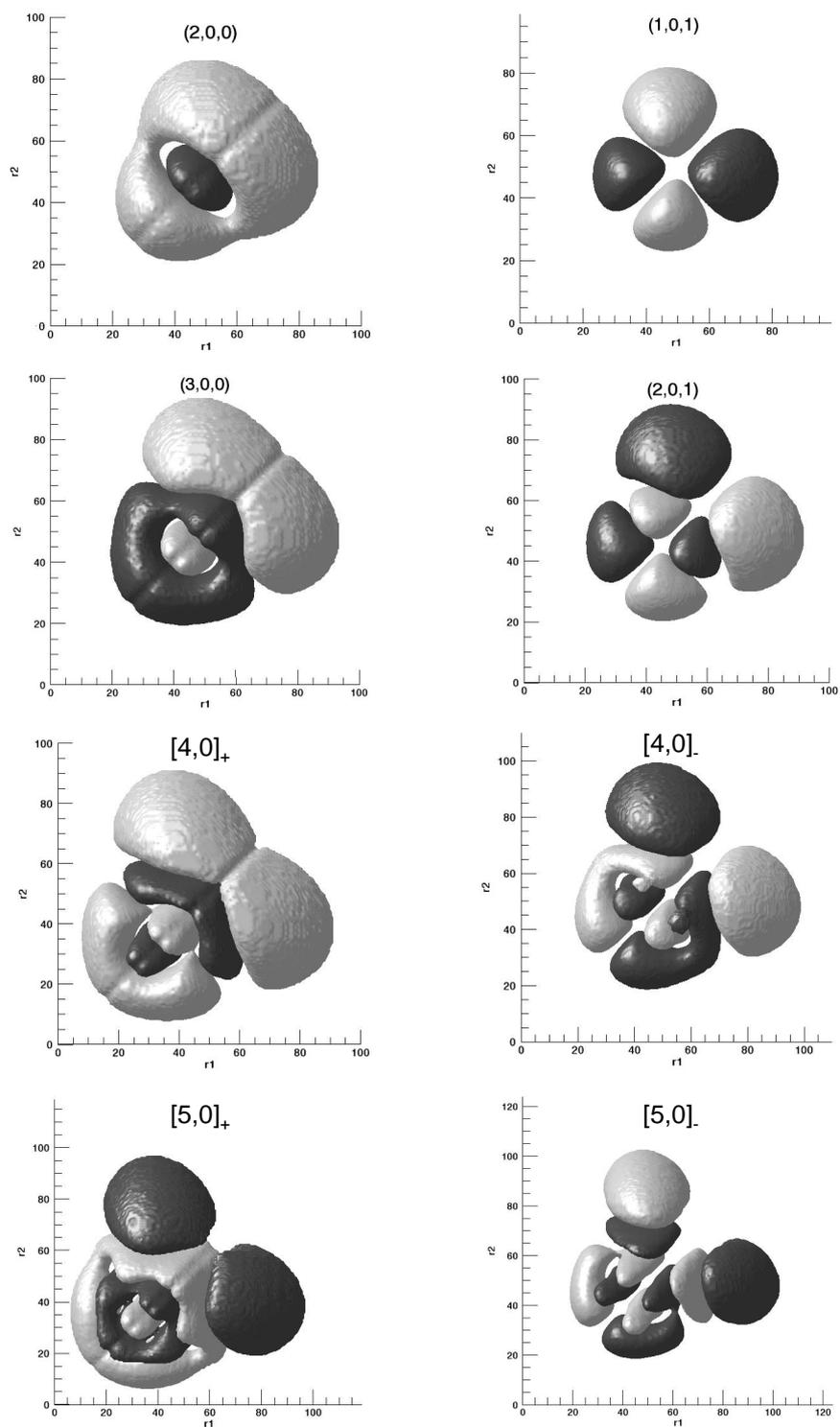
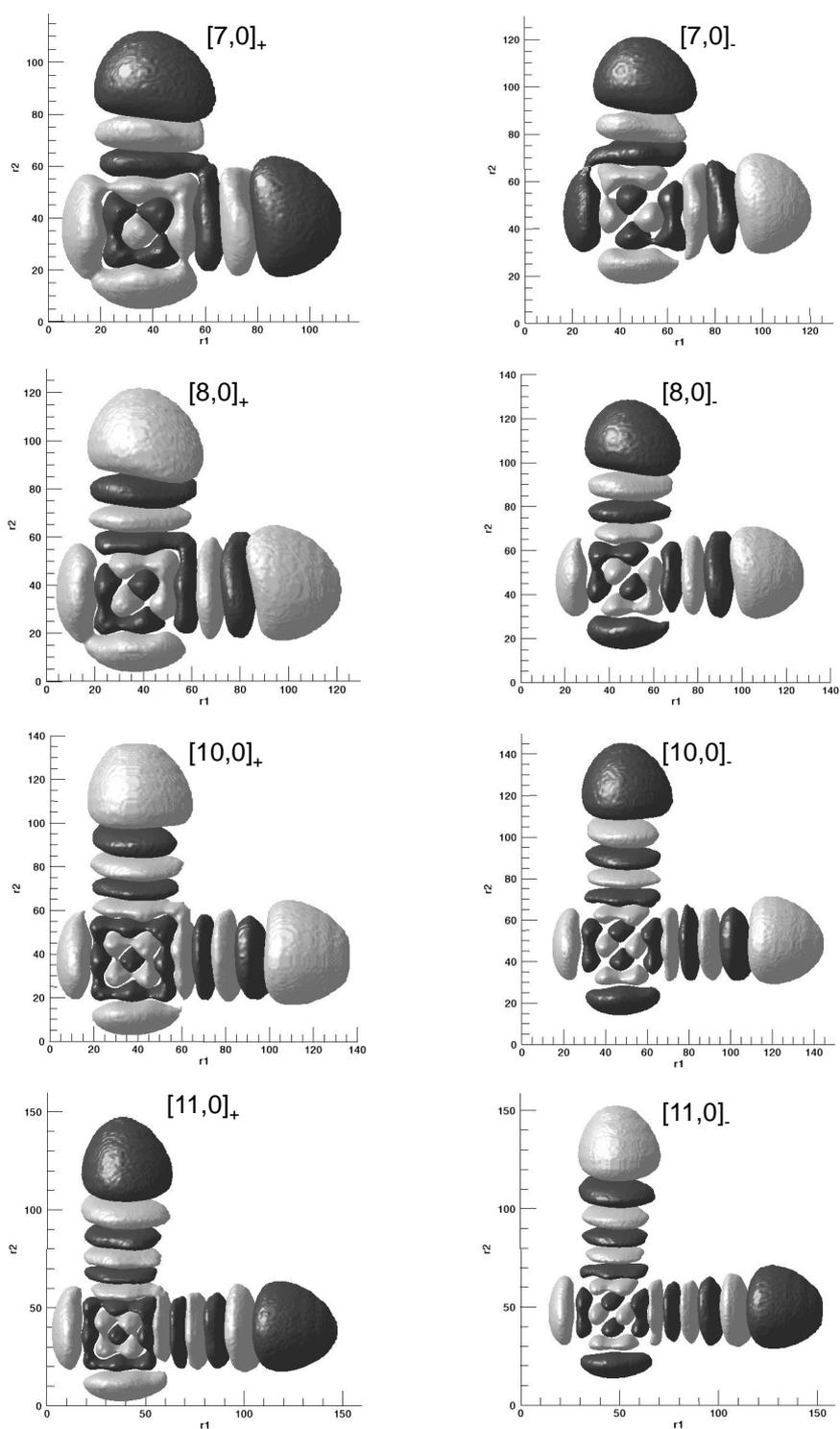


FIGURE 8.21 – Fonctions d'onde DVR de la série v_1 de H_2O .

FIGURE 8.22 – Fonctions d'onde DVR de la série v_1 de H_2O (suite).

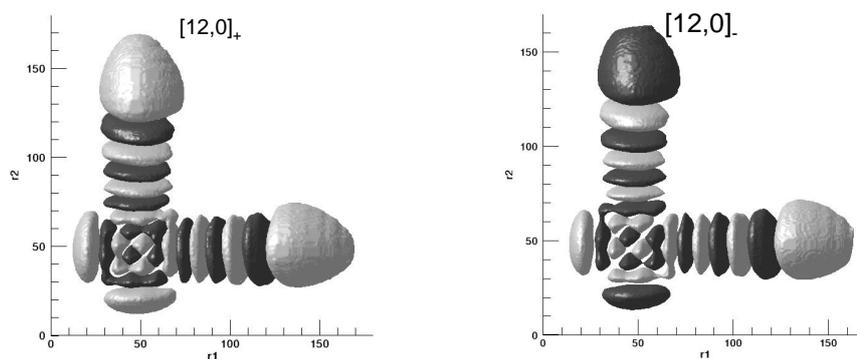


FIGURE 8.23 – Fonctions d’onde DVR de la série v_1 de H_2O (suite).

Les fonctions d’onde $[14,0]_+$ et $[14,0]_-$ sont superposées aux orbites périodiques locales.

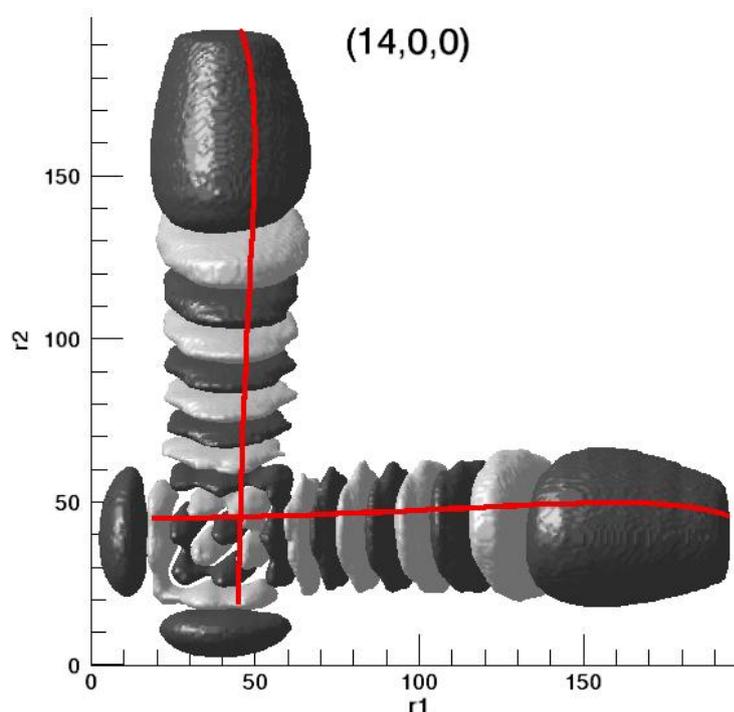


FIGURE 8.24 – Orbites périodiques locales superposées à la fonction d’onde DVR $[14,0]_+$.

Certaines fonctions d’onde sont absentes de la liste. Les états $[6,0]_{\pm}$, $[9,0]_{\pm}$ et $[13,0]_{\pm}$, présentent des résonances avec d’autres états. L’effet de ces résonances est

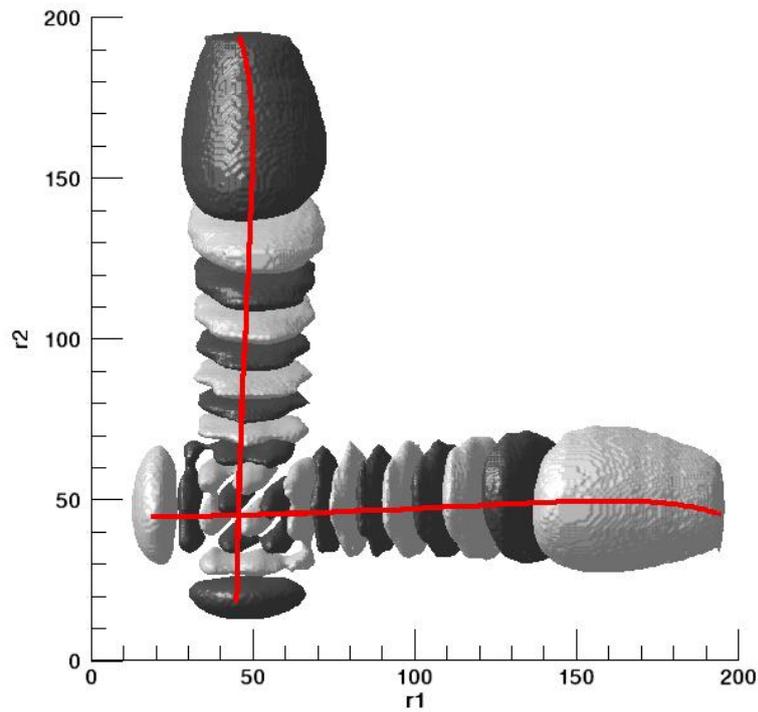


FIGURE 8.25 – Orbites périodiques locales superposées à la fonction d’onde DVR [14,0]-.

de perturber l’allure des fonctions d’onde et casse la dégénérescence quasi parfaite entre les niveaux symétriques et antisymétriques. Ces fonctions d’onde, ainsi que celles des états avec lesquelles elles sont en résonance, sont représentées sur les figures 8.26, 8.27, 8.28, 8.29, 8.30, 8.31.

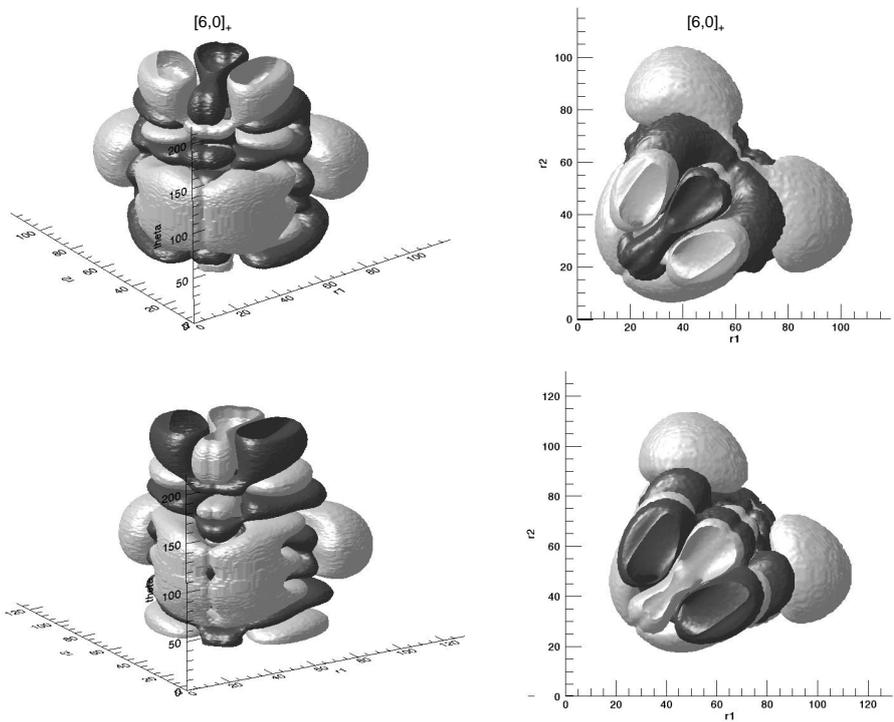


FIGURE 8.26 – Fonction d'onde DVR $[6,0]_+$ et sa partenaire résonante.

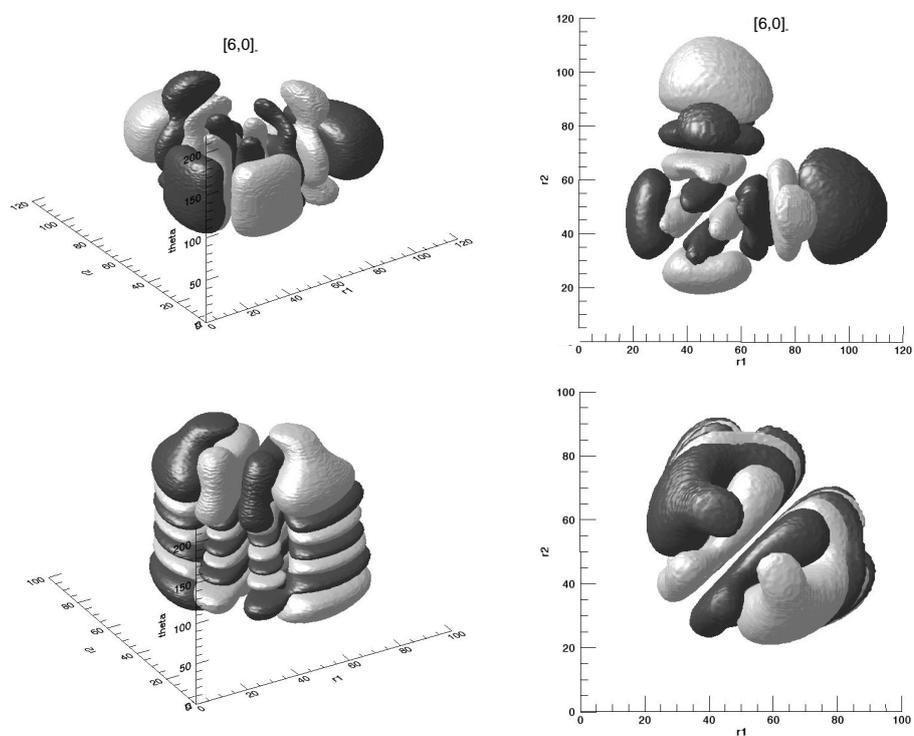
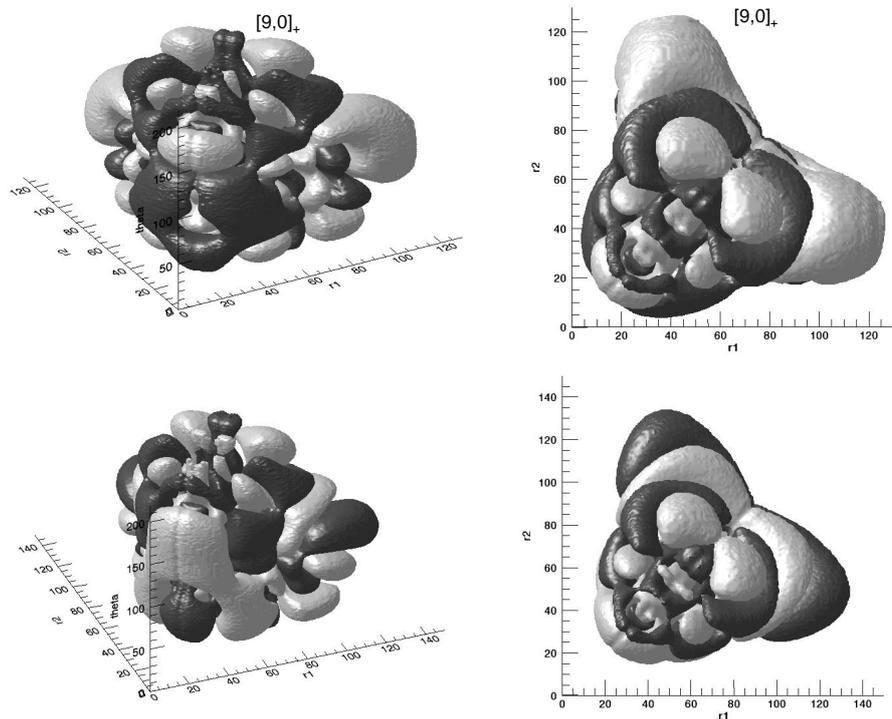
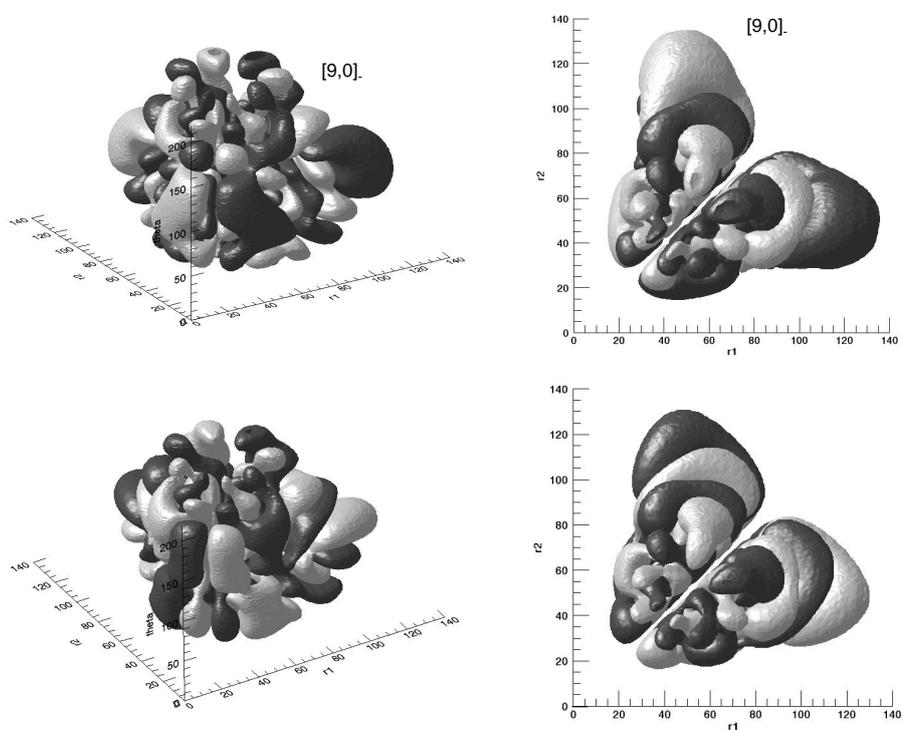


FIGURE 8.27 – Fonction d'onde DVR $[6,0]_-$ et sa partenaire résonante.

