

UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNES

THÈSE

présentée

pour obtenir le grade de

Docteur en Sciences
spécialité Optique et Milieux dilués

par

Julien FRÉMONT

**Etude des contributions aux surfaces de potentiel et
couplages non-adiabatiques par calculs ab initio de
structures électroniques et mise aux points des
Hamiltoniens effectifs pour les prédictions vibrationnelles :
applications aux molécules LiH, H₃⁺ et PH₃.**

soutenue publiquement le 1^{er} décembre 2010 devant la commission d'examen :

Rapporteur
Rapporteur

Majdi Hochlaf
Roberto Marquardt
Alexander Alijah
Patrick Cassam-Chenai
David Lauvergnat
Michael Rey
Amanda Ross
Vladimir Tyuterev

Professeur des Universités
Professeur des Universités
Professeur des Universités
Chargé de Recherches
Chargé de Recherches
Chargé de Recherches
Directeur de Recherches
Professeur des Universités

Directeur de thèse

Table des matières

1	Introduction : méthodes de chimie quantique pour la caractérisation des surfaces d'énergie potentielle et états électroniques	7
1.1	Introduction	7
1.2	Orbitale moléculaire et base d'orbitales atomiques	8
1.3	Méthode Self-Consistent-Field	10
1.4	Méthode Multiconfiguration Self-Consistent-Field	13
1.5	Méthode Configuration Interaction	15
1.6	Méthode Coupled-Cluster	16
1.7	Comparatif	18
2	Calcul ab-initio de la courbe de potentiel de LiH pour la prédiction des niveaux vibrationnels très excités dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer	21
2.1	Introduction	21
2.2	Méthode et base utilisées	22
2.3	Energie de corrélation : tests des corrections Davidson/Pople en comparaison avec les calculs FullCI	23
2.4	Correction relativiste à la courbe d'énergie potentielle	23
2.5	Extrapolation de la courbe d'énergie potentielle vers la base complète	31
2.6	Niveaux d'énergie vibrationnelle associés au premier état électronique excité	31
2.7	Conclusion	34
3	Hamiltonien effectif conçu à partir de termes issus de la chimie quantique pour le calcul des niveaux vibrationnels de LiH hors cadre Born-Oppenheimer	39
3.1	Introduction	39
3.2	Séparation des variables électroniques et nucléaires	40
3.3	Construction d'Hamiltonien effectif par transformation de contact	42
3.4	Hamiltonien effectif d'une molécule en coordonnées cartésiennes	45
3.5	Hamiltonien effectif moléculaire pour un système de coordonnées quelconques.	49
3.6	Hamiltonien effectif vibrationnel d'une molécule diatomique	50
3.7	Hamiltonien effectif vibrationnel d'ordre 1 : approximation adiabatique	52
3.8	Hamiltonien effectif vibrationnel d'ordre 2	53
3.9	Conclusion	71

4	Hamiltonien et surface d'énergie potentielle Born-Oppenheimer de la molécule PH_3	75
4.1	Introduction	75
4.2	Opérateur d'énergie cinétique en coordonnées de valence	76
4.3	Surface d'énergie potentielle	79
4.4	Conclusion	80
5	Etude de couplages non-adiabatiques de la molécule H_3^+	87
5.1	Introduction	87
5.2	Transformation adiabatique-diabatique et effets de phase géométrique	88
5.3	Comportement local à l'intersection conique	91
5.4	Coordonnées hypersphériques	92
5.5	Couplages non-adiabatiques et phase géométrique de la molécule H_3^+	96
5.6	Conclusion	106

Préambule

Spectroscopie : l'outil scientifique par excellence

En 1885, Anders Jonas Angstrom identifie pour la première fois 4 raies dans le spectre visible de l'atome d'hydrogène situées aux longueurs d'ondes 656,3 nm, 486,1 nm, 434,0 nm et 410,2 nm. Dans la même année, Johann Jakob Balmer établit empiriquement la formule dite de Balmer pouvant exprimer ces longueurs d'ondes

$$\frac{1}{\lambda} = G \frac{n^2 - 4}{n^2} = R_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$$

où n est un entier strictement supérieur à 2 et $R_H = 4G = 109677,6 \text{ cm}^{-1}$.

Trois ans plus tard, le 5 novembre 1888, Johannes Rydberg et Walther Ritz présentent une formule généralisant la formule de Balmer et prédisant la totalité du spectre de l'atome d'hydrogène.

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

La mise en évidence que les longueurs d'onde du spectre d'émission(ou d'absorption) peuvent s'exprimer comme la différence de deux termes constitue le début d'une nouvelle approche de la spectroscopie et les prémises de la physique quantique.

En 1913, Niels Bohr s'appuie sur le modèle planétaire de Rutherford pour modéliser l'atome d'hydrogène. Toutefois selon la physique "classique", la charge accélérée de l'électron devrait rayonner et par conséquent perdre de l'énergie pour finalement s'écraser sur le noyau. Pour contrer ce phénomène Bohr introduit la première condition selon laquelle l'électron ne peut rayonner(ou absorber) de l'énergie uniquement lors d'un changement d'orbite. La seconde condition pour retrouver la formule de Rydberg-Ritz impose au moment cinétique de s'écrire $L = nh$, h étant la constante de Planck.

100 ans plus tard, il est évident pour nous de reconnaître une quantification du moment cinétique. S'en suit entre 1922 et 1927 un foisonnement d'idées qui verront naître les fondements de la mécanique quantique grâce aux physiciens Bohr, Dirac, Heisenberg, Jordan, Pauli, Schrödinger et notamment Louis de Broglie en 1924 avec l'idée de dualité onde-particule. Cette période aboutissant à la mécanique quantique non-relativiste telle que nous la connaissons avec sa formulation ondulatoire régi par l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H} \Psi$$

L'étude théorique des atomes et des molécules se réduit à la résolution de l'équation de Schrödinger de Hamiltonien \hat{H} associé au système.

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_i \sum_{j < i} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

Malgré la simplicité apparente de l'équation, les solutions exactes sont très rares. Les théoriciens font dès lors appel à des approximations trop grossières pour fournir des résultats exploitables par les expérimentateurs.