FIGURE 8.28 – Fonction d'onde DVR $[9,0]_+$ et sa partenaire résonante.FIGURE 8.29 – Fonction d'onde DVR $[9,0]_-$ et sa partenaire résonante.

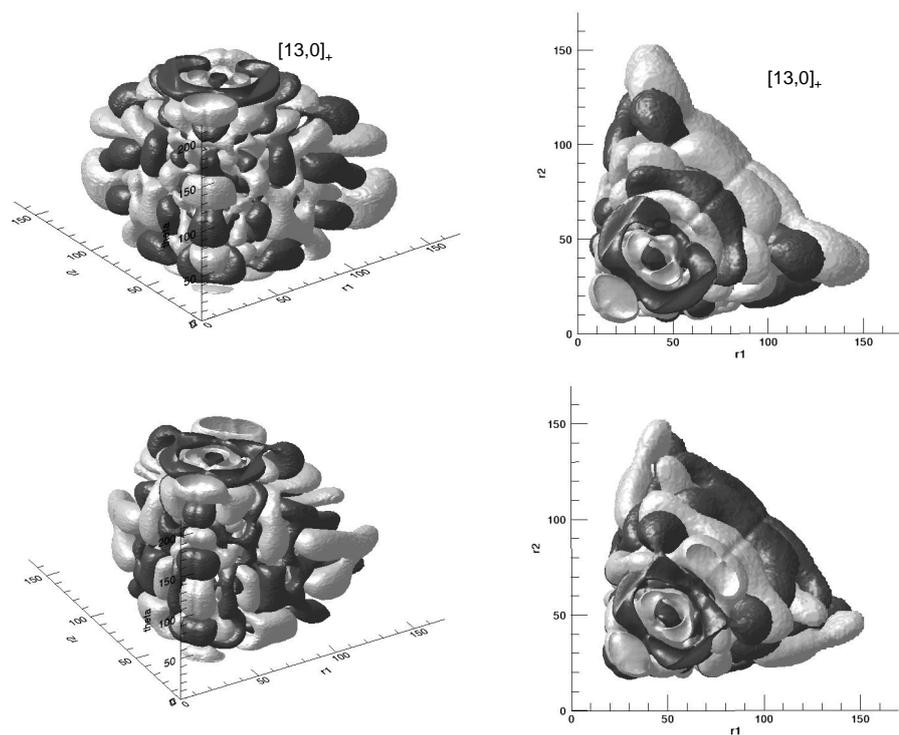


FIGURE 8.30 – Fonction d’onde DVR $[13,0]_+$ et sa partenaire résonante.

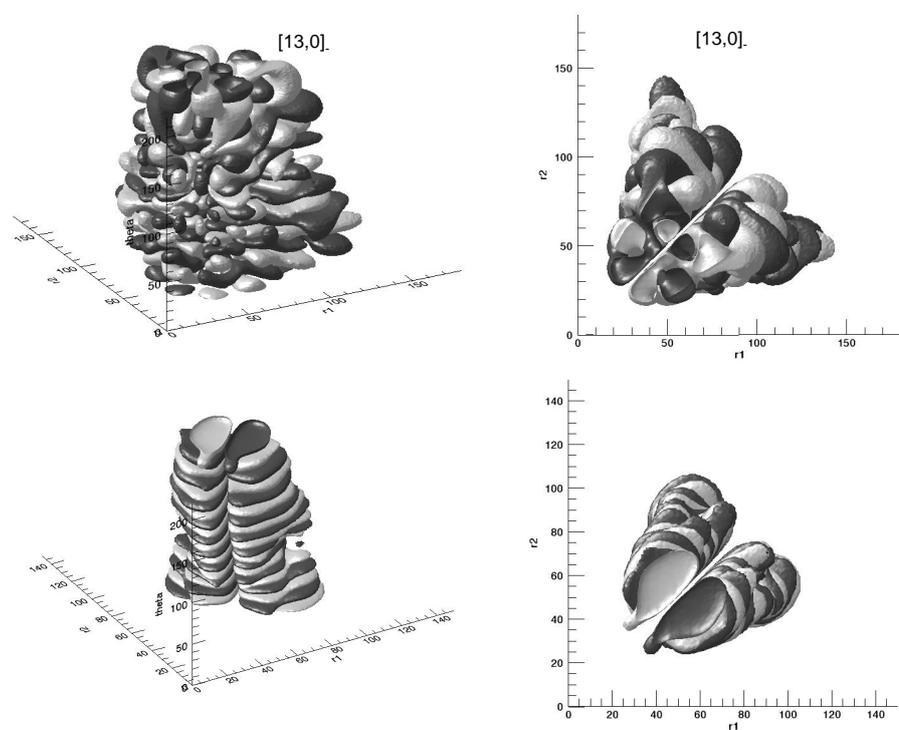


FIGURE 8.31 – Fonction d’onde DVR $[13,0]_-$ et sa partenaire résonante.

Chapitre 9

Substitutions isotopiques brisant la symétrie C_{2v}

9.1 Introduction et méthode

Dans ce chapitre nous étudierons l'effet de substitutions isotopiques sur les orbites périodiques et les états quantiques. Nous essaierons de comprendre les changements qui surviennent lorsque l'on brise la symétrie C_{2v} de la molécule et que l'on passe à une molécule appartenant au groupe de symétrie C_s . Les molécules du groupe C_s ont déjà fait l'objet d'études par les orbites périodiques et leurs bifurcations. Joyeux et al. [110] ont notamment étudié, par diverses méthodes, l'impact de bifurcations noeud-col qui se produisent en cascade dans certaines molécules de type C_s . Ces bifurcations en cascade arrivent lorsque la molécule s'approche de la linéarité ou de la dissociation. En chimie, la méthode des substitutions isotopiques est bien connue pour étudier les mécanismes de réaction et pour attribuer des lignes spectrales à certaines liaisons chimiques. Dans le cas des réactions chimiques, les effets isotopiques ont été reconnus responsables du changement du point d'énergie zéro. La dépendance inhabituelle du taux de formation de l'ozone avec les isotopes de l'oxygène en est un très bon exemple [111, 112, 113, 114, 115].

Notre méthode ici, sera de partir de la molécule de symétrie C_{2v} et de briser cette symétrie en changeant la masse d'un des atomes. La masse sera incrémentée par petits pas discrets, produisant ainsi des molécules virtuelles, pour finir par une masse

correspondant à une espèce réelle. Pour les molécules triatomiques notre méthode sera de faire varier la masse d'un des atomes périphériques de la molécule, produisant ainsi une espèce dont les masses sont : m , M , $m + \Delta m$, où M est la masse de l'atome central et m celle des atomes périphériques pour la molécule C_{2v} . Pour chaque espèce $(m, M, m + \Delta m)$ nous rechercherons les orbites périodiques et leurs bifurcations. Cette méthode permet alors de considérer les phénomènes de bifurcation, non plus dépendant d'un seul paramètre (l'énergie), mais de deux paramètres (énergie et masse). Cette démarche pourrait faire croire à une analyse de bifurcation en codimension 2 (2 paramètres), mais ne fait que la simuler par un grand nombre d'analyses en codimension 1.

9.2 Substitutions isotopiques sur SO_2

9.2.1 Effets des substitutions isotopiques sur les orbites périodiques

Pour étudier l'effet de substitutions isotopiques sur la molécule SO_2 , nous sommes partis de $^{16}OS^{16}O$ de symétrie C_{2v} , en considérant l'atome de soufre ^{32}S . Nous avons alors incrémenté la masse de l'atome d'oxygène se trouvant sur la liaison repérée par la coordonnée r_1 . Pour trouver les familles d'orbites périodiques pour la nouvelle molécule $(m, M, m + \Delta m)$ ainsi construite, nous avons supposé que les changements sur les conditions initiales des orbites des différentes familles pour la molécule C_{2v} et l'espèce $(m, M, m + \Delta m)$ étaient infinitésimaux. Avec cette hypothèse, la convergence du code de calcul vers une orbite périodique pour $(m, M, m + \Delta m)$ se fait en fixant les conditions initiales sur les orbites périodiques du cas C_{2v} . Une fois les orbites périodiques repérées pour une masse donnée, nous incrémentons encore la masse. La recherche des orbites périodiques avec cette nouvelle masse se fait alors avec les conditions initiales données par la masse précédente et on procède ainsi jusqu'à la masse désirée.

Pour SO_2 , nous avons incrémenté la masse par pas de 0.5 uma, pour atteindre l'espèce $^{16}OS^{18}O$. Cette variation de masse de 2 uma est faible comparée à la masse de l'oxygène de départ. L'effet des différentes substitutions isotopiques est de diminuer la fréquence des orbites. Ceci est tout à fait normal compte tenu du fait que la

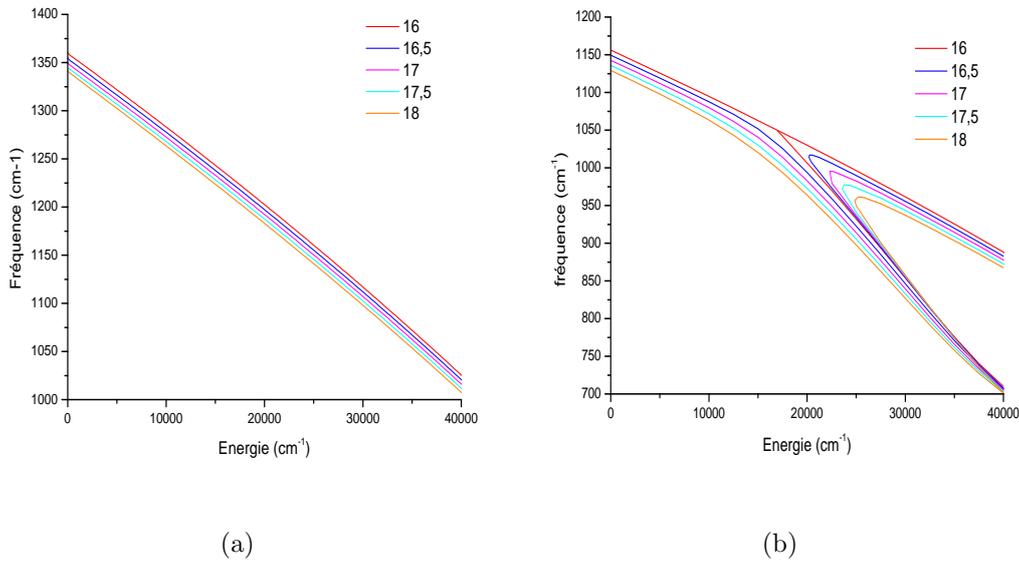


FIGURE 9.1 – Effet des substitutions isotopiques : a) sur les familles d’orbites périodiques issues de l’ancienne famille (as) du cas C_{2v} ; b) sur les familles d’orbites périodiques issues de l’ancienne famille (ss) du cas C_{2v} avec création de nouvelles familles par une bifurcation noeud-col.

fréquence d’un oscillateur est inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse. Sur la figure 9.1, les lignes représentatives des familles d’orbites périodiques initialement (as) et (ss) pour le cas C_{2v} descendent avec la masse. Dès que la symétrie C_{2v} de la molécule est brisée, la bifurcation de brisure de symétrie se produisant sur la famille (ss) de C_{2v} et donnant naissance aux familles (loc), disparaît. A partir de maintenant nous appellerons cette bifurcation de brisure de symétrie du cas C_{2v} , une bifurcation fourche, afin d’éviter toute confusion avec la brisure de la symétrie C_{2v} de la molécule. A la place de cette bifurcation fourche, on observe une bifurcation noeud-col qui donne naissance à deux familles d’orbites : une dont les fréquences viennent se calquer sur les fréquences des anciens modes (loc) et une autre dont les fréquences semblent suivre parallèlement celles des anciens modes (ss).

En suivant notre idée de caractériser les trajectoires des différentes familles d’orbites périodiques, nous avons reporté sur la figure 9.2 l’angle moyen des orbites issues de la famille (ss) ainsi que l’angle des familles créées par la bifurcation noeud-col. Les différentes notations qui apparaissent sur cette figure seront introduites dans

le paragraphe suivant. L'angle des familles dérivant de (ss) décroît avec la masse, montrant que pour ces orbites des modes d'oscillation suivant r_1 s'installent. Pour la famille issue de la bifurcation noeud-col dont la fréquence diminue rapidement, l'angle croît pour tendre vers 90° . Pour l'autre famille issue de cette bifurcation, l'angle décroît pour tendre vers 45° . On a donc un mode d'oscillation sur la liaison r_2 et un autre qui vient s'installer sur la bissectrice. Dans le paragraphe suivant, lorsque nous étudierons $^{16}\text{OS}^{18}\text{O}$, nous introduirons une nomenclature précise pour les différentes familles d'orbites périodiques.

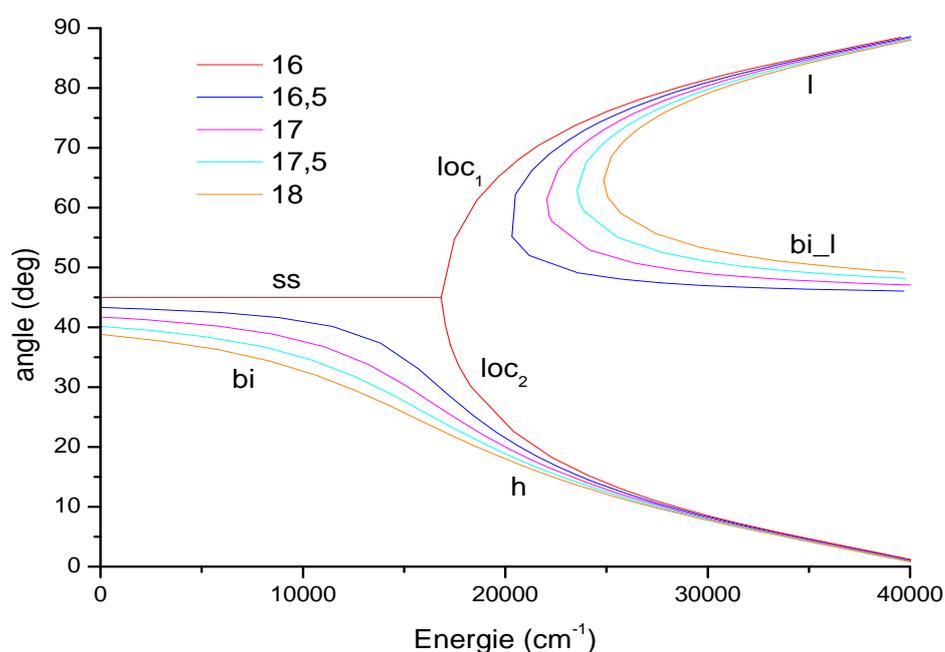


FIGURE 9.2 – Angle moyen de déviation des orbites périodiques issues de l'ancienne famille (ss) et de la bifurcation noeud-col en fonction de l'énergie et de la masse de l'oxygène.

9.2.2 Etude détaillée de $^{16}\text{OS}^{18}\text{O}$

Les substitutions isotopiques successives nous ont amené sur la molécule $^{16}\text{OS}^{18}\text{O}$. Nous allons détailler ici l'organisation des orbites périodiques ainsi que les niveaux

quantiques calculés pour cette espèce.