Parallèlement, la spectrométrie infrarouge devient en l'espace de 20 ans l'outil par excellence dans de nombreux domaines scientifiques, en partie grâce au développement de capteurs infrarouges et aux avancées de l'électronique après la Seconde Guerre Mondiale. Grâce aussi à la proposition en 1950 par Alfred Kastler d'un procédé de pompage optique basé sur le principe d'émission stimulée décrit par Albert Einstein en 1917. Proposition qui se finalisera par l'invention du laser dans les années 60. Ce domaine sera renforcé par l'arrivée de nouvelles techniques spectroscopiques telles que les dispositifs laser intra-cavité ultra-sensibles, laser en cascades, diodes lasers, expérience de type long parcours, expérience à température très élevée. Grâce à ces dernières méthodes, les états rovibrationnels fortement excités sont non seulement accessibles mais sont désormais obtenus à haute résolution.

Astronomie, Biologie, Chimie, Physique du solide... La spectroscopie est devenue incontournable dans l'étude d'un grand nombre de problèmes, allant de la dynamique de la molécule la plus fondamentale H_2^+ jusqu'à la modélisation d'étoiles colossales. Son intérêt ne se limite pas seulement à satisfaire la curiosité scientifique puisque qu'elle joue un rôle décisif dans des domaines tels que la médecine et la pharmacie offrant une analyse rapide et non destructive, mais aussi dans le domaine environnemental avec l'étude des molécules atmosphériques comme l'ozone ou l'eau.

Ainsi, devant le demande croissante des scientifiques, les spécialistes de la spectrométrie n'ont cessé de former les bases de données les plus complètes afin de fournir à la communauté scientifique un outil d'analyse puissant et fiable.

Malgré tout ces efforts, un grand nombre de problèmes font obstacle à la voie expérimentale. En effet l'expérimentateur est confronté aux transitions interdites pour des raisons de symétrie de la molécule et aux transitions faibles. Mais aussi aux phénomènes d'élargissement de raie causés par l'interaction de la molécule avec son environnement ou causé par la translation de la molécule elle-même. Ceux-ci cumulés à une densité élevée du spectre et aux superpositions de raies imposent aux spectroscopistes une préparation des échantillons relevant du déficit technique et très couteuse en temps et en argent. L'expérimentateur doit aussi maîtriser des molécules explosives ou contrôler des molécules agressives et susceptibles de détériorer les appareils de mesure.

Des techniques de chimie quantique à la modélisation moléculaire

De par son grand nombre de variables, l'équation de Schrödinger est difficile à résoudre. Pour simplifier le problème Born et Oppenheimer proposent de séparer l'Hamiltonien moléculaire en Hamiltonien électronique et opérateur d'énergie cinétique nucléaire. Comme fonction d'onde moléculaire respectant cette séparation des coordonnées nucléaires et électroniques, ils proposent un produit de la

solution de l'Hamiltonien électronique

$$\hat{H}_e \xi_i(R, r) = V_i(R) \xi_i(R, r)$$

avec une fonction de variables nucléaires solution de l'équation suivante.

$$\hat{T}_n \phi_v(R) + V_i(R) \phi_v(R) = E_v \phi_v(R)$$

Où R est l'ensemble des coordonnées nucléaires et r l'ensemble des coordonnées électroniques.

L'énergie mise en jeu par l'Hamiltonien électronique étant très élevée par rapport à la contribution de l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire, la qualité des résultats de l'équation nucléaire sera donc très sensible à l'énergie potentielle électronique $V_i(R)$.

Dès lors les scientifiques développent les méthodes de chimie quantique permettant de résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire associée à l'Hamiltonien électronique \hat{H}_e . Heitler et London en 1927 réalisent le premier calcul de chimie quantique sur la molécule de dihydrogène. Un an plus tard Hartree, Slater puis Fock élaborent la méthode Self-Consistent-Field(SCF) basée sur une fonction d'onde électronique Φ_0 exprimée comme un déterminant de spin-orbitales.

Afin d'améliorer la précision des solutions, les approximations faites sur les fonctions d'onde électroniques sont de plus en plus fines. Apparaissent les méthodes

- Configuration Interaction(CI)

$$\psi_{CI} = \Phi_0 + \sum_{i,a} C_i^a \Phi_i^a + \sum_{i<j,a<b} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \dots$$

- Multiconfiguration SCF(MCSCF)

$$\psi_{MCSCF} = \sum_i C_i \Phi_i$$

- Coupled-Cluster(CC)

$$|\psi\rangle_{CC} = e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle$$

Parallèlement au développement des méthodes de calcul, les bases d'orbitales atomiques sur lesquelles sont développées les spin-orbitales sont étendues.

Malgré les avancées spectaculaires de la chimie quantique, le raffinement des surfaces d'énergie potentielle exigé par la physique moléculaire nécessitent la considération de corrections. Certaines corrections prennent en compte perturbativement les effets relativistes comme la correction mass-velocity-Darwin, d'autres corrigent l'erreur introduite par la méthode de chimie quantique utilisée comme la correction Davidson corrigeant le fait que la méthode CI ne vérifie par la propriété d'extensivité ou la correction à la méthode CCSD, incluant les excitations triples perturbativement(CCSD(T)). Il est aussi possible par un travail d'extrapolation des surfaces d'énergie potentielle de prendre en compte la taille limitée de la base.

Les analyses des spectres moléculaires pendant plusieurs décennies ont été essentiellement basées sur les modèles empiriques faisant intervenir des Hamiltoniens effectifs avec des paramètres ajustés aux données expérimentales. Ces modèles (rotateurs rigides et quasi-rigides, distorsion centrifuge, oscillateurs en modes normaux et locaux) ont permis les avancées très importantes dans l'interprétation, attribution et modélisation des spectres jusqu'à des énergies relativement basses.

Des récents progrès liés au calcul de surfaces d'énergie potentielle et de surfaces de moment dipolaire ont permis les prédictions théoriques des états très excités et de grand intérêt pour la physique moléculaire et pour de nombreuses applications.

Citons le travail de Partridge et Schwenke[1] sur le spectre rovibrationnel d'absorption et émission de l'eau à partir de la surface d'énergie potentielle qui a permis l'interprétation de spectre à haute température[2, 3] avec applications astrophysiques[4]; Schinke et al.[5] pour leurs travaux sur la surface d'énergie potentielle de l'ozone avec application à la fragmentation et formation de la molécule; Marquardt et Quack pour leur surface globale du méthane[6]; ou encore Yurchenko et al.[7] pour leurs calculs variationnels de l'ammoniac.