Orbites périodiques

Si on regarde l'allure des orbites périodiques des familles issues de l'ancienne famille (as) de C_{2v} , on s'aperçoit que ces trajectoires ressemblent beaucoup à celles des orbites (as). De plus l'ensemble des fréquences de la famille semble subir un déplacement global vers le bas en gardant une variation avec l'énergie qui est la même que pour (as) de C_{2v} . Ne pouvant pas parler de modes antisymétriques pour la symétrie C_s , nous choisissons d'appeler ces modes, des modes transverses, dans le sens où ils semblent couper la droite bissectrice dans le plan (r_1, r_2) perpendiculairement. Pour repérer la famille de ces orbites périodiques nous lui donnerons la désignation (t). Pour la famille d'orbites issue de la famille (ss) de C_{2v} , l'allure des trajectoires évolue avec l'énergie. A basse énergie, ces orbites sont voisines de la droite bissectrice. A mesure que l'énergie augmente, ces trajectoires s'abaissent dans la liaison r_1 . Du point de vue des fréquences de ces modes d'oscillation, on voit qu'elles semblent suivre parallèlement celles des orbites (ss) pour s'incliner sur la ligne des orbites (loc) de C_{2v} . Ces orbites périodiques changent donc de nature avec l'énergie. Pour les faibles énergies elles peuvent être qualifiées de modes bissecteurs et repérées par (bi), en réservant le terme symétrique au cas C_{2v} . A haute énergie, ces modes oscillent le long de la coordonnée r_2 , qui est la liaison attachée à l'oxygène le plus lourd. Pour cette raison on les appellera (h), pour *heavy*. Les orbites créées par la bifurcation noeud-col se séparent en une famille dont la fréquence diminue rapidement avec l'énergie et une famille dont la fréquence diminue moins rapidement. Si on considère la famille dont la fréquence diminue rapidement, on peut constater que ces orbites se localisent dans la liaison r_2 , qui porte l'oxygène ^{16}O . Du point de vue de la fréquence, elle se rapproche de plus en plus de celles des modes (loc) de C_{2v} . Nous appellerons ces orbites des modes légers, repérés par (l), pour *light*. L'autre famille créée par la bifurcation noeud-col possède des fréquences qui semblent continuer la ligne des fréquences des modes (bi). Les trajectoires pour ces modes se rapprochent de la bissectrice dans le plan (r_1, r_2) . Pour ces raisons nous les appellerons aussi des modes bissecteurs avec la dénomination (bi_l). Toutes ces

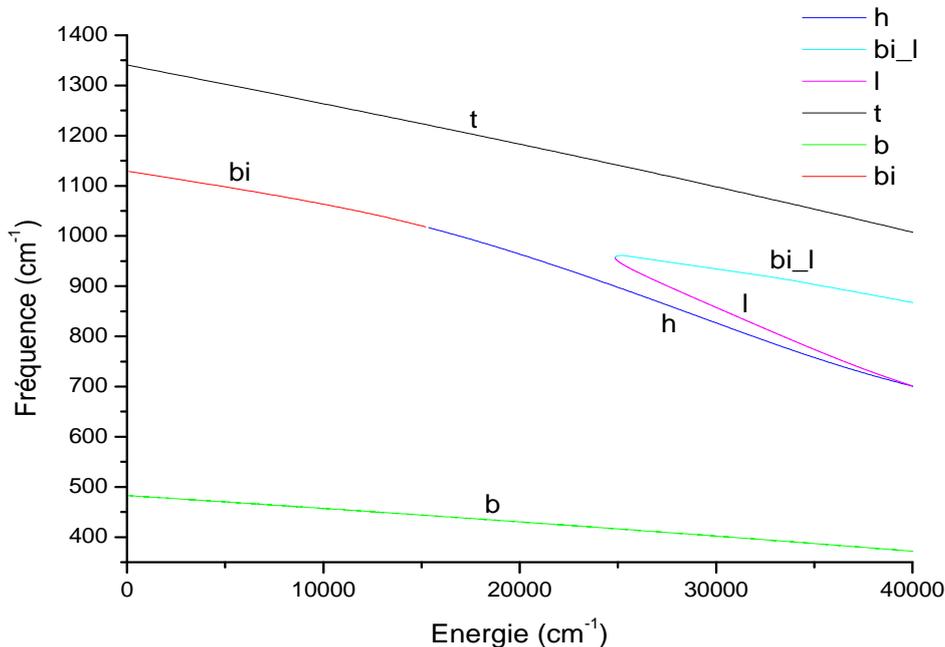


FIGURE 9.3 – Familles d’orbites périodiques de $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ en fonction de l’énergie.

familles d’orbites périodiques sont représentées sur la figure 9.3, alors que l’allure des trajectoires de ces familles est sur la figure 9.4.

Du point de vue de la stabilité de ces familles d’orbites périodiques, la situation est la suivante. Les familles (bi) et (t) sont stables et le restent sur toute la plage d’énergie considérée (40000 cm^{-1}). Les familles (bi_l) et (l) se partagent en une famille stable (l) et une famille instable (bi_l). La famille (bi_l) reste instable jusqu’à 40000 cm^{-1} et ne subit pas de bifurcation. La famille (l), pour sa part, subit une bifurcation aux alentours de 29730 cm^{-1} et perd sa stabilité. Pour cette bifurcation, la matrice de monodromie possède une valeur propre égale à 1 et la bifurcation est donc de brisure de symétrie. La stabilité de ces orbites ainsi que les bifurcations qu’elles subissent sont représentées sur la figure 9.5.

La brisure de la symétrie C_{2v} par les substitutions isotopiques a complètement bouleversé l’organisation des familles d’orbites périodiques. La victime de cette brisure de symétrie est la bifurcation fourche du cas C_{2v} , qui n’existe plus. Ceci est parfaitement compréhensible car dans le cas C_{2v} l’hamiltonien est symétrique dans

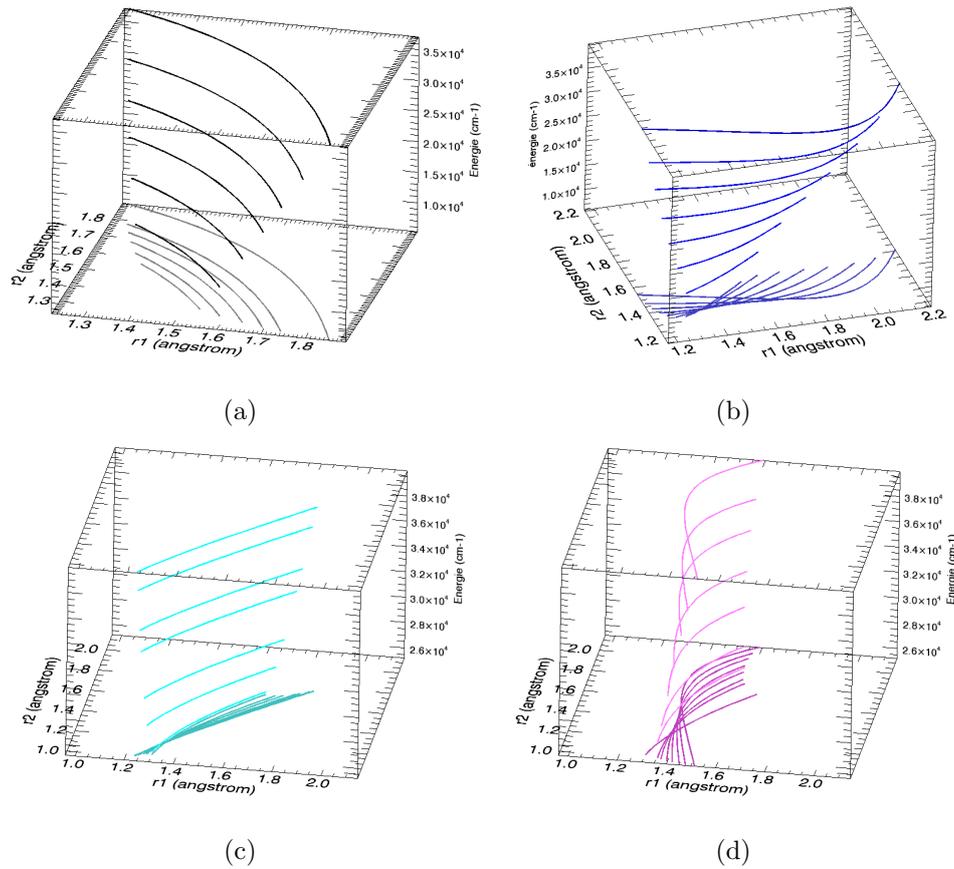


FIGURE 9.4 – Orbites périodiques de $^{16}O^{18}O$ dans le plan (r_1, r_2) pour différentes énergies avec leur projection dans le plan inférieur. a) trajectoires de la famille (t); b) trajectoires des familles (bi)/(h); c) trajectoires de la famille (bi.l). d) trajectoires de la famille (l).

les variables r_1 et r_2 qui peuvent être interchangeables. La bifurcation fourche se comprend alors comme un phénomène relié à la forme du potentiel. Lorsque l'on passe à la symétrie C_s , la partie potentielle de l'hamiltonien n'est pas affectée car la fonction potentielle de Martin-Zuniga ne dépend pas des masses des noyaux, mais la partie cinétique, elle, est affectée. De ce fait les phénomènes observés pour le cas C_s peuvent être qualifiés de cinétiques.

Ces effets cinétiques peuvent, en fait, se ramener à des effets sur la partie potentielle en travaillant en coordonnées de Jacobi. Ces coordonnées sont définies par le repère de deux distances et d'un angle. La première distance, qui sera notée r , est la distance entre l'atome de soufre central et l'atome d'oxygène ^{18}O . Cette coor-

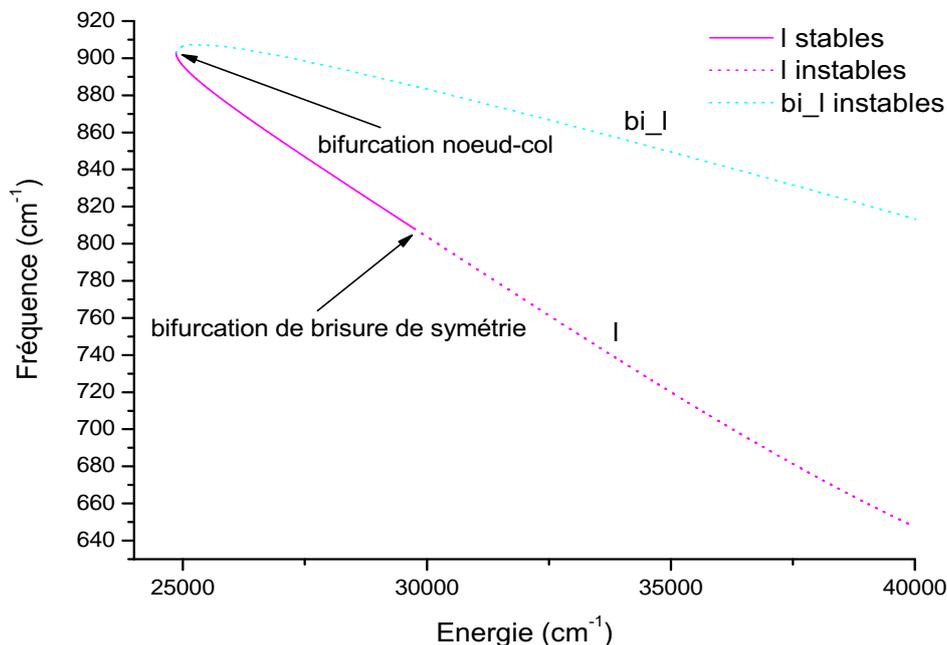


FIGURE 9.5 – Stabilité des orbites périodiques créées par la bifurcation noeud-col.

donnée est la même que la coordonnée r_1 des coordonnées internes de la molécule. La seconde distance du système de Jacobi, notée R , est la distance entre le centre de masse de l'atome de soufre et de ^{18}O et le second atome d'oxygène ^{16}O . Enfin, l'angle de Jacobi ϕ est l'angle entre la droite donnée par la coordonnée r et la droite donnée par la coordonnée R . Dans ces nouvelles coordonnées l'énergie cinétique s'écrit :

$$T = \frac{1}{2\mu_r} P_r^2 + \frac{1}{2\mu_R} P_R^2 + \left(\frac{1}{2\mu_r r^2} + \frac{1}{2\mu_R R^2} \right) P_\gamma^2, \quad (9.1)$$

où μ_r et μ_R sont les masses réduites de $\text{S}-^{18}\text{O}$ et de $^{16}\text{O}-\text{S}^{18}\text{O}$ respectivement, γ l'angle complémentaire de ϕ et P_r , P_R et P_γ sont les moments conjugués aux coordonnées de Jacobi. Si on regarde de plus près les trajectoires des orbites périodiques des familles (bi)/(h), (t), (l) et (bi_l) en coordonnées de Jacobi, on s'aperçoit que l'angle ϕ varie très peu autour de l'angle d'équilibre sur ces trajectoires. En conséquence le dernier terme de l'énergie cinétique (9.1) peut être considéré comme petit et négligeable, tout du moins pour une interprétation qualitative. De ce fait, l'énergie cinétique est une expression pour la partie radiale uniquement et possède la forme d'un para-

boloïde. Les masses réduites μ_r et μ_R figurant dans cette expression sont voisines : $\mu_r = 11.52$ et $\mu_R = 12.12$. Les sections de ce parabololoïde sont presque circulaires, avec un axe que l'on peut qualifier de rapide selon P_r et un axe lent selon P_R . Cette légère dissymétrie de la surface d'énergie cinétique va entrer en compétition avec la forme du potentiel pour la dynamique. En tout état de cause, la dynamique sur ce parabololoïde est régulière et ne peut pas expliquer la bifurcation noeud-col. L'apparition de cette bifurcation doit alors pouvoir s'expliquer sur la partie potentielle de l'hamiltonien. Pour tenter d'expliquer l'apparition de la bifurcation noeud-col, il faut tracer le potentiel en coordonnées de Jacobi et lui superposer les trajectoires correspondant aux orbites périodiques des familles (bi)/(h), (t), (l) et (bi_l). La situation avant que n'apparaisse la bifurcation noeud col, est représentée sur la figure 9.6 a). Avant la bifurcation, seuls les deux modes stables (bi) et (t) existent. Ces modes sont

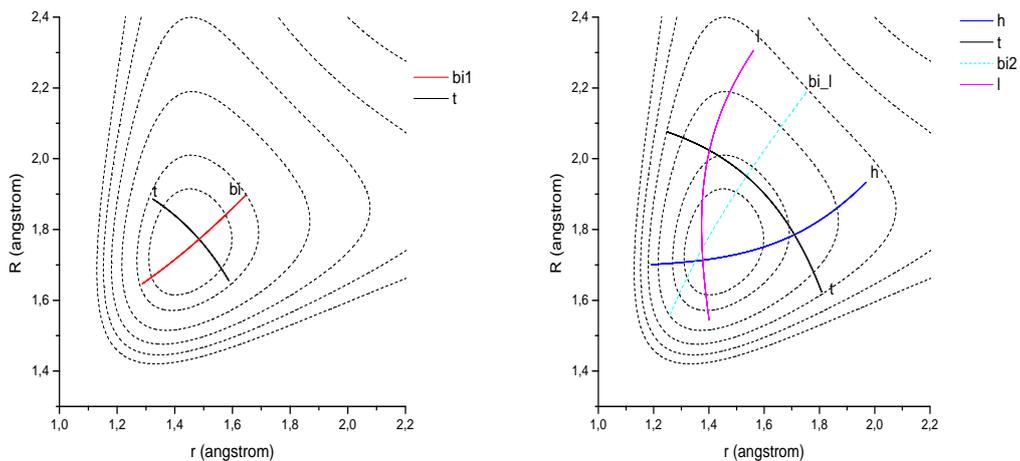


FIGURE 9.6 – a) Trajectoires (t) et (bi) avant la bifurcation superposées aux lignes de niveaux du potentiel (traits interrompus) en coordonnées de Jacobi ; b) Trajectoires (t), (h), (l) et (bi_l) après la bifurcation.

les équivalents des modes (ss) et (as) du cas C_{2v} . La bifurcation noeud-col fait apparaître les deux nouvelles familles d'orbites périodiques (l) et (bi_l) qui n'existaient pas auparavant. Ces familles sont représentées sur la figure 9.6 b). Pour une certaine énergie, la forme du potentiel change et fait apparaître une ligne de crête qui n'existait pas avant cette énergie. C'est justement sur cette ligne que viennent s'installer

les modes (bi.l) qui prennent alors le rôle des modes (bi) mais avec l'instabilité en plus. Il faut noter aussi que la courbure des trajectoires entre (bi) et (bi.l) s'inverse, avec des trajectoires courbées vers le haut pour (bi) et une courbure vers le bas pour (bi.l). L'apparition de la ligne de crête laisse la possibilité pour de nouveaux modes de s'installer le long de la coordonnée R . C'est dans cette région que s'installent les modes (l), qui sont alors stables. Les modes (h) et (l) prennent alors le rôle joué par les modes (loc) de C_{2v} . En conclusion, cette bifurcation noeud-col est très similaire à la bifurcation fourche du cas C_{2v} en faisant apparaître 2 nouvelles familles d'orbites périodiques. Les deux familles de part et d'autre de la ligne de crête du potentiel sont stables et localisées dans les liaisons de valence de la molécule alors que celle sur la ligne de crête est instable. Les deux bifurcations pour les deux types de symétrie ont donc les mêmes origines physiques mais se manifestent de façons différentes. Farantos et al. [116] sont arrivés aux mêmes conclusions. Leur étude portait alors sur un modèle simplifié comportant un paramètre que l'on peut assimiler à notre paramètre de masse. En variant ce paramètre ils ont mis en évidence la transformation de la bifurcation fourche en une bifurcation noeud-col.

9.2.3 États quantiques et orbites périodiques de $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$

Pour mettre en relation les familles d'orbites périodiques que nous avons trouvées avec les états quantiques, nous avons recherché les séries de niveaux susceptibles de suivre ces familles. Nous avons trouvé une série correspondant aux orbites (t), que l'on appelle v_3 pour suivre la nomenclature introduite pour le cas C_{2v} et en tenant compte du fait que la famille (t) dérive de (as) du cas C_{2v} . Une autre série suit la famille (bi) et prend la dénomination v_1 pour les mêmes raisons que précédemment. Une dernière série correspond aux orbites de la famille (b) et prend le nom de v_2 . La figure 9.7 montre ces séries superposées sur les familles d'orbites périodiques. Les calculs variationnels quantiques menés ne nous ont pas permis d'identifier des niveaux au-delà de 22000 cm^{-1} . Ceci est tout à fait regrettable car la partie intéressante sur la dynamique classique commence vers 27000 cm^{-1} . Il ne nous est pas possible, notamment, de confirmer si des états quantiques viennent s'installer sur la famille (l). Cette famille perd sa stabilité assez rapidement et offre un support pour des états

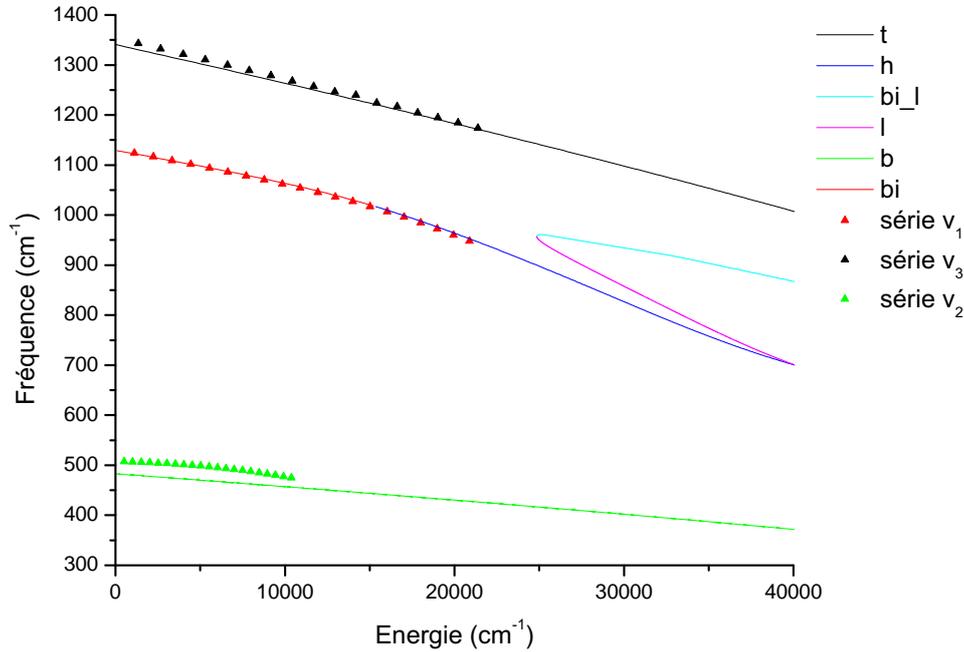


FIGURE 9.7 – Séries de niveaux quantiques superposées aux familles d’orbites périodiques de $^{16}O^{18}O$.

quantiques de courte durée (en énergie) qui, si ils existent, doivent être en nombre restreint. Cependant, ces hypothèses n’ont pas pu être testées et c’est l’occasion ici, de souligner la nécessité de nouveaux modèles pour les calculs quantiques.