Organisation du mémoire

Par la thématique de l'équipe d'accueil Physique Moléculaire Théorique du Groupe de Spectroscopie Moléculaire et Atmosphérique(UMR 6089) de l'université de Reims, ce travail se situe dans le domaine charnière entre chimie quantique et spectroscopie moléculaire théorique. Il a pour but d'offrir dans le cadre de la séparation des variables électroniques et nucléaires des surfaces de haute précision issues des méthodes de chimie quantique. Le chapitre 1 intitulé "Introduction : méthodes de chimie quantique pour la caractérisation des surfaces d'énergie potentielle et états électroniques" présentera les différentes techniques de chimie quantique utilisées dans ce travail.

Pour les applications en spectroscopie moléculaire, la surface d'énergie potentielle nécessite une grande précision. Le chapitre 2 "Calcul ab-initio de la courbe de potentiel de LiH pour la prédiction des niveaux vibrationnels très excités dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer" traitera ce sujet par l'étude des contributions aux niveaux d'énergie vibrationnelle de différentes corrections et des améliorations apportées par les courbes extrapolées.

Pour une molécule possédant un faible nombre d'électrons il est possible d'obtenir des précisions sur la surface d'énergie potentielle tel que l'approximation de Born-Oppenheimer est mise en défaut. Le chapitre 3 "Hamiltonien effectif conçu à partir de termes issus de la chimie quantique pour le calcul des niveaux vibrationnels de LiH hors cadre Born-Oppenheimer" développera les notions de transformation de contact, Hamiltonien effectif. Il introduira les termes issus des calculs de chimie quantique nécessaires, pour finalement appliquer ce formalisme à la molécule LiH.

L'objectif de ces deux précédents chapitres est d'explorer les limites des précisions offertes par les méthodes ab initio pour caractériser les états vibrationnels de l'ensemble des isotopologues près de la dissociation. La question suivante est posée : Est-il possible d'atteindre la précision de 1 cm^{-1} pour

des molécules à plus de 2 électrons et ce jusqu'à la dissociation ? Qui à notre connaissance n'a été atteinte jusqu'à présent que pour les molécules à 1 ou 2 électrons comme H_2^+ , HD^+ , H_2 et HD .

L'étude de molécules possédant un grand nombre de variables présente d'autres types de difficultés. Le grand nombre d'électrons d'une part rend difficile les calculs de chimie quantique pour l'obtention de surface d'énergie potentielle de bonne qualité, d'autre part l'augmentation du nombre de variables nucléaires complexifie les fonctions d'onde et par conséquent le calcul des niveaux d'énergie vibrationnelle. Le chapitre 4 "Hamiltonien et surface énergie potentielle Born-Oppenheimer de la molécule PH_3 " proposera l'étude dans le cadre de Born-Oppenheimer de la molécule PH_3 contenant la dérivation de l'opérateur d'énergie cinétique en coordonnées de valences et le calcul de la surface d'énergie potentielle par méthode chimie quantique.

Les symétries de l'Hamiltonien moléculaire produisent des effets encore mal compris des scientifiques. La molécule H_3^+ dans sa configuration C_{3v} possède une intersection conique où les effets non-adiabatiques sont révélés. Dans le chapitre 5 "Etude de couplages non-adiabatiques de la molécule H_3^+ " seront dérivés l'opérateur d'énergie cinétique en coordonnées hypersphériques ainsi que la matrice Jacobien associée à cette transformation. Les couplages non-adiabatiques calculés en coordonnées cartésiennes seront réexprimés en coordonnées hypersphériques. Après avoir présenté la transformation adiabatique-diatatique, les effets de phase géométrique seront étudiés. Cette dernière partie est encore en début d'étude et représente une thématique de travail pour l'après thèse.

Chapitre 1

Introduction : méthodes de chimie quantique pour la caractérisation des surfaces d'énergie potentielle et états électroniques

1.1 Introduction

Born et Oppenheimer[8] en 1927 proposent de séparer l'Hamiltonien moléculaire en Hamiltonien électronique et opérateur d'énergie cinétique nucléaire. Apparaît alors l'équation classique de Schrödinger associée à l'Hamiltonien électronique \hat{H}_e appelée équation clamped nuclei.

$$\hat{H}_e \xi_n(R, r) = V_n(R) \xi_n(R, r)$$

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_i \sum_{j<i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i \sum_j \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i \sum_{j<i} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}$$

Avec R et r respectivement variables nucléaires et électroniques.

Très rapidement Hartree[9](1928), Slater[10](1929) et Fock[11](1930) développent la méthode Self-Consistent-Field(SCF) pour résoudre cette équation. Celle-ci se base sur une fonction d'onde Φ_0 écrite sous la forme d'un déterminant de Slater de spin-orbitales à un électron, chacune optimisée itérativement pour le champ moyen créé par les autres électrons.

Hylleraas[12](1928), Weinbaum[13](1933) et Shavitt[14](1977) proposent la méthode Configuration Interaction(CI) exprimant la fonction d'onde comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

$$\psi_{CI} = \Phi_0 + \sum_{i,a} C_i^a \Phi_i^a + \sum_{i<j,a<b} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \dots$$

La méthode a l'avantage de prendre en compte les corrélations électroniques et se généralise aux cas multireferences, mais a l'inconvénient de ne pas vérifier la propriété d'extensivité(size consistency). Pour corriger ce comportement, un terme correctif est élaboré par Davidson et Silver[15] en 1977. Une autre version de cette correction, aussi utilisée dans ce travail est décrite par Pople et al.[16].

Dans le but d'améliorer la méthode SCF et d'inclure les corrélations électroniques, Moller et Plesset[17] en 1934 appliquent la théorie des perturbations au formalisme Hartree-Fock.

Frenkel[18](1934) puis Wahl et Das[19](1977) généralisent la méthode SCF en utilisant une fonction d'onde somme de plusieurs déterminants de Slater.

$$\psi_{MCSCF} = \sum_i C_i \Phi_i$$

Jorgensen[20] améliore en 1981 cette méthode nommée Multiconfiguration SCF(MCSCF) en écrivant la fonction d'onde sous une forme plus compact permettant une optimisation plus efficace.