Sur le plan spatial, les fonctions d’onde des séries v_1 et v_3 semblent suivre les orbites périodiques des familles (bi) et (t) respectivement. Les fonctions d’onde de la série v_3 sont représentées sur les figures 9.8, 9.9. Plusieurs fonctions d’onde présentent des résonances avec d’autres états, notamment (0,0,11), (0,0,14) et (0,0,16). La figure 9.10 montre la fonction d’onde (0,0,17) à laquelle nous avons superposé une orbite périodique de la famille (t). Les fonctions d’onde de la série v_1 sont, quant à elles représentées sur les figures 9.11, 9.12 et 9.13. Sur ces figures on peut suivre la transition des modes (bi) aux modes (h). De même que pour (0,0,17), nous avons superposé une orbite périodique de la famille (h) sur la fonction d’onde (20,0,0) sur la figure 9.14. La fonction d’onde (18,0,0) est absente de cette série car il n’a pas été possible de l’identifier. Pour construire la série v_1 au delà de ce niveau nous avons

utilisé un état dont l'énergie correspondrait à l'énergie de l'état (18,0,0) qui nous manque, mais dont la fonction d'onde ressemble manifestement à un état (17,0,1).

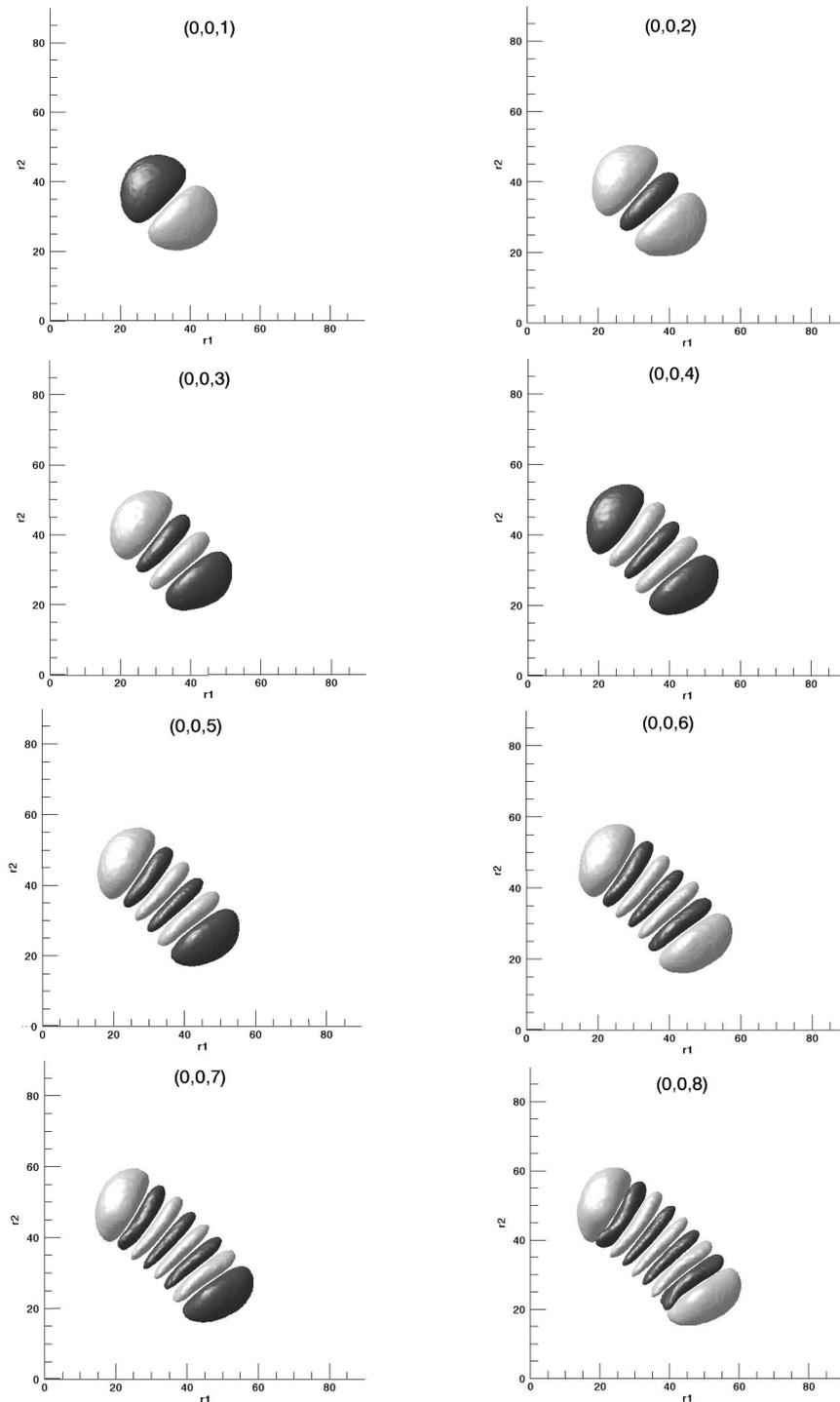


FIGURE 9.8 – Fonctions d’onde de la série v_3 de $^{16}O^{18}O$.

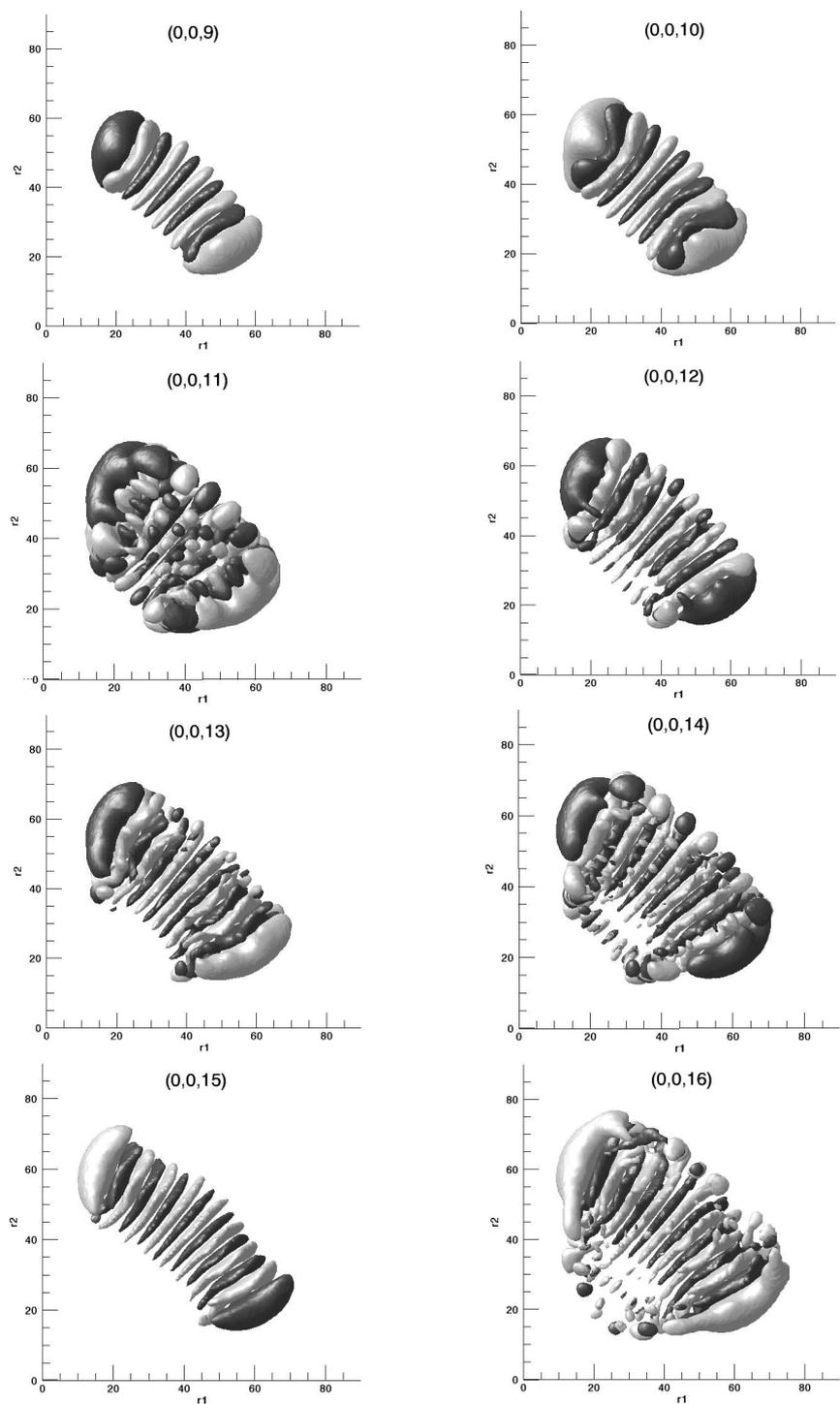


FIGURE 9.9 – Fonctions d’onde de la série v_3 de $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (suite).

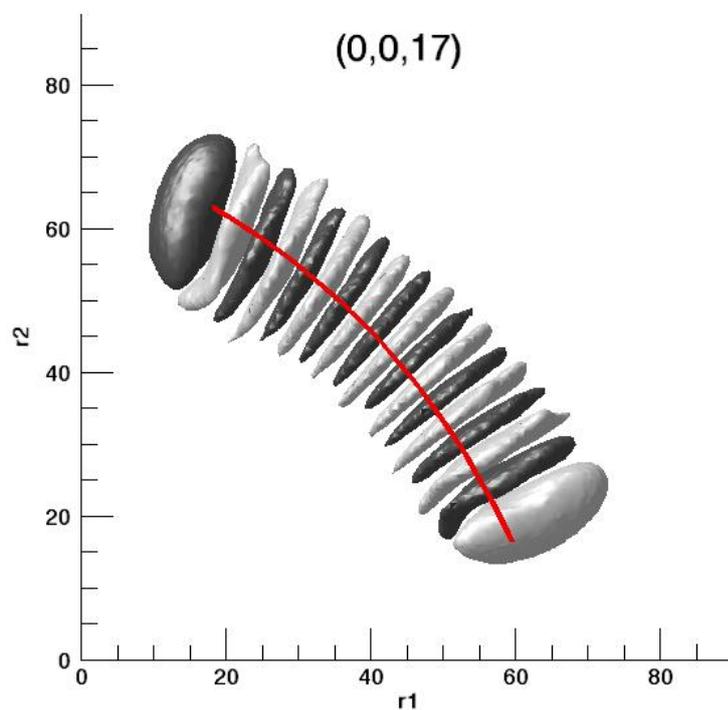


FIGURE 9.10 – Trajectoire périodique de la famille (t) superposée à la fonction d'onde $(0,0,17)$.

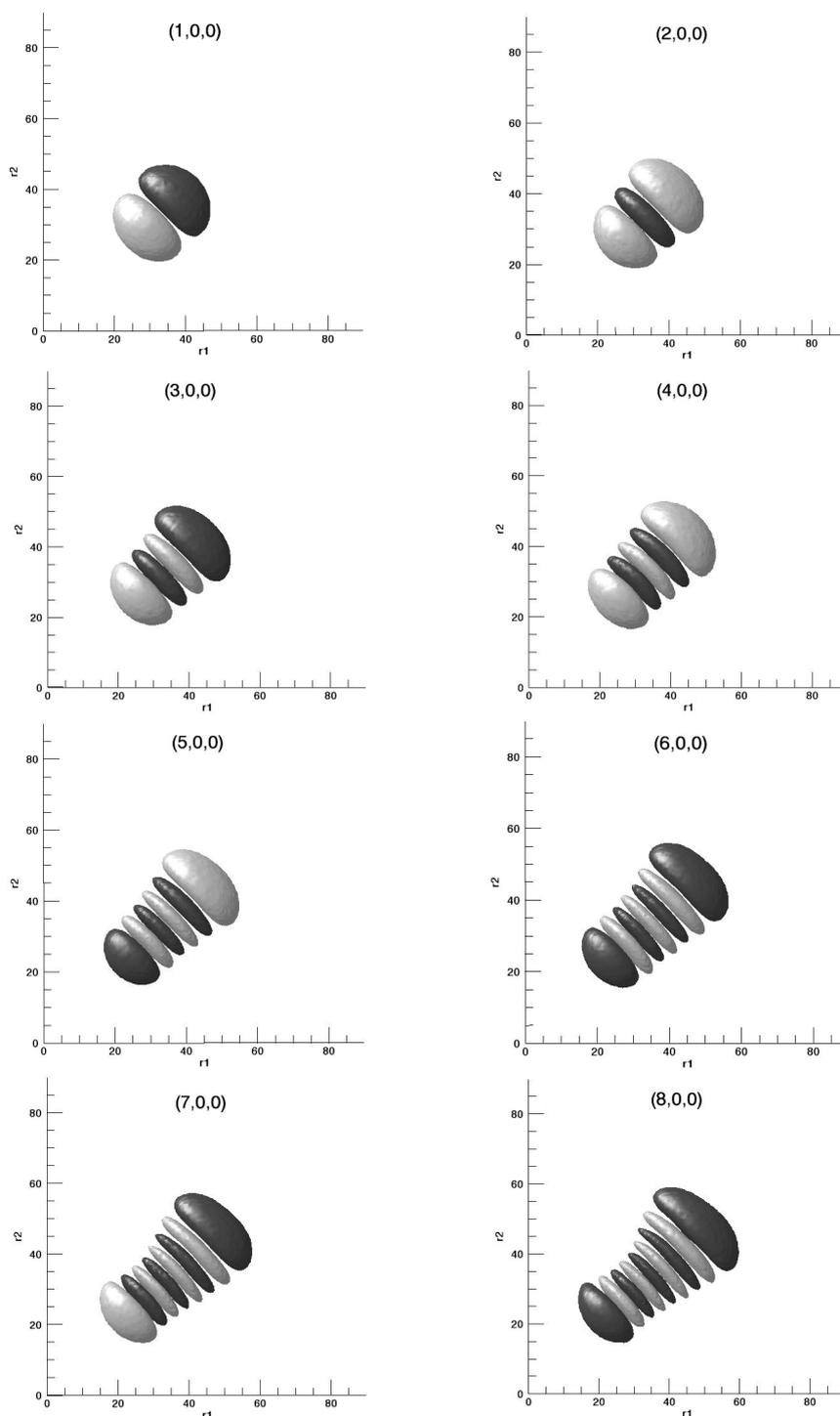
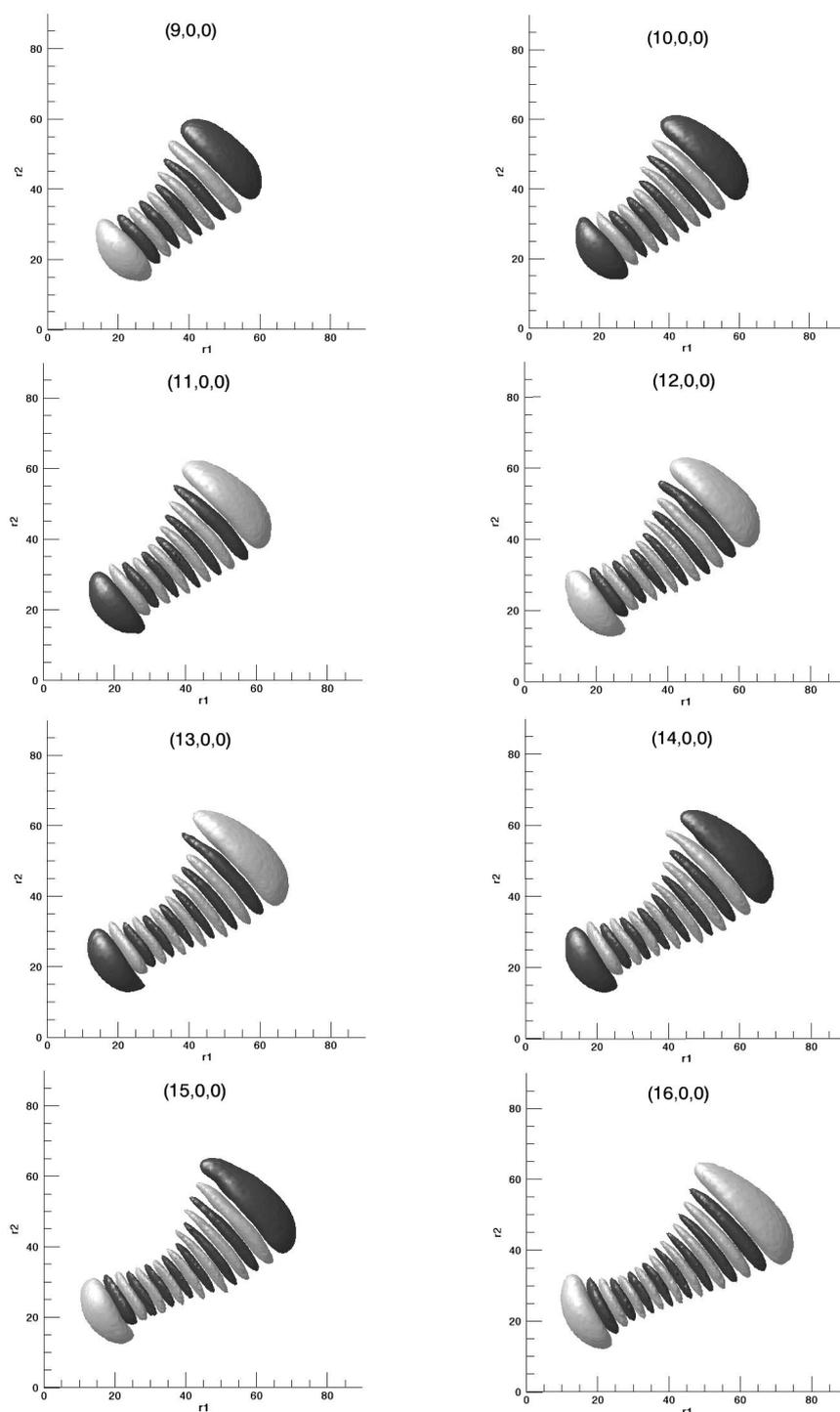


FIGURE 9.11 – Fonctions d'onde de la série v_1 de $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$.

FIGURE 9.12 – Fonctions d'onde de la série v_1 de $^{16}O^{18}O$ (suite).

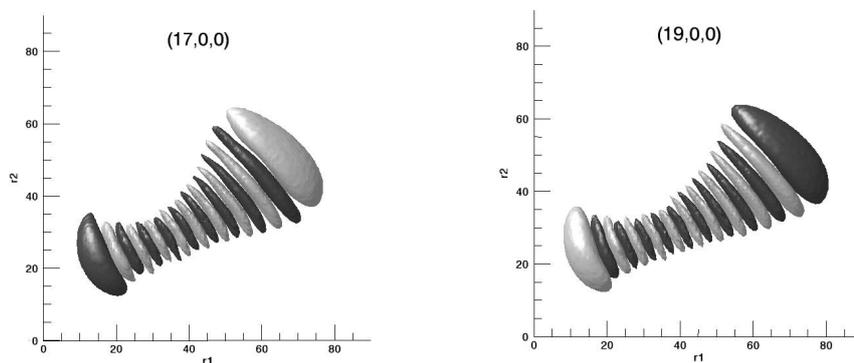


FIGURE 9.13 – Fonctions d’onde de la série v_1 de $^{16}\text{O S }^{18}\text{O}$ (suite).

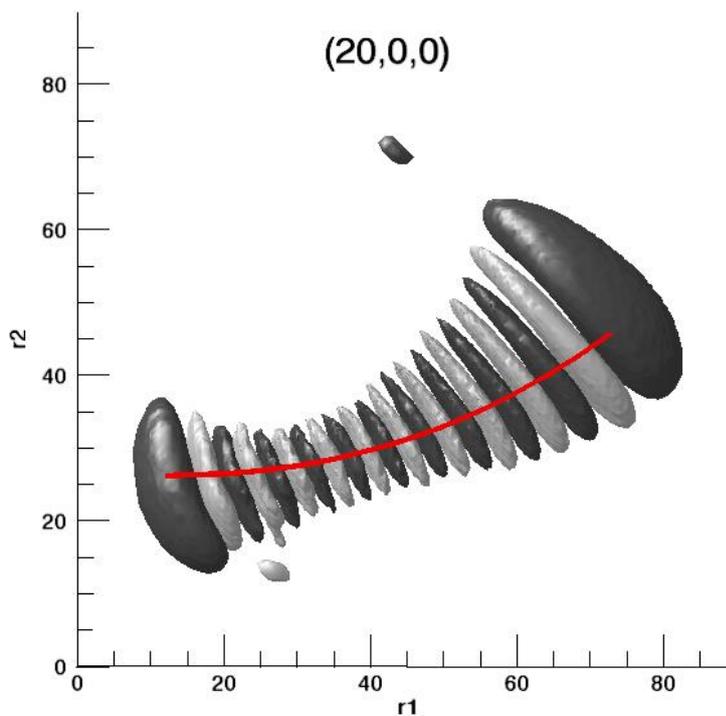


FIGURE 9.14 – Trajectoire périodique de la famille (h) superposée à la fonction d’onde $(20,0,0)$.

9.3 Substitutions isotopiques sur H_2O

De la même façon que pour la molécule SO_2 , nous avons étudié les effets de substitutions isotopiques sur H_2O en partant de la molécule d'eau principale de symétrie C_{2v} . Nous avons alors incrémenté la masse de l'atome d'hydrogène se trouvant sur la liaison repérée par la coordonnée r_1 . Pour trouver les familles d'orbites périodiques nous avons procédé de la manière indiquée dans la partie introductive du cas SO_2 .

9.3.1 Effets des substitutions isotopiques sur les orbites périodiques

Les substitutions isotopiques pour le cas de H_2O ont été faites par pas de 0.2 uma en partant de H_2O et pour arriver à HDO . Pour clarifier la présentation, nous commencerons par décrire les familles d'orbites périodiques "continues", c'est-à-dire qui varient continuellement avec Δm . Naturellement, on observe le même phénomène d'abaissement des fréquences des familles initialement (as) et (ss) du cas C_{2v} , ce que montre la figure 9.15. Pour les familles dérivant de (as), les fréquences semblent suivre dans un premier temps, celles des modes locaux (loc) de C_{2v} pour s'en écarter lorsque l'énergie augmente et finir leur course parallèlement à la droite initialement (as). Pour les familles dérivant des modes (ss), elles semblent mimer le comportement des orbites (loc) avec une forte diminution de la fréquence à basse énergie suivi d'un ralentissement.

En plus de ces familles "continues", il apparaît des familles d'orbites périodiques créées par des bifurcations noeud-col. Par rapport à SO_2 , on observe non plus une bifurcation noeud-col mais deux, intervenant chacune en relation avec les familles issues de (as) et (ss). Pour les deux bifurcations noeud-col le scénario est identique. Peu avant la bifurcation, les pentes des droites représentatives des familles dérivées de (as) et (ss) augmentent avant que les bifurcations noeud-col créent chacune deux familles d'orbites périodiques. Pour une de ces familles, la fréquence suit parallèlement la fréquence des familles dérivées soit de (as) soit de (ss) après leur changement de pente. La fréquence de l'autre famille, en revanche, semble prolonger la fréquence de la famille dérivée soit de (as) soit de (ss) avant le changement de pente. Tout ceci est résumé sur la figure 9.16 avec en a) la bifurcation se produisant

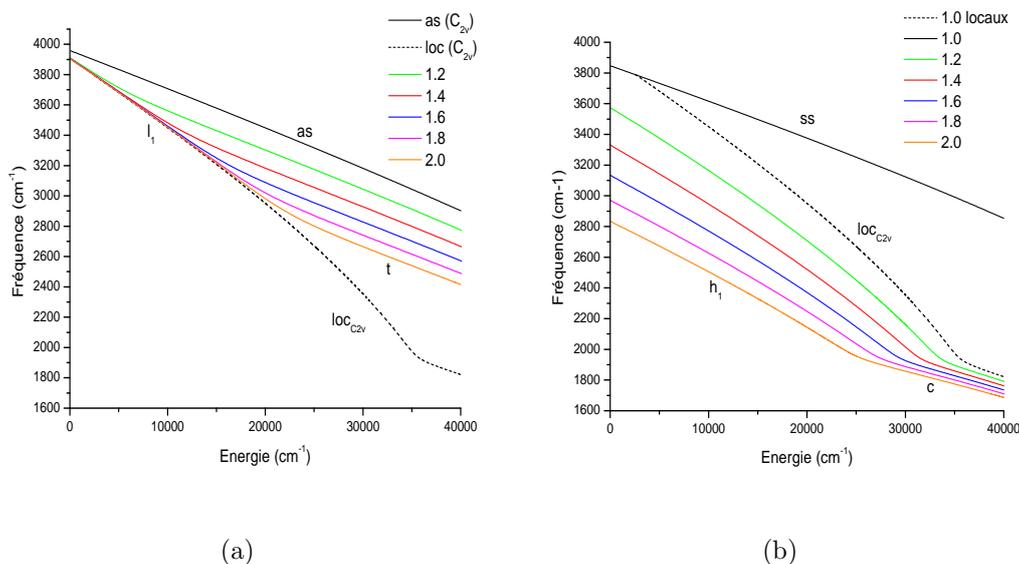


FIGURE 9.15 – Effet des substitutions isotopiques : a) sur les familles issues de l'ancienne famille (as) du cas C_{2v} ; b) sur les familles issues de l'ancienne famille (ss) du cas C_{2v} .

sur les familles dérivées de (as) et en b) la bifurcation se produisant sur les familles dérivées de (ss). La bifurcation noeud-col se produisant sur les familles dérivées de (ss) reprend une bifurcation qui existait déjà pour le cas C_{2v} . Par contre, la bifurcation intervenant sur les familles dérivées de (as) ne se produisait pas dans le cas C_{2v} et est spécifique à la brisure de symétrie C_{2v} introduite par les substitutions isotopiques. Pour essayer de comprendre plus en détails ce qu'il se passe pour la symétrie C_s et expliciter les différentes notations apparaissant sur les figures, nous allons étudier HOD dans le paragraphe suivant.

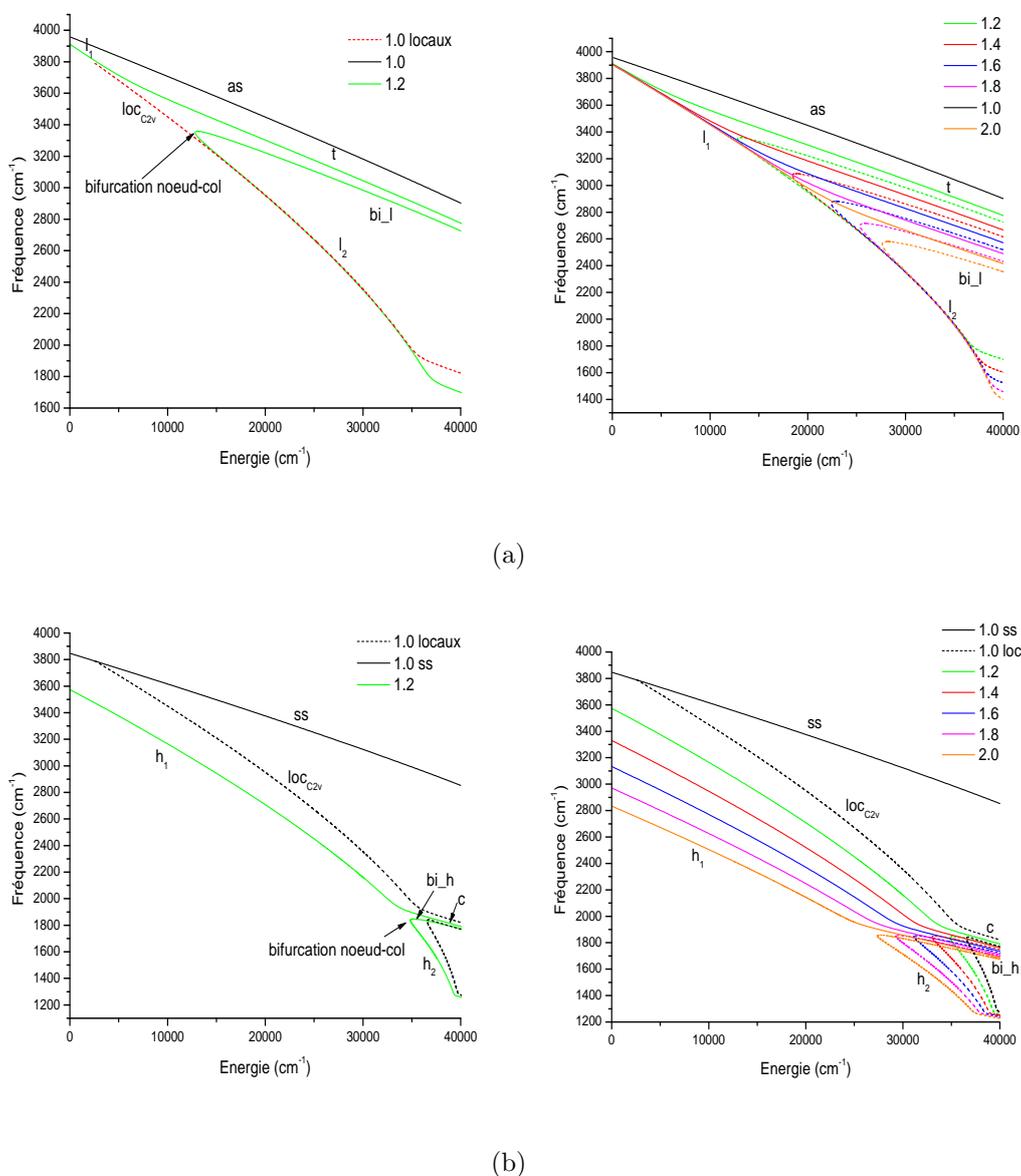


FIGURE 9.16 – a) Effet de la bifurcation noeud-col sur les familles dérivées de (as) du cas C_{2v} ; b) Effet de la bifurcation noeud-col sur les familles dérivées de (ss) du cas C_{2v} .

9.3.2 Étude détaillée de HOD

Le diagramme énergie/fréquence des orbites périodiques de HOD se trouve sur la figure 9.17. Pour nommer les différentes familles de cette figure, nous procédons de la même façon que pour SO_2 . Tout d'abord, toutes les familles faisant intervenir des

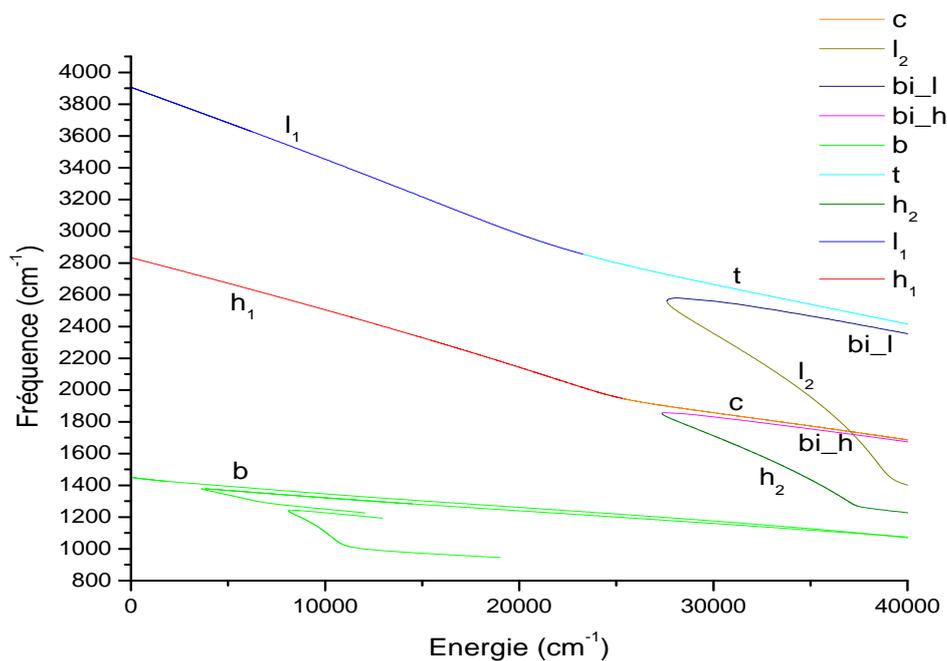


FIGURE 9.17 – Fréquences des orbites périodiques de HOD en fonction de l'énergie.

modes de pliage sont regroupées sous la dénomination générique (b). La famille qui dérive de la famille (as) de C_{2v} présente un comportement qui se rapproche de celui des familles (loc) de C_{2v} pour les basses énergies et évolue vers un comportement proche de la famille (as) pour les hautes énergies. Les trajectoires de cette famille sont orientées dans la liaison r_2 qui est la coordonnée attachée à l'hydrogène, ceci pour les basses énergies. Lorsque l'énergie augmente, l'orientation de ces trajectoires change et semble tendre vers celle de modes transverses. Nous appellerons donc cette famille des modes (l_1) (*light 1*) pour les basses énergies et transverses (t) pour les hautes énergies. En ce qui concerne la famille dérivant de (ss), elle semble reproduire la ligne des modes (loc) avec un décalage vers le bas des fréquences. Du point de vue des trajectoires, elles sont orientées sur la coordonnée r_1 , qui est la liaison attachée au deutérium. A haute énergie, les trajectoires de cette famille s'incurvent à l'extrémité pour les grandes valeurs de r_1 . Nous nomerons cette famille (h_1) (*heavy 1*) pour les basses énergies et (c) (*curved*) pour les hautes énergies. Les deux familles créées par la bifurcation noeud-col se produisant sur la famille (l_1)/(t),

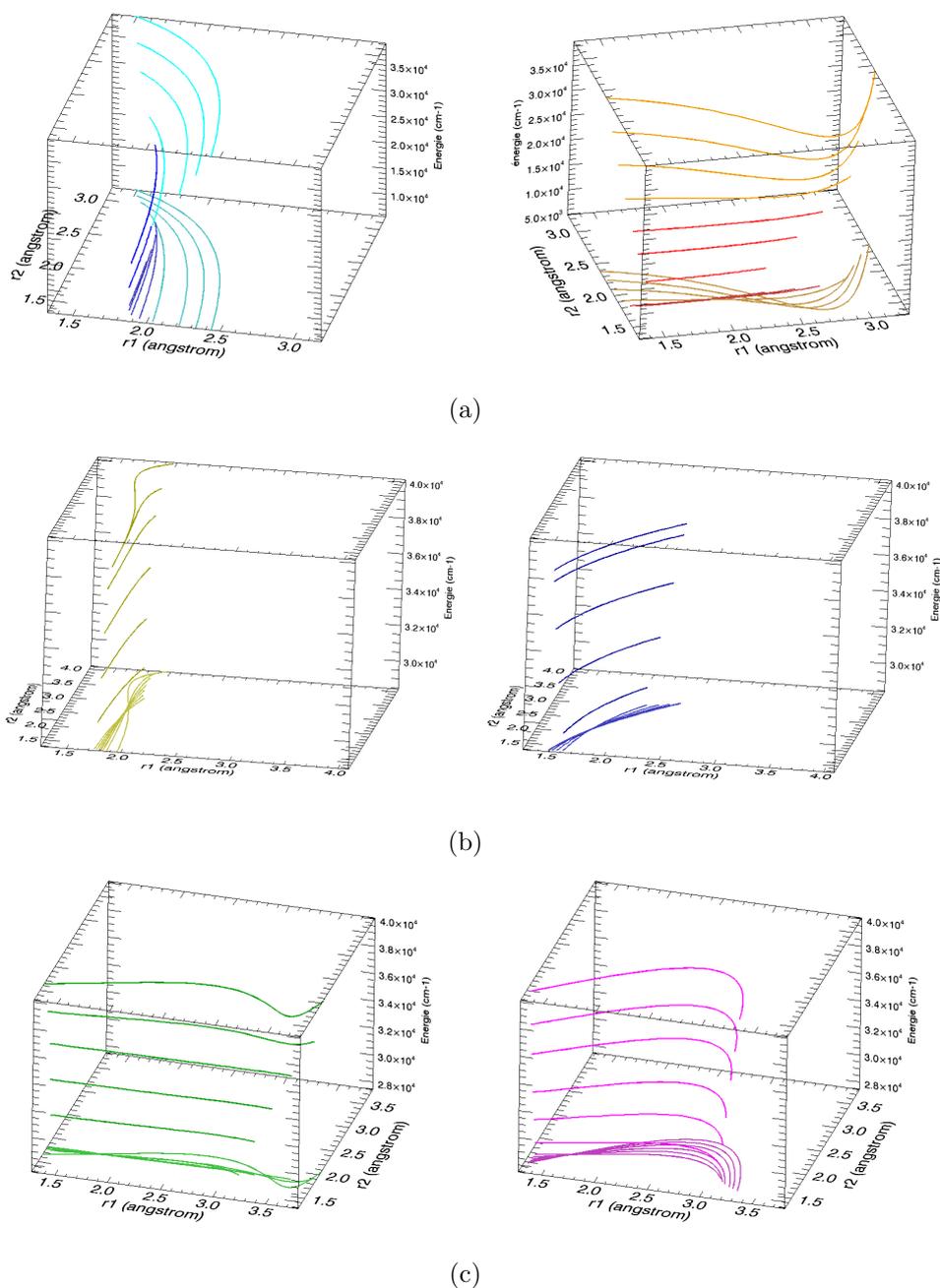


FIGURE 9.18 – Trajectoires dans le plan (r_1, r_2) et en fonction de l'énergie : a) familles $(l_1)/(t)$ et $(h_1)/(c)$; b) familles (l_2) et $(bi.l)$; c) familles (h_2) et $(bi.h)$.

présentent toutes deux une extension essentiellement orientée sur la coordonnée r_2 . La famille dont les fréquences diminuent rapidement et qui vient épouser la ligne des modes locaux (figure 9.16 a)), possède des trajectoires qui s'allongent dans la direction r_2 . Nous appellerons cette famille (l_2) . L'autre famille, dont les fréquences semblent prolonger la ligne (l_1) avant leur changement de nature, possède

des trajectoires qui semblent revenir vers la bissectrice dans le plan (r_1, r_2) . Nous appellerons alors cette famille (bi_l) (*bisector*). Enfin, les deux familles créées par la bifurcation noeud-col se produisant sur (h_1) présentent les mêmes caractéristiques que les deux familles précédentes mais transposées dans l'autre liaison de la molécule. C'est-à-dire que la famille dont la fréquence diminue rapidement présente des orbites qui s'allongent dans la direction r_1 et prendra le nom (h_2) . Les trajectoires de l'autre famille semblent se relever sur la bissectrice en gardant néanmoins une courbure prononcée vers le bas pour les grandes valeurs de r_1 . Nous choisissons d'appeler ces modes (bi_h). L'allure de toutes ces trajectoires est représentée sur la figure 9.18.