La prise en compte des corrélations électroniques est essentielle pour l'obtention d'une surface d'énergie potentielle de qualité. En 1966, Cížek[21] développe la méthode Coupled-Cluster basée sur une fonction d'onde produit d'un opérateur d'excitation électronique et d'un déterminant d'orbitales moléculaires de références.

$$|\psi\rangle_{CC} = e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle$$

Des degrés supplémentaires de sophistication seront mis en place par Bartlett[22, 23, 24](1989), Paldus[25](1994) et Crawford et Schaefer[26](1999). Si l'opérateur d'excitation \hat{T} prend en compte les simples et doubles excitations, la méthode utilisée est CCSD. Il est toutefois possible et peu coûteux en temps de calcul d'inclure perturbativement les excitations triples, cette méthode nommée CCSD(T) est le travail de scientifiques dont Scuseria et Lee[27](1990) et Yarkony[28](1995).

La méthode se généralise difficilement aux cas multireference. Une solution est proposée par Szalay, Müller et Lischka[29](2000) est la méthode Multireference-Averaged Quadratic Coupled Cluster(MR-AQCC).

Une part essentielle de la qualité d'une fonction d'onde électronique repose sur la précision des orbitales moléculaires. La base d'orbitales atomiques sur laquelle elles sont développées ont subi plusieurs avancées. Boys[30](1950) et Pople[31](1976) développent les orbitales atomiques en combinaison linéaire de fonctions Gaussiennes, ce qui permet un calcul de leurs intégrales plus rapide.

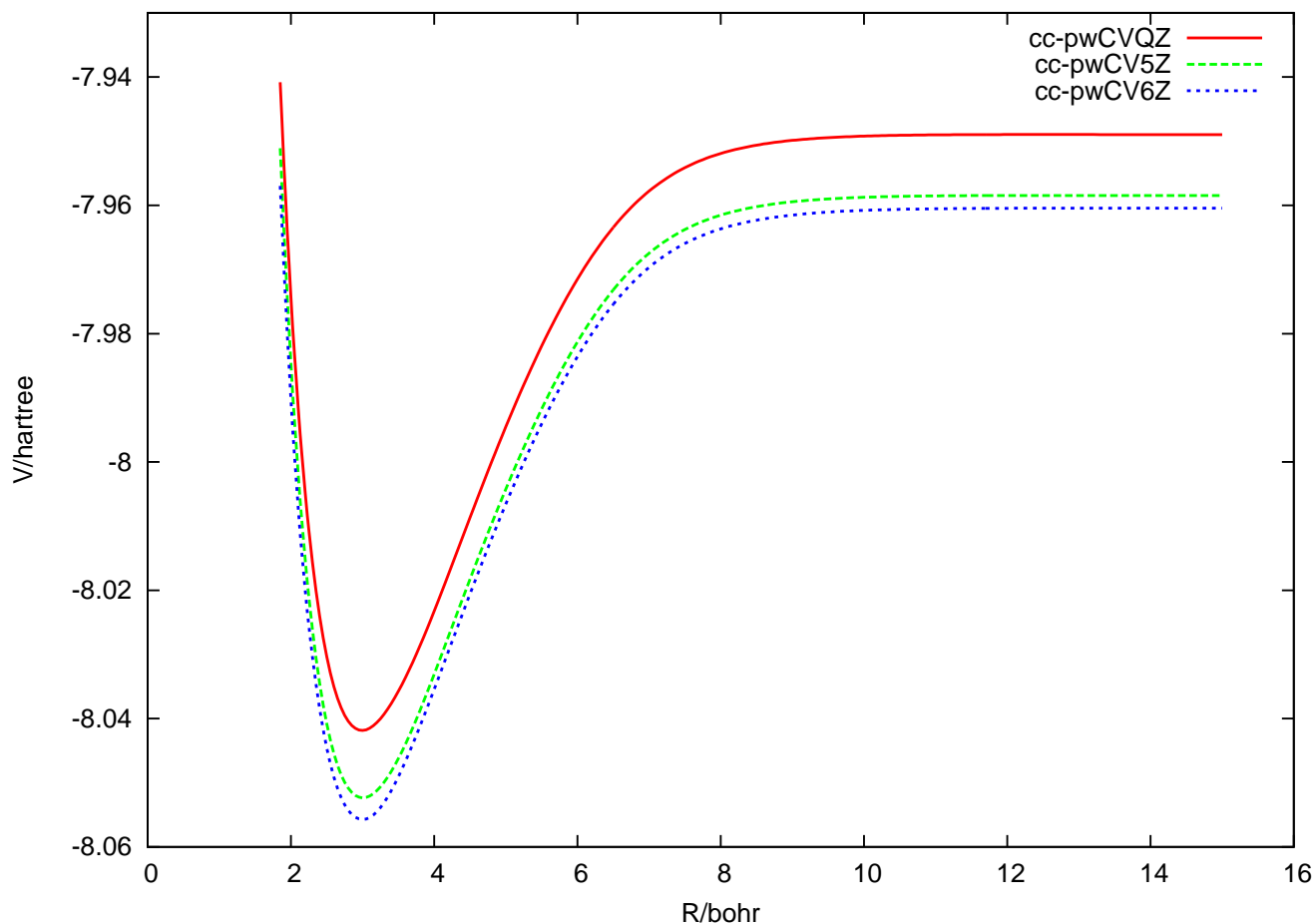
Huzinaga[32](1965) et Dunning[33](1970) avec la Split-valence basis set, ajoutent des orbitales atomiques à la base pour modéliser les orbitales moléculaires de valence. Dunning[34](1989), Kendall, Dunning et Harrison[35](1992) puis Woon et Dunning[36](1993) ajoutent à la base atomique des fonctions de polarisation et créent la Correlation-consistent basis set(cc-p(C)VXZ) qui devient aug-cc-p(C)VXZ par l'ajout de fonction diffuses à la base atomique.

Nous présentons ici une introduction à ces méthodes avec en fin de chapitre une comparaison de celles-ci. Celle-ci n'est pas exhaustive et a pour but la définition des concepts clefs utilisés pour la suite de ce travail.

1.2 Orbitale moléculaire et base d'orbitales atomiques

Les symétries de l'Hamiltonien électronique imposent à la fonction d'onde certaines propriétés. L'une d'entre elles est l'antisymétrie de la fonction d'onde par permutation de deux électrons(fermions).

FIGURE 1.1 – Courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental électronique de LiH calculée en utilisant la méthode MR-CISD/cc-pwCVNZ, avec N=Q, 5, 6.



Afin de rester fidèle à ce comportement, la fonction d'onde est exprimée comme un déterminant de spin-orbitales à un électron.

La première étape de tout calcul de chimie quantique est donc la détermination des spin-orbitales obtenues par résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire associée de l'Hamiltonien $\hat{h}(k)$ pour l'électron k exprimé en unités atomiques tels que $\hbar = 1$, $m_e = 1$, $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$ et $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$, $E_h = \frac{m_e e^4}{16\pi^2 \epsilon^2 \hbar^2}$.

$$\hat{h}(k) = -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_N \frac{1}{r_{Nk}}$$

ou N désigne les noyaux.

Pour cela, le principe variationnel est utilisé. Les spin-orbitales sont écrites comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques(méthode LCAO). D'après le principe variationnel, il existe deux manières d'améliorer les résultats, l'une consiste à inclure dans la base des éléments reproduisant les comportements attendus de l'orbitale moléculaire, l'autre consiste à augmenter le nombre d'éléments contenus dans la base(ou nombre cardinal de la base).

Se basant sur ces deux principes, un grand nombre de bases atomiques sont proposées[30, 31, 32, 33,

34, 35, 36], parmi elles :

- La Minimal basis sets(MBS) utilisant uniquement les orbitales utiles à la description de chaque atome de la molécule considérés séparément.
Par exemple : 1s pour H ; 1s, 2s, 2p pour C.
- La N-zêta(DZ) ajoutant N-1 orbitales atomiques supplémentaires à chaque type d'orbitales atomiques contenues dans la MBS.
On peut construire les bases triple zêta, quadruple zêta, etc...
- La Split Valence basis sets(SV) utilisant une base N-zêta pour les couches électroniques participant aux liaisons de valence et utilisant une MBS pour le reste des couches.
- La Polarised basis sets ajoutant des fonctions de polarisation.
- La Polarised basis sets ajoutant des fonctions diffuses.

Toutes ces bases combinées donnent les bases d'orbitales atomiques généralement utilisées à présent comme la corrélation consistant polarized basis sets cc-pVNZ, formée d'une base N valence à laquelle on ajoute des fonctions de polarisation. Les bases cc-p, corrélation consistant polarized sont construites de telle manière que l'extrapolation par rapport au nombre cardinal de la base atomique est possible. On peut augmenter cette précédente par des fonctions de diffusion, ce qui aboutit alors aux bases aug-cc-pVNZ.

Pour l'étude de la molécule LiH nous avons utilisé pour l'atome H les bases cc-pVNZ (N=Q,5,6) et pour l'atome Li la base cc-pwCVNZ (N=Q,5,6) ne limitant pas l'ajout d'orbitales aux orbitales de valence mais ajoutant aussi des orbitales aux orbitales de cur, ces orbitales sont affectées d'un poids ajusté rendant certaines plus importantes que d'autres.

La figure 1.1 présente les courbes d'énergie potentielle calculées avec la méthode MR-CISD en CAS $8\sigma 3\pi 1\delta$ (expliqué plus tard) pour les bases cc-pwCVNZ avec N=Q, 5, 6. Ici, seul le nombre cardinal de la base varie, en d'autres termes, nous observons l'influence de la qualité des orbitales moléculaires sur le résultat à méthode constante.

Remarque : La courbe d'énergie potentielle converge vers une courbe limite dépendant uniquement de la méthode utilisée. Ce comportement devant la base sera exploité lors du travail d'extrapolation.

En pratique, la base d'orbitales atomiques est souvent développée sur une base de fonctions Gaussiennes et est nommée Gaussian-Type Orbitals(GTO).

Ce développement permet de simplifier le calcul des nombreux d'intégrales nécessaires aux calculs de chimie quantique.

La figure 1.2 présente la forme de l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène développée en fonctions Gaussiennes selon les bases 3-21G et 4-31G utilisant respectivement 2 et 3 fonctions Gaussiennes. Les orbitales atomiques généralement utilisées dans les calculs sont développées sur une dizaine de fonctions gaussiennes. L'erreur introduite par le développement en GTOs des orbitales de Slater peut ainsi être réduit.