L'organisation des familles d'orbites périodiques est plus complexe que pour le cas de SO_2 . Néanmoins, on retrouve des structures similaires. Notamment la transformation de la bifurcation fourche en bifurcation noeud-col est présente. Cependant, le caractère local de la molécule d'eau se manifeste en imposant que les orbites périodiques s'orientent dans les liaisons de valence dès que la symétrie C_{2v} est brisée. Dans le cas de SO_2 , les modes (t) gardaient un caractère transverse, alors que pour H_2O , les substitutions isotopiques font apparaître tout de suite des modes (l_1) localisés. Cette différence de comportement peut, peut être, trouver une explication avec l'angle d'équilibre de la molécule. Cette hypothèse doit faire l'objet d'une étude plus approfondie.

La bifurcation noeud-col qui apparaît sur les modes (h_1) reprend une bifurcation noeud-col qui était déjà présente dans le cas C_{2v} . Pour la molécule H_2O , cette bifurcation apparaissait sur chacune des deux familles (loc). Cette bifurcation n'est donc pas causée par la brisure de la symétrie C_{2v} . Pour la symétrie C_s , on retrouve cette bifurcation dans la liaison r_1 , qui donne naissance aux familles d'orbites périodiques (h_2) et (bi_h). Une bifurcation noeud-col doit aussi avoir lieu sur la famille (l_2) . En effet, sur la figure 9.17, on voit très clairement que la fréquence des orbites de la famille (l_2) se relève, ce qui est un signe qu'une bifurcation noeud-col va se produire. Cette bifurcation doit se produire aux alentours de 40000 cm^{-1} , là où notre diagramme s'arrête. L'effet de la brisure de la symétrie C_{2v} est alors de différencier deux bifurcations noeud-col qui étaient dégénérées pour la molécule C_{2v} .

Si on regarde la stabilité des familles d'orbites créées par ces bifurcations noeud-

col on s'aperçoit que les deux bifurcations ne sont pas identiques. Pour la bifurcation intervenant dans la liaison attachée au deutérium, on trouve que la famille (h_2) est stable et que la famille (bi_h) est instable, comme on peut le voir sur la figure 9.19 a). Pour la bifurcation sur (l_1), la situation est plus compliquée. La famille (bi_l) est instable et ne subit pas d'autre bifurcation. La famille (l_2), par contre, subit une multitude de bifurcations qui sont référencées sur la figure 9.19 b). Il faut noter également qu'au moment de la création de ces deux familles, celles-ci sont instables, ce qui est inhabituel pour une bifurcation noeud-col. En fait, pour les deux familles, au voisinage du point de bifurcation, une des valeurs propres de la matrice de monodromie est réelle avec une valeur inférieure à -1. Une autre valeur propre prend la valeur 1 au point de bifurcation. Pour la famille (l_2) cette valeur revient à l'intérieur du cercle unité du plan complexe alors que pour la famille (bi_l) elle reste en dehors. La famille (bi_l) comporte donc deux directions instables alors que la famille (l_2) n'en comporte qu'une.

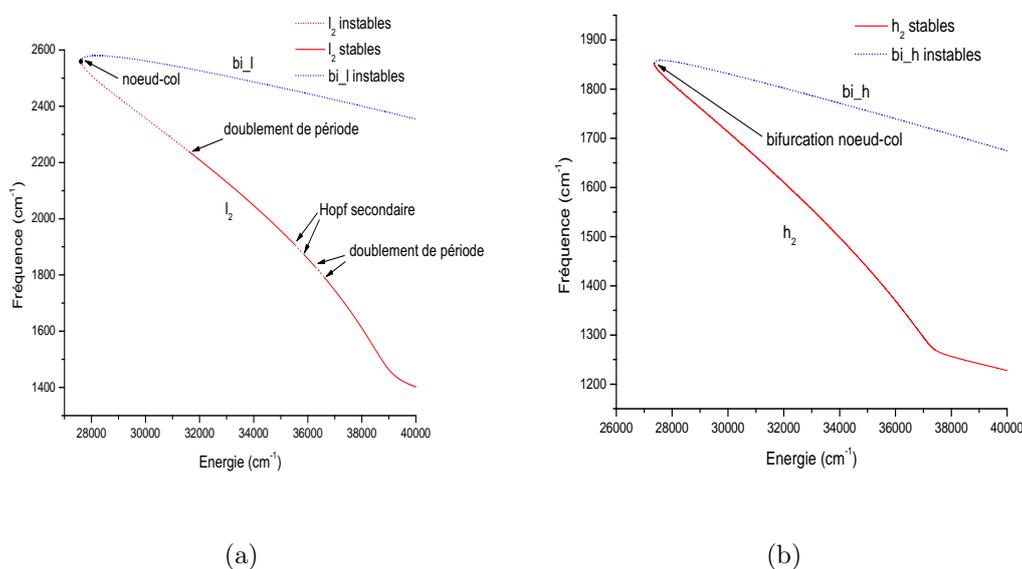


FIGURE 9.19 – Stabilité des familles créées par les bifurcations noeud-col : a) stabilité de (l_2) et (bi_l) ; b) stabilité de (h_2) et (bi_h).

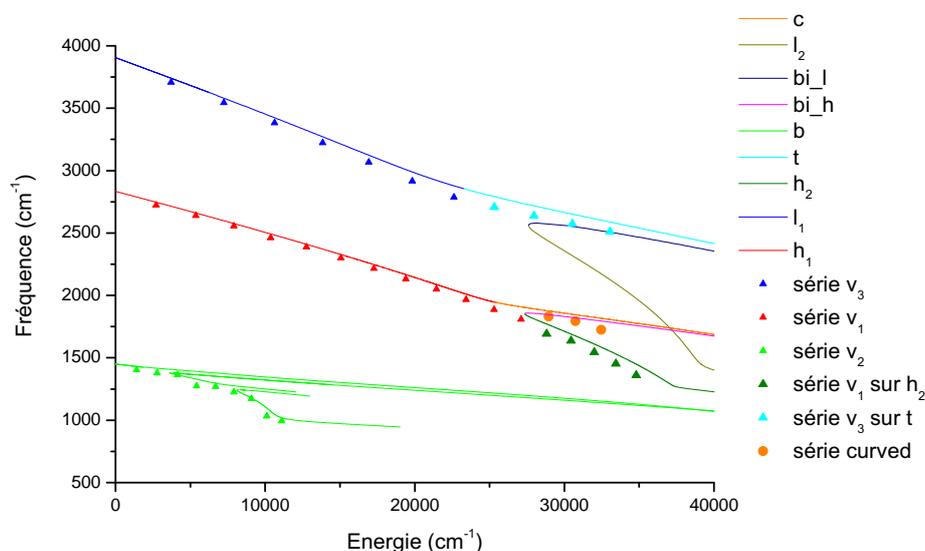


FIGURE 9.20 – Séries de niveaux quantiques et familles d’orbites périodiques de HOD.

9.3.3 États quantiques et orbites périodiques de HOD

Nous avons recherché les séries de niveaux quantiques susceptibles de correspondre à ces familles d’orbites périodiques. Nous avons trouvé trois familles. La première série correspond aux familles d’orbites périodiques (b) et porte le nom v_2 . On observe plusieurs bifurcations noeud-col en cascade sur ces modes avec des niveaux quantiques qui semblent suivre ces différentes familles d’orbites. Ces familles d’orbites ainsi que les niveaux qui leur sont associés doivent faire l’objet d’une prochaine étude.

La famille v_3 suit les orbites (l_1). Les derniers états identifiés de cette série semblent suivre la famille d’orbites dans sa transition en modes transverses. L’ensemble des fonctions d’onde de cette série est représenté sur les figures 9.21 et 9.22. Ces résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus par Voronin et al. [117] qui ont identifié correctement les niveaux (0,0,8), (0,0,9), (0,0,10) et (0,0,11).

La série v_1 peut être divisée en deux parties. La première partie, jusqu’à l’état (12,0,0), peut être mise en correspondance avec les orbites de la famille (h_1). Ces fonctions d’onde présentent une légère courbure vers le haut tout comme les orbites

périodiques de (h_1) . La seconde partie de la série v_1 , de l'état $(13,0,0)$ jusqu'à l'état $(17,0,0)$, est à mettre en correspondance avec la famille d'orbites périodiques (h_2) . Ces fonctions d'onde présentent une légère courbure vers le bas qui est caractéristique de la famille (h_2) .

Une dernière série d'états quantiques a été identifiée. Cette série est représentée par des points oranges sur la figure 9.20 et semble suivre la famille (c) . Les fonctions d'onde de ces états sont représentées sur la figure 9.26. Sur le premier de ces états nous avons superposé une orbite périodique de (c) . Toutefois, la mise en correspondance de ces états à la famille (c) est à considérer avec prudence.

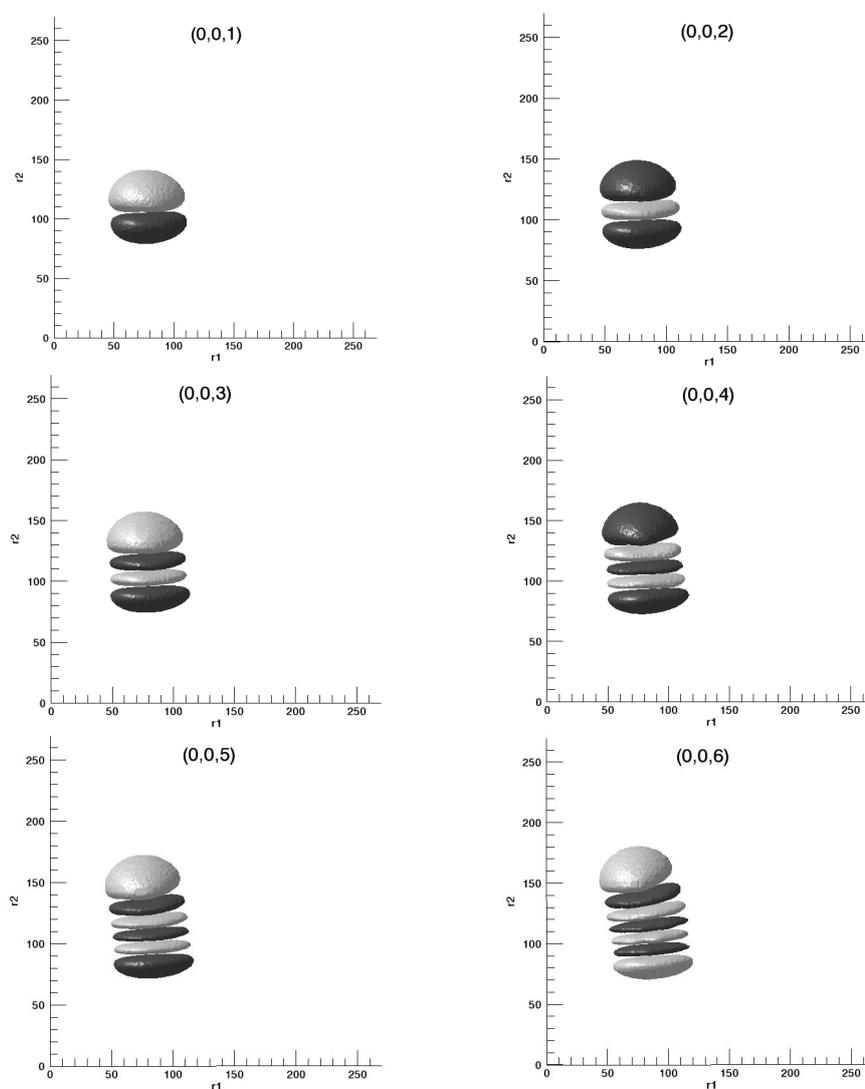


FIGURE 9.21 – Fonctions d'onde de la série v_3 de HDO.

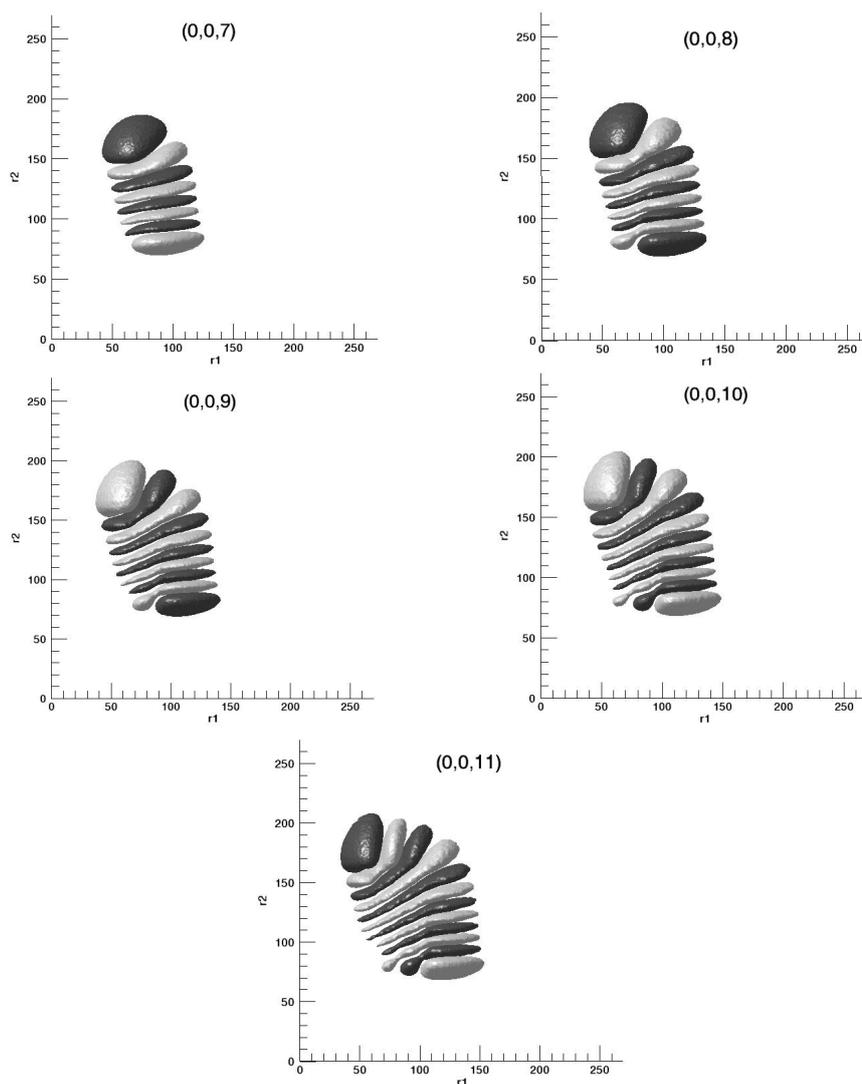
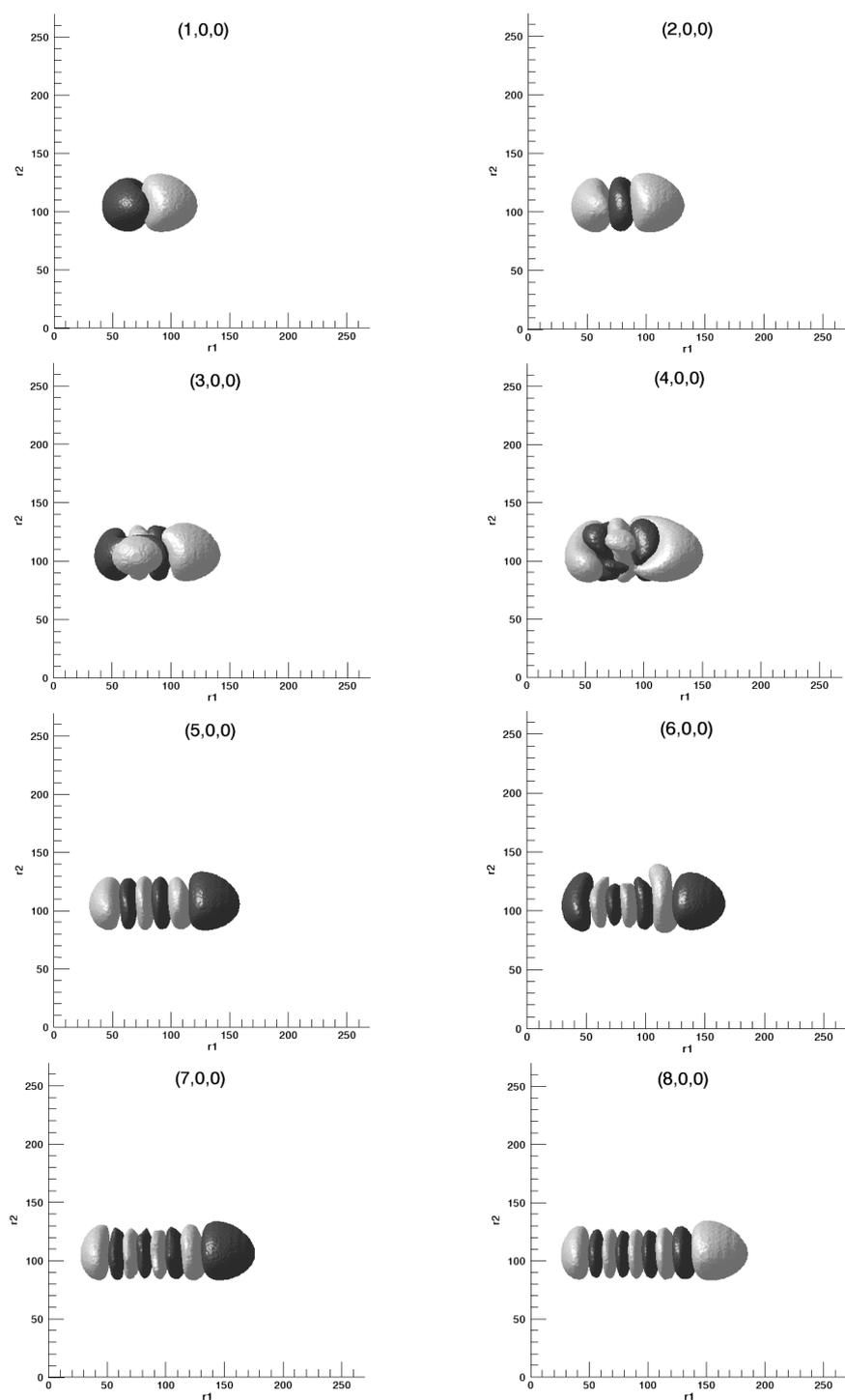


FIGURE 9.22 – Fonctions d'onde de la série v_3 de HDO (suite).