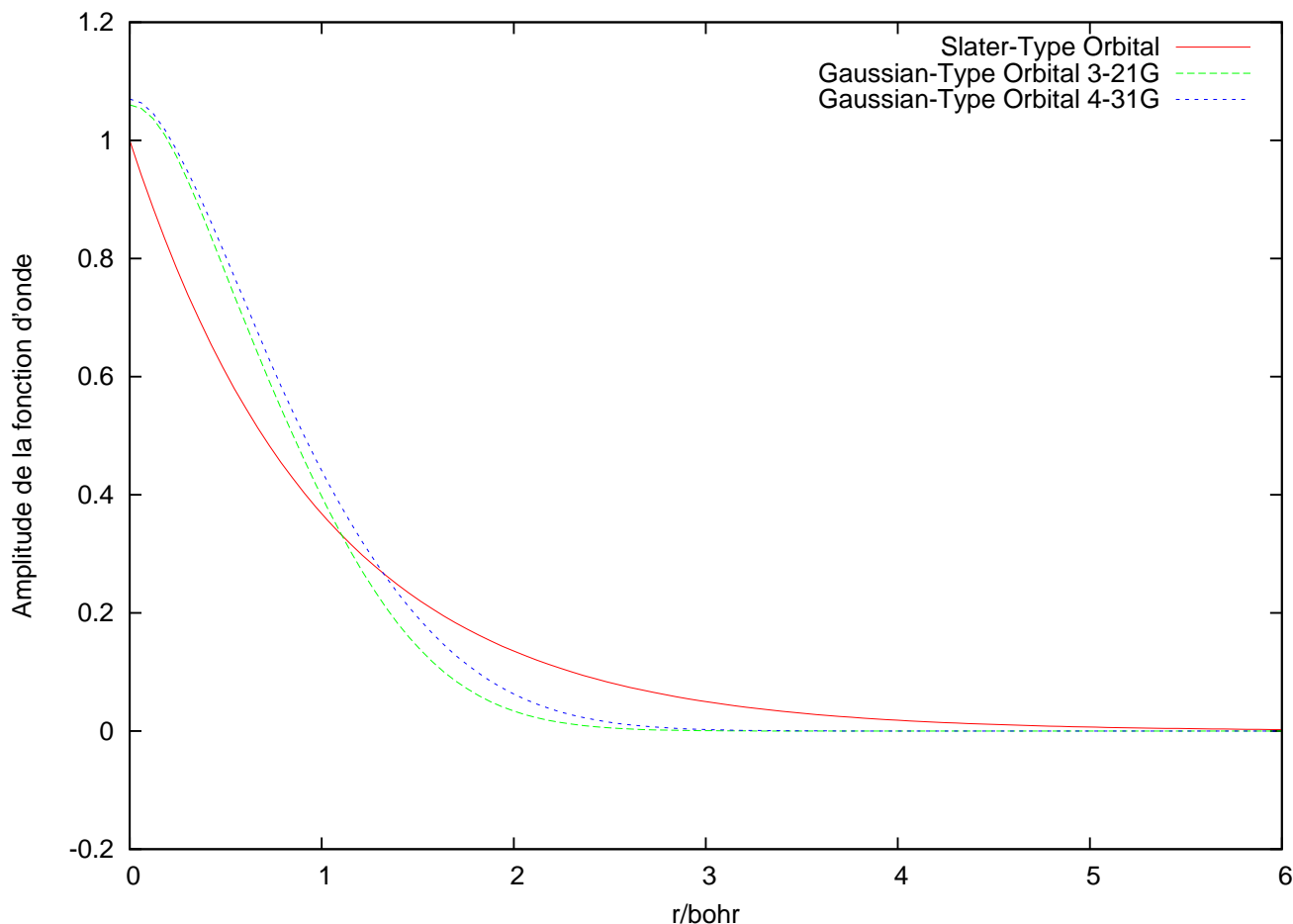
1.3 Méthode Self-Consistent-Field

L'Hamiltonien électronique possède de nombreuses invariances par opération de symétrie.

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_i \sum_{j<i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i \sum_j \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i \sum_{j<i} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (1.1)$$

Avec R et r respectivement variables nucléaires et électroniques. Nous remarquons dans le cadre de l'approximation adiabatique les invariances par translation et rotation du système. L'Hamiltonien

FIGURE 1.2 – Développement en fonctions Gaussiennes de l'orbitale atomique 1s.



est aussi symétrique par permutation de deux noyaux identiques et permutation de deux électrons. Chaque électron possède aussi un spin.

Ainsi la méthode Hartree-Fock propose d'exprimer la fonction d'onde comme un déterminant de Slater de spin-orbitale permettant l'antisymétrie de la fonction d'onde par permutation de deux électrons. Toutefois, les orbitales moléculaires décrites précédemment sont assez peu fidèles à leur comportement réel. Afin d'affiner chacune des spin-orbitales i^{eme} , pour le k^{eme} électron et pour un spin donné $\phi_i(k)$, celles-ci sont calculées pour le champ créé par les noyaux auquel on ajoute le champ moyen créé par les autres électrons.

Pour cela réécrivons l'Hamiltonien électronique en unités atomiques comme

$$\hat{H}_e = \sum_k \hat{h}(k) + \sum_k \sum_{l>k} \frac{1}{r_{kl}} \quad (1.2)$$

ou k et l désignent les électrons.

$$\hat{h}(k) = -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_N \frac{1}{r_{Nk}} \quad (1.3)$$

ou N désigne les noyaux.

Pour la fonction d'onde déterminant de Slater des spin-orbitales $|\psi_0\rangle = |\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_n(n)\rangle$, l'énergie

s'écrit

$$E = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle = \sum_i I_i + \sum_j \sum_{j>i} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.4)$$

avec

$$I_i = \langle \phi_i(k) | \hat{h}(k) | \phi_i(k) \rangle \quad (1.5)$$

l'intégrale de Coulomb J

$$J_{ij} = \langle \phi_i(k) \phi_j(l) | \frac{1}{r_{kl}} | \phi_i(k) \phi_j(l) \rangle \quad (1.6)$$

et l'intégrale d'échange K

$$K_{ij} = \langle \phi_i(k) \phi_j(l) | \frac{1}{r_{kl}} | \phi_j(k) \phi_i(l) \rangle \quad (1.7)$$

En réécrivant les éléments J et K sous forme d'opérateur

$$\hat{J}_i(k) | \phi_j(l) \rangle = \left(\int \frac{\phi_i^*(k) \phi_i(k)}{r_{kl}} dr_k \right) | \phi_j(l) \rangle \quad (1.8)$$

$$\hat{K}_i(k) | \phi_j(l) \rangle = \left(\int \frac{\phi_i^*(k) \phi_j(k)}{r_{kl}} dr_k \right) | \phi_i(l) \rangle \quad (1.9)$$

On obtient alors l'opérateur de Fock

$$\hat{F}(k) = \hat{h}(k) + \sum_i (\hat{J}_i - \hat{K}_i) \quad (1.10)$$

La résolution de l'équation de Fock donne un premier jeu d'orbitales moléculaires.

$$\hat{F}(k) | \phi_i(k) \rangle = \epsilon_i | \phi_i(k) \rangle \quad (1.11)$$

Celles-ci sont réinjectées dans les opérateurs \hat{J} et \hat{K} pour obtenir de nouvelles orbitales moléculaires. Cette opération est répétée jusqu'à convergence souhaitée. L'énergie obtenue est l'énergie Hartree-Fock ou SCF (Self Consistent Field).

La méthode RHF (Hartree Fock contrainte de spin) est incapable de calculer un potentiel à la dissociation, mais a l'avantage d'être très peu coûteuse en temps, elle permet d'obtenir des premières informations pour définir la stratégie à suivre en vue d'une surface plus précise.

Son véritable intérêt est que ses spin-orbitales servent de point de départ pour les autres méthodes. R_e est la distance internucléaire au minimum du potentiel, V_e est le minimum du potentiel, C_{harm} est la dérivée seconde du potentiel en R_e , D_e est l'énergie de dissociation et cpu_{time} le temps de calcul pour $R=3$ (Bohr) calculé sur processeur de type Itanium avec le logiciel COLUMBUS[37].

FIGURE 1.3 – Courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental électronique de LiH calculée en utilisant la méthode SCF/cc-pwCV5Z.

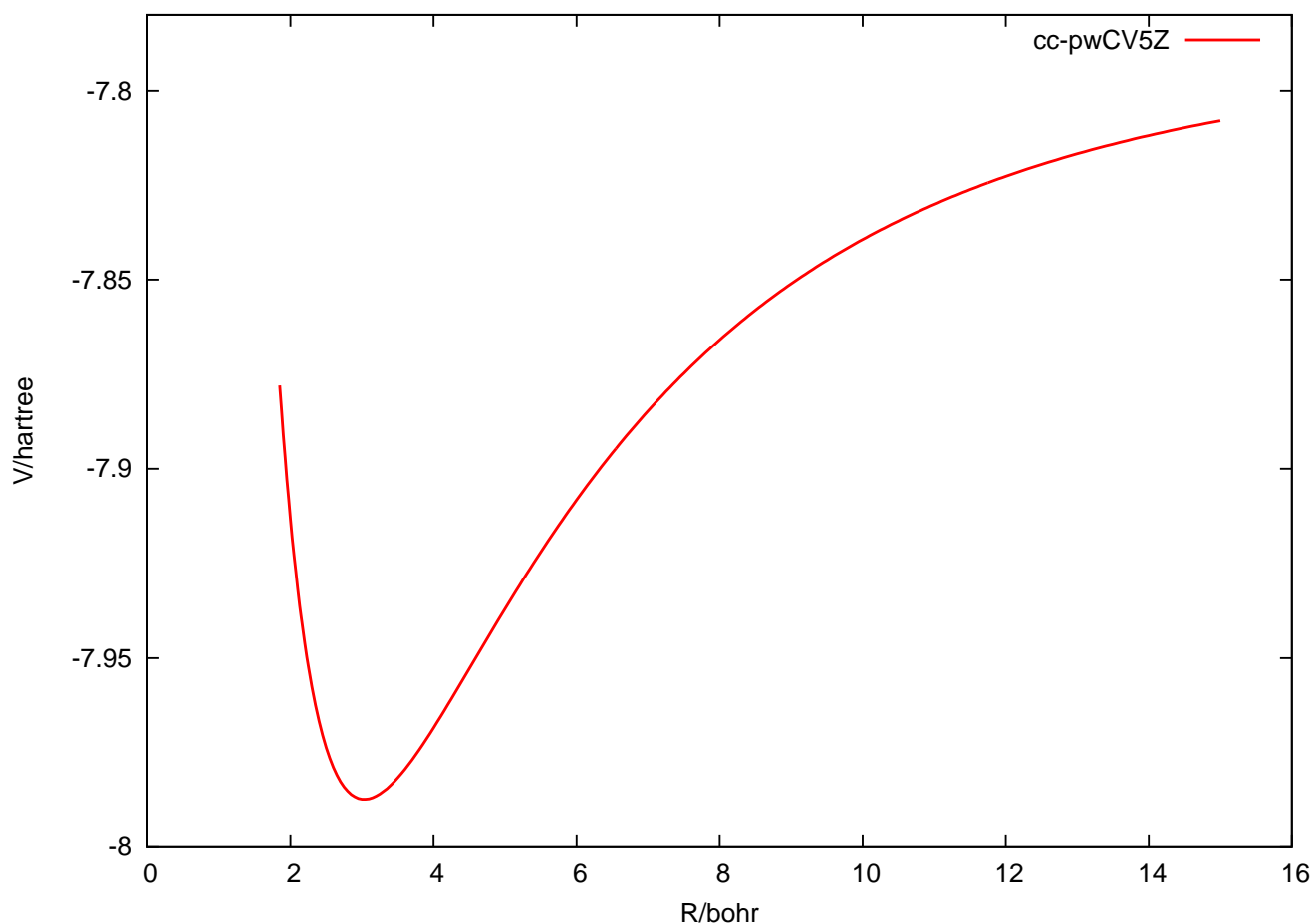


TABLE 1.1 – Tableau récapitulatif pour la méthode SCF/cc-pwCV5Z pour la molécule LiH.

R_e /bohr	V_e /hartree	C_{harm}	D_e /hartree	cpu _{time} /sec
3.04899	-7.98732	0.03219	\emptyset	18.3