FIGURE 9.23 – Fonctions d'onde de la série v_1 de HDO.

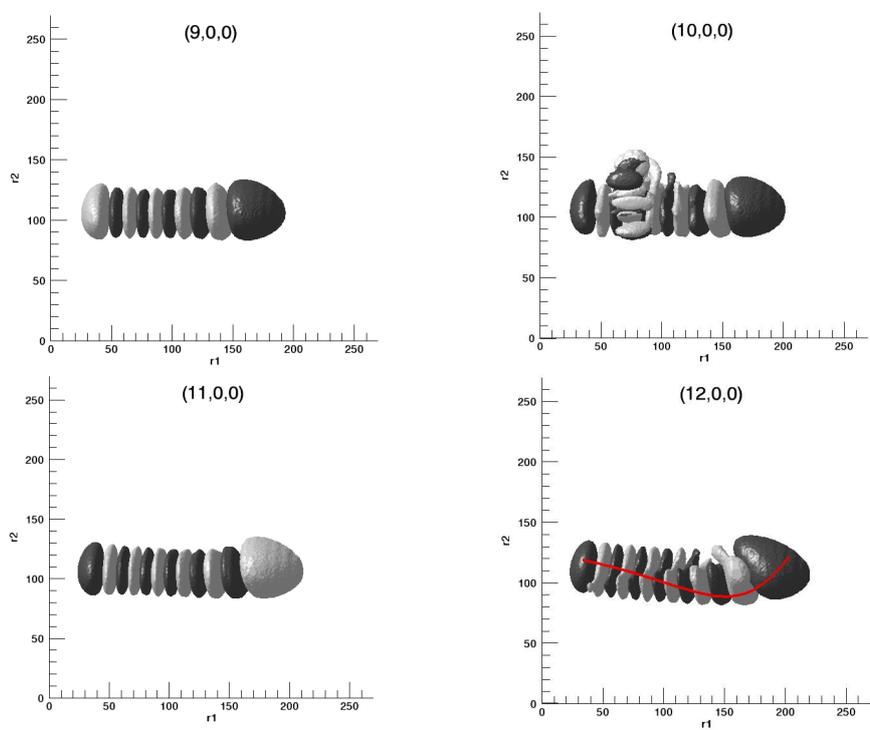


FIGURE 9.24 – Fonctions d’onde de la série v_1 de HDO (suite).

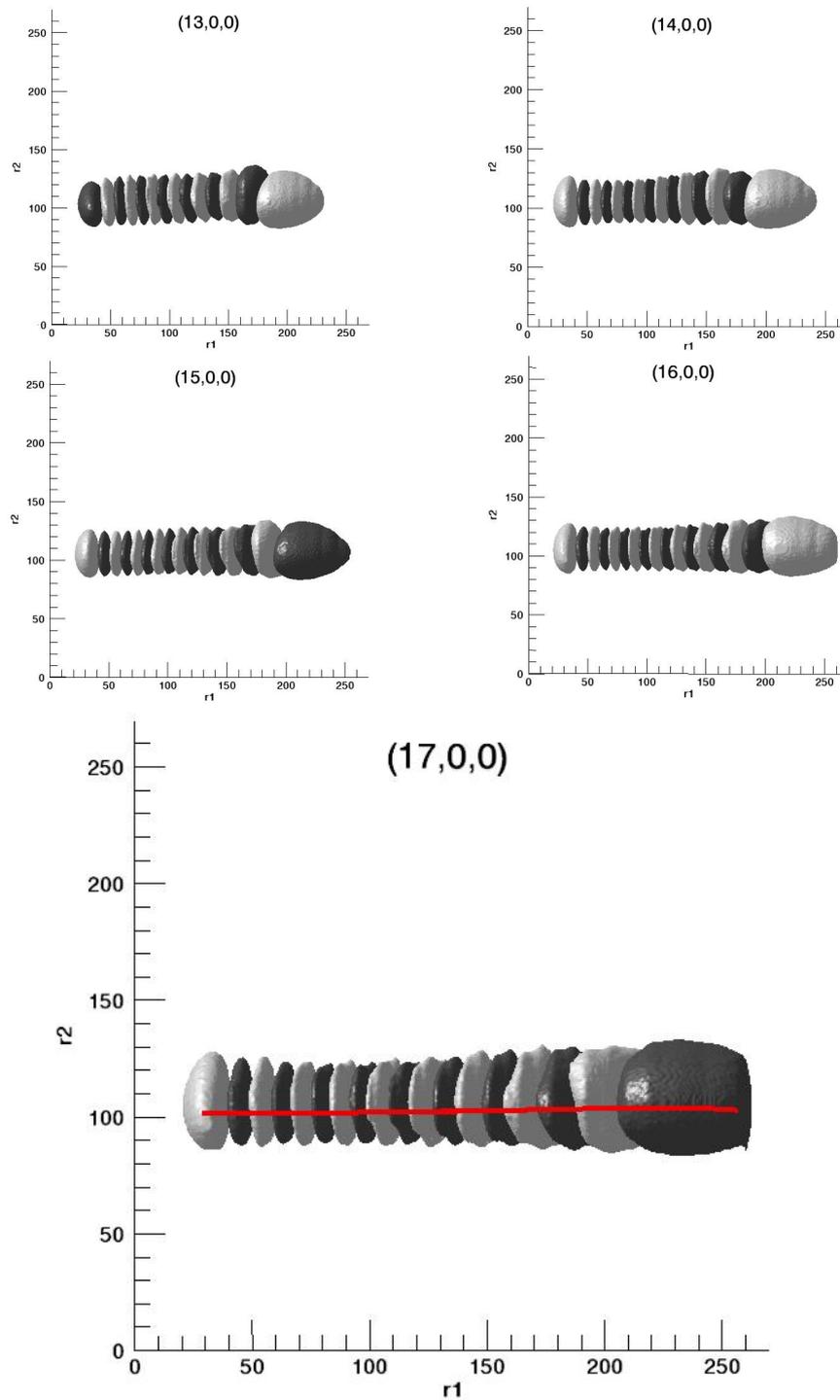


FIGURE 9.25 – Fonctions d’onde de la série v_1 de HDO (suite).

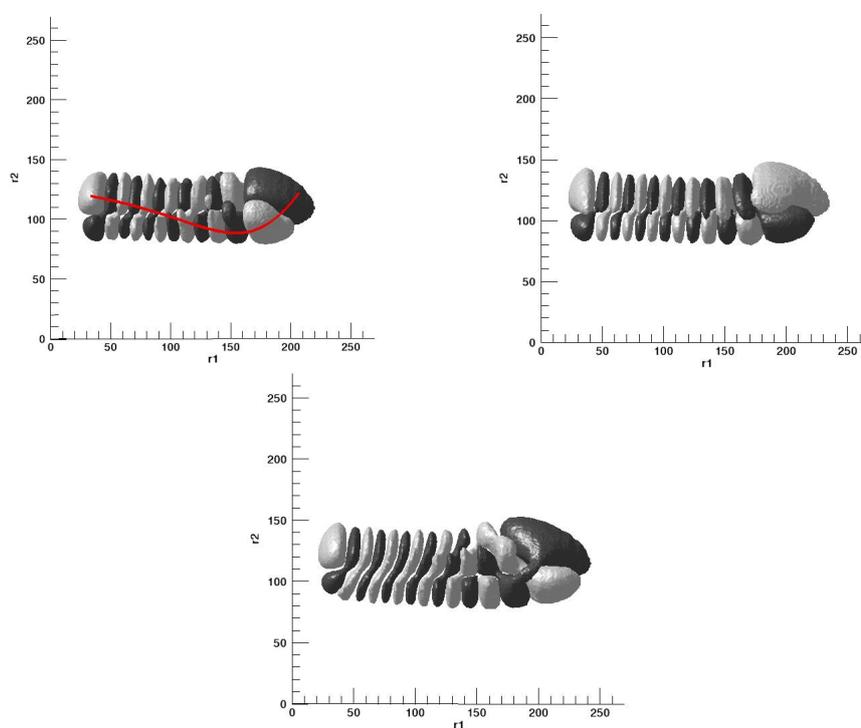


FIGURE 9.26 – Fonctions d’onde semblant suivre les orbites périodiques (c).

Conclusion

Ce travail de thèse se voulait qualitatif et avait pour but de comprendre les phénomènes dynamiques pouvant se manifester dans les molécules triatomiques. Deux approches ont été utilisées. La première, s'est basée sur l'utilisation des hamiltoniens effectifs obtenus par la méthode des transformations de contact. Ces hamiltoniens effectifs sont construits rigoureusement à partir de surfaces potentielles moléculaires et ne contiennent aucun paramètre ajustable par opposition aux modèles effectifs empiriques. Nous avons montré qu'ils permettent une bonne description de la transition de modes normaux à modes locaux, aussi bien pour les niveaux quantiques de valence que pour la dynamique classique. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet une cohérence, via la fonction potentielle, de l'approche effective dans l'espace des phases réduit (modèles de polyades) et de l'approche globale dans l'espace des phases total de vibration. En outre elle nous a permis d'analyser le comportement isotopique de divers types de bifurcations. L'évolution des couplages de résonances en fonction des masses ainsi que l'interprétation de l'effet des résonances sur les surfaces hamiltoniennes avec le "piègeage" des orbites dans des "pincements" trouvent alors un fondement physique. En ce qui concerne les substitutions isotopiques qui ne brisent pas la symétrie moléculaire, nous avons vu que la transition de modes normaux à modes locaux est retardée. Lorsque l'on inclut d'autres résonances dans le modèle effectif, on observe de nouvelles bifurcations sur les orbites périodiques. La prise en compte de ces résonances donne des hamiltoniens effectifs plus réalistes pour lesquels les résultats en dynamique classique sont comparables à ceux provenant de l'hamiltonien total *ab initio*. Il faut noter cependant, que pour une étude du mode de pliage, il faut adapter la méthode des TC pour traiter la non-rigidité de la molécule.

La seconde approche dans ce travail, s'est centrée autour de l'utilisation d'hamiltoniens "globaux". Ces hamiltoniens permettent une étude dans l'espace vibrationnel total à six dimensions. Nous avons, dans un premier temps, mis en évidence deux types de comportements pour les molécules triatomiques du groupe de symétrie C_{2v} . Sur l'exemple de la molécule SO_2 nous avons caractérisé un comportement typiquement normal alors que le comportement local a été caractérisé par la molécule d'eau. En utilisant ces résultats comme point de départ, nous avons étudié l'effet de substitutions isotopiques brisant la symétrie moléculaire. L'effet de ces substitutions isotopiques, qui font passer du groupe de symétrie C_{2v} au groupe C_s , s'est avéré plus complexe que dans le cas où la symétrie est conservée. La variation quasi-continue d'une masse d'un des noyaux a permis de mettre en relation des isotopologues de symétries différentes qui pouvaient, à première vue, être considérés comme deux entités complètement différentes. Ceci a mis en lumière certains nouveaux aspects d'un grand intérêt, notamment pour la spectroscopie moléculaire. Par exemple, le choix des nombres quantiques pour l'espèce C_s , qui peut sembler arbitraire au premier abord, découle d'une façon logique du choix fait pour l'espèce C_{2v} . L'observation principale que l'on a faite sur la brisure de la symétrie moléculaire par les substitutions isotopiques, est la transformation de la bifurcation fourche pour l'espèce C_{2v} , en une bifurcation noeud-col pour l'espèce C_s . On a pu alors comprendre, comment des mêmes causes physiques se manifestaient de deux façons différentes suivant la symétrie de la molécule. Nous avons vu aussi comment les molécules des deux types (normal et local) se comportent dans cette brisure de symétrie. Pour les deux types, la bifurcation noeud-col est repoussée avec la masse d'un des noyaux. Par contre, la nature des modes de vibration pour les espèces C_s au passage de la bifurcation noeud-col est différente pour les molécules de type normal ou local. Pour le cas de SO_2 , on a vu que les modes d'élongation antisymétrique gardaient leur caractère transverse aussi bien pour l'espèce C_{2v} que pour l'espèce C_s . Par contre, pour la molécule d'eau, l'effet observé et qui peut sembler contraire à ce que l'on attendait, est une localisation des trajectoires à basse énergie et un retour à des modes transverses aux hautes énergies dès que la symétrie est brisée. Ces résultats ont été systématiquement confrontés aux résultats quantiques par la visualisation des fonc-

tions d'onde. Ces résultats peuvent alors servir pour une attribution plus cohérente des états quantiques, par rapport à une attribution stricte par les nombres quantiques de la contribution principale de la fonction d'onde dans la base utilisée pour le calcul.

De nombreuses pistes de recherche restent à explorer. Notamment, les modes de pliage n'ont pas du tout été étudiés, que ce soit pour les modèles effectifs ou globaux. Pour les modèles effectifs, l'exploration de ces modes nécessite d'élargir les TC pour traiter efficacement le cas de molécules non-rigides. Pour le modèle global, nous avons observé des bifurcations noeud-col en cascade sur ces modes. Joyeux et al. [110] ont commencé l'étude de ces phénomènes avec plusieurs approches. Une autre piste de recherche à plus long terme, serait de réfléchir à la façon d'inclure ces résultats pour la construction d'un modèle quantique plus adapté au calcul des états excités.

Bibliographie

- [1] M. C. GUTZWILLER. *Phase-integral approximation in momentum space and the bound states of an atom*. Journal of Mathematical Physics, **8**(10), 1979, (1967).
- [2] M. C. GUTZWILLER. *Phase-integral approximation in momentum space and the bound states of an atom. II*. Journal of Mathematical Physics, **10**(6), 1004, (1969).
- [3] M. C. GUTZWILLER. *Energy spectrum according to classical mechanics*. Journal of Mathematical Physics, **11**(6), 1791, (1970).
- [4] M. C. GUTZWILLER. *Periodic orbits and classical quantization conditions*. Journal of Mathematical Physics, **12**(3), 343, (1971).
- [5] M. V. BERRY et M. TABOR. *Calculating the bound spectrum by path summation in action angle variables*. Journal of Physics A, **10**, 371–379, (1977).
- [6] A. M. OZORIO DE ALMEIDA. *Hamiltonian systems : chaos and quantization*. Cambridge University Press, New York, 1990.
- [7] H. POINCARÉ. *La mécanique nouvelle*. Jacques Gabay, 1989.
- [8] E. J. HELLER. *Bound state eigenfunctions of classically chaotic Hamiltonian systems : Scars of periodic orbits*. Physical Review Letters, **53**, 1515–1518, (1984).
- [9] V. I. ARNOLD. *Mathematical Methods of Classical Mechanics*. Springer-Verlag, 1989.
- [10] A. H. NAYFEH et B. BALACHANDRAN. *Applied nonlinear dynamics : analytical, computational, and experimental methods*. Wiley series in nonlinear science, 1995.

- [11] S. WIGGINS. *Introduction to applied nonlinear dynamical systems and chaos*. Texts in applied mathematics, 2003.
- [12] J. D. CRAWFORD. *Introduction to bifurcation theory*. Reviews of Modern Physics, **63**(4), 991, (1991).
- [13] J. D. HADJIDEMETRIOU. *Chaotic Worlds : From Order to Disorder in Gravitational N-Body Dynamical Systems*, chapter Periodic orbits in gravitational systems. 2006.
- [14] Y. KUZNETSOV. *Elements of applied bifurcation theory*. Applied mathematical sciences, 2004.
- [15] G. IOOSS et M. ADELMEYER. *Topics in bifurcation theory and applications*. Advanced series in nonlinear dynamics, 1999.
- [16] L. I. SHIFF. *Quantum Mechanics*. McGraw-Hill Companies, 1968.
- [17] P. R. BUNKER et P. JENSEN. *Molecular symmetry and spectroscopy*. NRC Research Press, 1998.
- [18] D. PAPOUSEK et M. R. ALIEV. *Molecular vibrational-rotational spectra*. Elsevier Science Ltd, 1982.
- [19] E. B. WILSON, J. C. DECIUS, et P. C. CROSS. *Molecular vibrations : the theory of infrared and raman vibrational spectra*. Dover publications, 1980.
- [20] J. H. VAN VLECK. *On σ -Type doubling and electron spin in the spectra of diatomic molecules*. Physical Review, **33**, 467, (1929).
- [21] F. G. GUSTAVSON. The Astronomical Journal, **71**, 670, (1966).
- [22] M. JOYEUX. *Gustavson's procedure and the dynamics of highly excited vibrational states*. Journal of Chemical Physics, **109**(6), 2111, (1998).
- [23] D. SUGNY et M. JOYEUX. *On the application of canonical perturbation theory to floppy molecules*. Journal of Chemical Physics, **112**, 31, (2000).
- [24] D. SUGNY. *Théorie des Perturbations Canonique et Dynamique Moléculaire Non Linéaire*. PhD thesis, Université Joseph Fourier. Grenoble I, 2002.
- [25] V. HURTUBISE et F. FREED. *The Algebra of Effective Hamiltonians and Operators : Exact Operators*. Advances in Chemical Physics, **83**, (1993).

-
- [26] GSMA. *Rapport d'évaluation CNRS 2006. Thème 1 : Physique moléculaire théorique et modélisation numérique*. Rapport, 2006.
- [27] L. S. ROTHMAN, D. JACQUEMART, A. BARBE, D. C. BENNER, M. BIRK, L. R. BROWN, M. R. CARLEER, JR. C. CHACKERIAN, K. CHANCE, V. DANA, V. M. DEVI, J-M. FLAUD, R. R. GAMACHE, J-M. HARTMANN, K. W. JUCKS, A. G. MAKI, J-Y. MANDIN, S. MASSIE, J. ORPHAL, A. PERRIN, C. P. RINSLAND, M. A. H. SMITH, T. A. TOTH, J. VANDER AUWERA, P. VARANASI, et G. WAGNER. *The Hitran molecular spectroscopic database : Edition 2004*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfert, **96**, 139, (2005).
- [28] V. G. TYUTEREV. *Recent advances in global variational and effective calculations of the line positions and intensities for triatomic molecules : some features of a new generation of spectroscopic databanks*. Atmos. Oceanic Opt., **16**(3), 220–230, (2003).
- [29] M. R. ALIEV et J. K. G. WATSON. *Molecular Spectroscopy : Modern Research*, chapter Vol III, page 1. Academic Press, San Diego, CA, 1985.
- [30] J-M. FLAUD et C. CAMY-PEYRET. *Atmospheric water vapor*, chapter Calculation of vibration-rotation energy levels and intensities for water molecule. Academic Press, 1980.
- [31] G. AMAT, H. H. NIELSEN, et G. TARRAGO. *Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules*. Dekker, New York, 1971.
- [32] K. SARKA et J. DEMAISON. *Computational Molecular Spectroscopy*. J. Wiley, 2000.
- [33] S. E. CHOI et J. C. LIGHT. Journal of Chemical Physics, **97**, 7031–7054, (1992).
- [34] V. G. TYUTEREV et V. I. PEREVALOV. Chemical Physics Letter, **74**, 494–502, (1980).
- [35] V. G. TYUTEREV. *Symmetry and perturbation theory*, chapter Formal Calculations Using Computers in Molecular Spectroscopy, pages 1–189. Noka, 1986.

- [36] A. CHEDIN et Z. CIHLA. *Mechanization of operations within a noncommutative algebraic structure : Application to the unitary transformation of the Hamiltonian of a polyatomic molecule.* Journal of Molecular Spectroscopy, **49**, 289, (1974).
- [37] V. G. TYUTEREV et T. VELICHKO. Chemical Physics Letter, **104**, 596–604, (1984).
- [38] YU. S. MAKUSHKIN et V. G. TYUTEREV. *The Methods of Perturbation Theory and Effective Hamiltonians in Molecular Spectroscopy.* Nauka Novosibirsk, 1984.
- [39] V. I. STARIKOV et V. G. TYUTEREV. *Intramolecular Ro-Vibrational Interactions and Theoretical Methods in the Spectroscopy of NonRigid Molecules.* SB RAS, (1997).
- [40] V. I. ZAKHAROV et V. G. TYUTEREV. *Dynamics of photon number quantum fluctuations in multiphoton processes.* Laser and Particule Beams, **5**(1), 27, (1987).
- [41] M. AMNIAT-TALAB, S. GUERIN, et H. R. JAUSLIN. Journal of Mathematical Physics, **46** (2005).
- [42] S. GUERIN et H. R. JAUSLIN. *Control of quantum dynamics by laser pulses : Adiabatic Floquet theory.* Advances in Chemical Physics, **125** (2003).
- [43] T. J. LUKKA et E. KAUPPI. Journal of Chemical Physics, **103**, 6586, (1995).
- [44] V. G. TYUTEREV, S. A. TASHKUN, et H. SEGHIR. *High-Order Contact Transformations : General Algorithm, Computer Implementation and Triatomic Tests.* In BELLINGHAM USA, éditeur, *SPIE Proceedings*, volume 5311, pages 165–175, 2004.
- [45] J. LAMOUROUX, S. A. TASHKUN, et 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.* Chemical Physics Letters, **452**, 225–231, (2007).
- [46] X. G. WANG et E. L. SIEBERT. *A perturbative calculation of the rovibrational energy levels of methane.* Spectrochimica Acta A, **58**, 863–872, (2002).

-
- [47] H. PRIMAS. *Generalized Perturbation Theory in Operator Form*. Review of Modern Physics, (1963).
- [48] 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, Université de Reims Champagne Ardenne, 2004.
- [49] J. LAMOUREUX. *Calculs de moments de transitions*. PhD thesis, Université de Reims Champagne Ardenne, 2007.
- [50] J. K. G. WATSON. *Simplification of the molecular vibration-rotation hamiltonian*. Molecular Physics, **15**(5), 479, (1968).
- [51] E. B. WILSON et J. B. HOWARD. *The Vibration-Rotation Energy Levels of Polyatomic Molecules I. Mathematical Theory of Semirigid Asymmetrical Top Molecules*. Journal of Chemical Physics, **4**, 260, (1936).
- [52] B. T. DARLING et D. M. DENNISON. *The Water Vapor Molecule*. Physical Review, **57**, 128, (1940).
- [53] A. R. HOY, I. M. MILLS, et G. STREY. *Anharmonic force constant calculations*. Molecular Physics, **24**(6), 1265, (1972).
- [54] T. OKA. *Vibration-Rotation Interaction in Symmetric-Top Molecules and the Splitting between A_1 and A_2 Levels*. Journal of Chemical Physics, **47**, 5410, (1967).
- [55] C. COHEN TANNOUJJI, B. DIU, et F. LALOË. *Mécanique quantique*. Hermann, 1973.
- [56] R. WALLACE. Chemical Physics, **11**, 189, (1975).
- [57] R. WALLACE et A. A. WU. Chemical Physics, **39**, 221, (1979).
- [58] K. LEHMANN. Journal of Chemical Physics, **79**, 1098, (1983).
- [59] R. T. LAWTON et M. S. CHILD. *Local mode vibrations of water*. Molecular Physics, **37**, 1799–1807, (1979).
- [60] R. T. LAWTON et M. S. CHILD. *Excited stretching vibrations of water : the quantum mechanical picture*. Molecular Physics, **40**, 773–792, (1980).

- [61] I. M. MILLS et A. G. ROBIETTE. *Molecular Physics*, **56**, 743, (1985).
- [62] L. XIAO et M. E. KELLMAN. *Unified semiclassical dynamics for molecular resonance spectra*. *Journal of Chemical physics*, **90**(11), 6086, (1989).
- [63] G. SCHMID, S. COY, R. FIELD, et R. SILBEY. *The normal to local transition in AB₂ triatomic*. *Journal of Chemical Physics*, **101**, 869–875, (1994).
- [64] I. N. KOZIN, D. A. SADOVSKII, et B. I. ZHILINSKII. *Assigning vibrational polyads using relative equilibria : application to ozone*. *Spectrochimica Acta Part A*, **61**, 2867–2885, (2004).
- [65] T. SAKO, K. YAMANOUCHI, , et F. IACHELLO. *Intermultiplet interactions in normal and local mode molecules in the algebraic force-field approach*. *Journal of Chemical Physics*, **113**, 7292–7305, (2000).
- [66] T. SAKO et K. YAMANOUCHI. *Classical-limit analysis of the normal-to-local transition by the algebraic effective Hamiltonian approach*. *Journal of Chemical Physics*, **114**(21), 12, (2001).
- [67] R. PROSMITI, S. C. FARANTOS, et H. GUO. *Assigning the transition from normal to local vibrational mode in SO₂ by periodic orbits*. *Chemical Physics Letters*, **311**(3-4), 241–247, (1999).
- [68] C. JAFFÉ et P. BRUMER. *Journal of Chemical Physics*, **73**, 5646–5658, (1980).
- [69] P. JENSEN. *An introduction to the theory of local mode vibrations*. *Molecular physics*, **98**(17), 32, (2000).
- [70] E. L. SIEBERT, J. T. HYNES, et W. P. REIHARDT. *Journal of Chemical Physics*, **77**, 3595–3604, (1982).
- [71] C. MARTINS et G. EZRA. *Classical, quantum, and semiclassical representation of resonant dynamics*. *Journal of Chemical Physics*, **87**, 284–302, (1987).
- [72] M. P. JACOBSON, C. JUNG, H. S. TAYLOR, et R. W. FIELD. *Journal of Chemical Physics*, **111**, 600, (1999).
- [73] C. JUNG, H. S. TAYLOR, et M. P. JACOBSON. *Journal of Physical Chemistry A*, **105** (2001).

- [74] Z. LI, L. XIAO, et M. E. KELLMAN. *Phase space bifurcation structure and the generalized local-to-normal transition in resonantly coupled vibrations*. Journal of Chemical Physics, **92**, 2251, (1990).
- [75] R. OMNES. *The interpretation of quantum mechanics*. Princeton University Press, 1994.
- [76] D. BAMBUSI et G. GAETA. *Symmetry and perturbation theory*. In *Proc. Torino Workshop 1996*, 1996.
- [77] J. M. TUWANKOTTA et F. VERHULST. *Symmetry in Perturbation Theory*, page 206. 2001.
- [78] J. MARSDEN et R. RATIU. *Introduction to mechanics and symmetry*. Springer, 1999.
- [79] B.I. ZHILINSKIÍ. *Symmetry, invariants, and topology in molecular models*. Physics Reports, **341**, 85–171, (2001).
- [80] M. E. KELLMAN. *Algebraic resonance dynamics of the normal/local transition from experimental spectra of ABA triatomics*. Journal of Chemical Physics, **83**(8), 3843, (1985).
- [81] M. E. KELLMAN. Journal of Chemical Physics, **89**, 5, (1988).
- [82] HARTER et PATTERSON. Journal of Chemical Physics, **80**, 4241, (1984).
- [83] HARTER et PATTERSON. Journal of Chemical Physics, **85**, 5560, (1986).
- [84] D. A. SADOVSKII et B. I. ZHILINSKII. *Manifestation of bifurcations and diabolic points in molecular energy spectra*. Journal of Chemical Physics, **92**(3), 15, (1990).
- [85] B. I. ZHILINSKII et I. N. KOZIN. *Correlation between asymmetric and spherical top : imperfect quantum bifurcations*. Spectrochimica Acta part A, **55**, 14, (1999).
- [86] M. JOYEUX. *Semiclassical Assignment of the Vibrational Levels of Molecules with Fermi Resonance : Application to CS₂*. Journal of Molecular Spectroscopy, **175**, 262–266, (1996).
- [87] M. JOYEUX. *Classical dynamics of the 1:1, 1:2 and 1:3 resonance Hamiltonians*. Chemical Physics, **203**, 281–307, (1996).

- [88] Z.M. LU et M. E. KELLMAN. *Phase space structure of triatomic molecules*. Journal of Chemical Physics, **107**, 1, (1997).
- [89] J. M. L. MARTIN. *Basis set convergence study of the atomization energy, geometry, and anharmonic force field of SO₂ : The importance of inner polarization functions*. Journal of Chemical Physics, **108**, 2791, (1998).
- [90] J. ZUNIGA, A. BASTIDA, et A. REQUENA. *Optimal generalized internal vibrational coordinates and potential energy surface for the ground electronic state of SO₂*. Journal of Chemical Physics, **115**, 139, (2001).
- [91] K. YAMANOUCHI, N. IKEDA, et S. TSUCHIA. *Vibrational level structure of highly excited SO₂ in the electronic ground state. II. Vibrational assignment by dispersed fluorescence and stimulated emission pumping spectroscopy*. Journal of Chemical Physics, **92**, 4044, (1990).
- [92] T. SAKO, K. YAMANOUCHI, et F. IACHELLO. *Quantum calculations of highly excited vibrational spectrum of sulfur dioxide. II. Normal to local mode transition and quantum stochasticity*. Journal of Chemical Physics, **117**, 1641, (2002).
- [93] A. MARTINEZ. *An introduction to semiclassical and microlocal analysis*. Springer, 2002.
- [94] S. C. FARANTOS. *POMULT : A program for computing periodic orbits in Hamiltonian systems based on multiple shooting algorithms*. Computer Physics Communications, **108**, 240–258, (1998).
- [95] H. PARTRIDGE et D. W. SCHWENKE. *The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive ab initio calculations and experimental data*. Journal of Chemical Physics, **106**, 4618, (1997).
- [96] A. DHOOGHE, W. GOVAERTS, et YU. A. KUZNETSOV. *MATCONT : A MATLAB package for numerical bifurcation analysis of ODEs*. ACM Trans. Math. Software, **29**, 141–164, (2003).
- [97] *Numerical recipes in FORTRAN 90*. Cambridge University Press, 1995.

-
- [98] S. STAMATIADIS, R. PROSMITI, et S.C. FARANTOS. *AUTODERIV : Tool for automatic differentiation of a fortran code*. computer physics communications, **127**, 343–355, (2000).
- [99] J. C. LIGHT, I. P. HAMILTON, et J. V. LILL. *A multichannel distorted wave perturbation treatment applied to molecule surface scattering*. Journal of Chemical physics, **82**, 1400, (1985).
- [100] D. O. HARRIS, G. G. ENGERHOLM, et W. D. GWINN. *Calculation of Matrix Elements for One-Dimensional Quantum-Mechanical Problems and the Application to Anharmonic Oscillators*. Journal of Chemical physics, **43**, 1515, (1965).
- [101] J. TENNYSON, J. R. HENDERSON, et N. G. FULTON. *DVR3D : for the fully pointwise calculation of ro-vibrational spectra of triatomic molecules*. Computer physics Communications, **86**, 175–198, (1995).
- [102] G. LI et H. GUO. *The Vibrational Level Spectrum of $H_2O(\tilde{X}^1A')$ from the Partridge-Schwenke Potential up to the Dissociation Limit*. Journal of Molecular Spectroscopy, **210**, 90–97, (2001).
- [103] MA GUOBIN et GUO HUA. *Quantum calculations of highly excited vibrational spectrum of sulfur dioxide. II. Normal to local mode transition and quantum stochasticity*. Journal of Chemical Physics, **111**, 4032, (1999).
- [104] F. IACHELLO et R. D. LEVINE. *Algebraic Theory of Molecules*. Oxford university press, 1994.
- [105] T. WESTON et M. S. CHILD. *Spectral consequences of periodic orbit bifurcations of AB_2 stretching vibrational modes*. Chemical Physics Letters, **262**(6), 751–758, (1996).
- [106] J. N. MURRELL, S. CARTER, S. C. FARANTOS, P. HUXLEY, et A. J. C. VARANDAS. *Molecular Potential Energy Functions*. 1984.
- [107] E. KAUPPI et L. HALONEN. *A simple curvilinear internal coordinate model for vibrational energy levels*. Journal of Chemical Physics, (1992).
- [108] N. F. ZOBOV, D. BELMILOUD, O. L. POLYANSKY, J. TENNYSON, S. V. SHIRIN, M. CARLEER, A. JENOUVRIER, A. C. VANDAELE, P. F. BERNATH,

-
- M. F. MÉRIENNE, et R. COLIN. *The near ultraviolet rotation-vibration spectrum of water*. Journal of Chemical Physics, **113**, 1546, (2000).
- [109] R. SCHERMAUL, R. C.M. LEARNER, D. A. NEWNHAMA, J. BALLARD, N. F. ZOBOV, D. BELMILOUD, et J. TENNYSON. *The Water Vapor Spectrum in the Region 8600 15 000 cm⁻¹ : Experimental and Theoretical Studies for a New Spectral Line Database : II. Linelist Construction*. Journal of Molecular Spectroscopy, **208**(1), 43–50, (2001).
- [110] M. JOYEUX, S. Y. GREBENSHCHIKOV, J. BREDENBECK, R. SCHINKE, et S. C. FARANTOS. *Intramolecular Dynamics along isomerization and dissociation pathways*. Advances in Chemical physics, **130**, 267, (2005).
- [111] K. MAUERSBERGER, B. ERBACHER, D. KRANKOWSKY, J. GUNTHER, et R. NICKEL. *Ozone isotope enrichment : Isotopomer specific rate coefficients*. Science, **283**, 370, (1999).
- [112] M. H. THIEMENS. *The mass independent ozone isotope effect*. Science, **293**, 226–226, (2001).
- [113] Y. Q. GAO et R. A. MARCUS. *Strange and unconventional isotope effects in ozone formation*. Science, **293**, 259–263, (2001).
- [114] C. JANSSEN et R. A. MARCUS. *Does Symmetry Drive Isotopic Anomalies in Ozone Isotopomer Formation ?* Science, **293**, 951, (2001).
- [115] K. MAUERSBERGER, D. KRANKOWSKI, C. JANSSEN, et R. SCHINKE. Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics, **50**, 1, (2005).
- [116] S. C. FARANTOS, Z. W. QU, H. ZHU, et R. SCHINKE. *Reaction paths and elementary bifurcations tracks : the diabatic ¹B₂-state of ozone*. International Journal of Bifurcation and Chaos, **16**(7), 1913–1928, (2006).
- [117] B. A. VORONIN, O. V. NAUMENKO, M. CARLEER, P. F. COHEUR, S. FALLY, A. JENOUVRIER, R. N. TOLCHENOV, A. C. VANDAELE, et J. TENNYSON. *HDO absorption spectrum above 11500 cm⁻¹ : Assignment and dynamics*. Journal of Molecular Spectroscopy, **244**, 87–101, (2007).

Sujet : Etude de la dynamique vibrationnelle de molécules triatomiques par les orbites périodiques et leurs bifurcations à partir de modèles effectifs et *ab initio* : états excités et effets de substitutions isotopiques

Résumé :

Les travaux présentés dans ce manuscrit portent sur l'étude de la dynamique de vibration des noyaux de molécules triatomiques. Le problème est abordé avec une double approche. Tout d'abord, par des méthodes de calculs quantiques (variationnelles, DVR, transformations de contact) puis par des méthodes de dynamique non linéaire classiques (orbites périodiques, bifurcations) qui viennent mettre en lumière les résultats quantiques.

La première partie de ce manuscrit présente quelques rappels de mathématiques concernant les systèmes dynamiques et la théorie des bifurcations. Une brève revue du traitement du problème vibrationnel en physique moléculaire est aussi donnée.

La seconde partie de ce manuscrit traite de la dynamique de vibration des noyaux moléculaires à partir de modèles effectifs. Ces modèles consistent en des hamiltoniens effectifs construits par la méthode des transformations de contact. A partir de ces hamiltoniens quantiques effectifs on dérive des hamiltoniens classiques. On recherche alors les orbites périodiques de ces hamiltoniens et nous les comparons avec les fonctions d'onde quantiques.

Enfin, la dernière partie discute de la dynamique vibrationnelle directement à partir de la surface d'énergie potentielle. Des calculs quantiques variationnels et DVR avec de larges bases sont menés. Une étude des orbites périodiques et de leurs bifurcations vient éclairer les résultats quantiques. On s'intéresse dans un premier temps aux molécules de symétrie C_{2v} puis à l'effet de substitutions isotopiques qui brisent cette symétrie pour passer à la symétrie C_s .

Mots-clés : physique moléculaire, bifurcations, orbites périodiques, transformations de contact, systèmes dynamiques, correspondance quantique/classique, substitutions isotopiques

Abstract :

This thesis work is devoted to vibrational dynamics of triatomic molecules nucleus. For this problem we have a double approach. First, we make quantum calculations by variational, DVR and contact transformations methods. Then we use nonlinear dynamics methods to interpret quantum results.

The first part recalls some mathematics about dynamical systems and bifurcation theory. A review of the problem of vibrations in molecular physics is also given.

The second part concerns dynamics of vibration with effective models. These models consist of effective hamiltonians built by contact transformations methods. A correspondence principle is used to obtain classical hamiltonians and then make a periodic orbit analysis. These periodic orbits are systematically compared with quantum wave functions.

Finally, the last part discusses the dynamics of vibration directly from the potential energy surface. We lead quantum variational and DVR calculations with large basis. The study of periodic orbits brings to light the quantum results. In a first time we are interested in C_{2v} symmetry group molecules. Then we are interested in isotopic substitutions who break the symmetry from C_{2v} to C_s .

Key words : molecular physics, bifurcations, periodic orbits, contact transformations, dynamical systems, quantum/classical correspondence, isotopic substitutions