1.4 Méthode Multiconfiguration Self-Consistent-Field

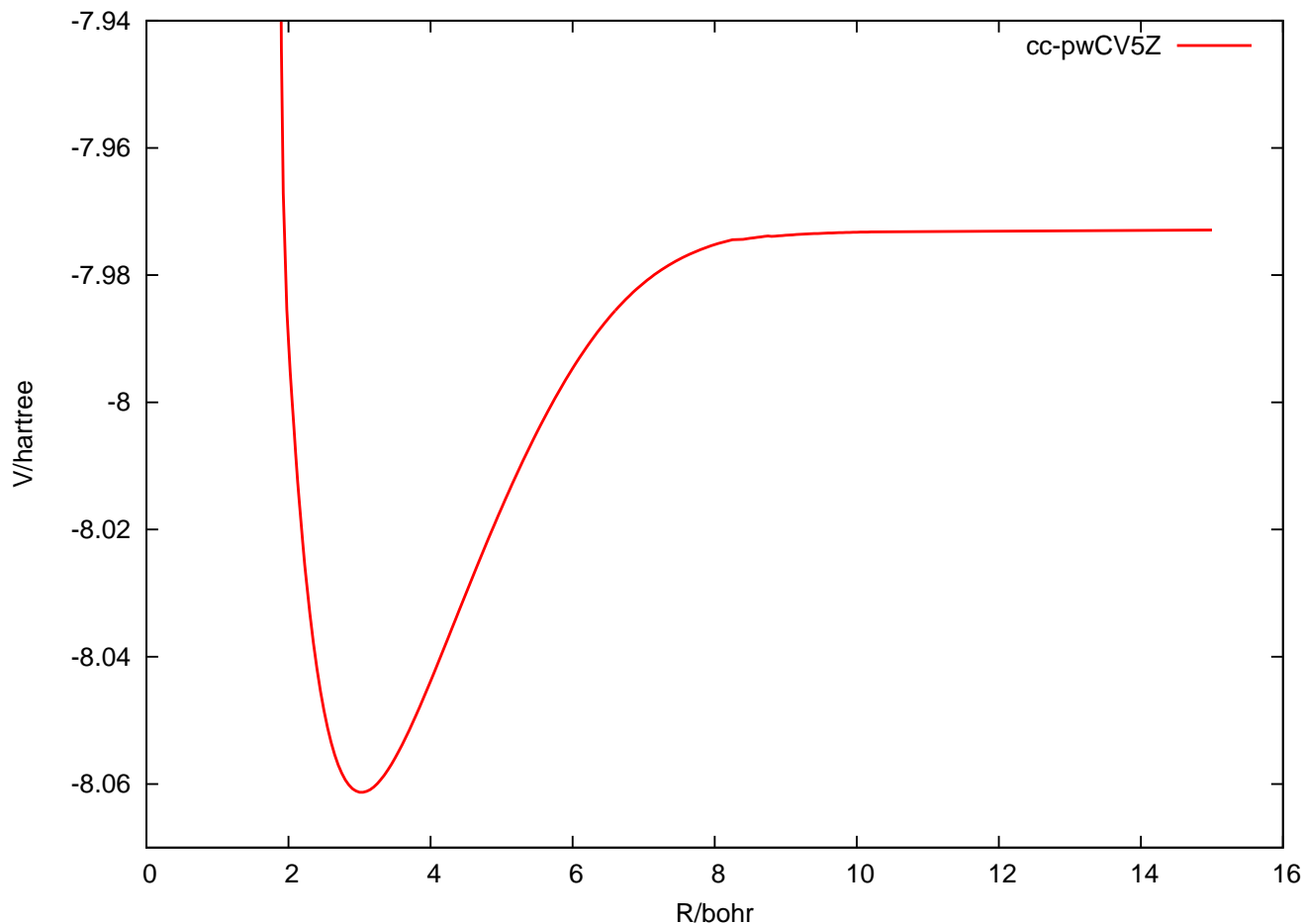
Lorsque un déterminant de Slater n'est plus suffisant pour décrire la fonction d'onde, une première approche est la méthode Multiconfiguration Self-Consistent-Field(MCSCF).

Cette méthode utilise une fonction d'onde de la forme

$$|\psi_{MCSCF}\rangle = \sum_i C_i |\psi_i\rangle \quad (1.12)$$

et propose d'optimiser l'ensemble des coefficients C_i et spin-orbitales à l'aide desquelles est construit le déterminant de Slater $|\psi_i\rangle$. La méthode MCSCF est une généralisation de la méthode SCF pour une fonction d'onde nécessitant plusieurs déterminants.

FIGURE 1.4 – Courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental électronique de LiH calculée en utilisant la méthode MCSCF/cc-pwCV5Z en CAS $8\sigma 3\pi 1\delta$.



En pratique, le nombre de déterminant contenu dans la fonction d'onde est fini, il est donc nécessaire de se limiter aux déterminants apportant une contribution significative à la fonction d'onde recherchée.

Encore une fois des considérations sur les invariances par opérations de symétrie de l'Hamiltonien électronique vont permettre de choisir des formes de fonction d'onde plus appropriées. La molécule LiH est invariante par les opérations de symétrie du groupe $C_{\infty v}$ mais la construction des orbitales moléculaires sous forme cartésienne nous imposent de nous restreindre au sous-groupe C_{2v} .

Pour former la base de déterminants sur laquelle sont développées les fonctions d'onde électronique, N spin-orbitales du déterminant référence sont remplacées par d'autres spin-orbitales (excitées). Seul un certain nombre de spin-orbitales sont autorisées à être excitées, celles-ci sont cataloguées par symétrie dans le CAS (Complete Active Space). Notre choix de Complet Active Space (CAS) doit permettre une bonne description de la molécule dans toutes ses configurations géométriques. Les orbitales moléculaires de LiH ont donc été étudiées pour différentes configurations recouvrant la totalité de l'intervalle d'étude. Ainsi, notre choix s'est porté sur les 3 Complet Active Space (CAS) $4\sigma 1\pi$, $5\sigma 2\pi$ et $8\sigma 3\pi 1\delta$ selon les représentations irréductible du groupe de symétrie C_{2v} .

La méthode est très coûteuse en temps mais améliore considérablement le comportement du poten-

tiel à la dissociation.

TABLE 1.2 – Tableau récapitulatif pour la méthode MCSCF/cc-pwCV5Z pour la molécule LiH.

R_e/bohr	$V_e/\text{hartree}$	C_{harm}	$D_e/\text{hartree}$	$\text{cpu}_{time}/\text{sec}$
3.04641	-8.05950	0.03143	0.08766	2395.0

La méthode MCSCF nécessite au préalable un calcul SCF, le cpu_{time} est donc défini comme $\text{cpu}_{time} = \text{cpu}_{time}^{scf} + \text{cpu}_{time}^{mcscf}$.

1.5 Méthode Configuration Interaction

La méthode Configuration Interaction(CI) basée sur le principe variationnel s'appuie sur une fonction d'onde de la forme

$$|\psi_{CI}\rangle = C_0|\psi_0\rangle + \sum_{i,\mu} C_i^\mu |\psi_i^\mu\rangle + \sum_{i,\mu} \sum_{j,\nu} C_{ij}^{\mu\nu} |\psi_i^{\mu\nu}\rangle + \dots \quad (1.13)$$

$|\psi_0\rangle$ est un déterminant de Slater de référence. Les déterminants à N excitations électroniques $\Phi_{i\dots}^{a\dots}$ sont construits par remplacement de N orbitales moléculaires i par d'autres plus excitées a .

La méthode CI ne prenant en compte que les simples et doubles excitations des orbitales moléculaires dans la fonction d'onde est nommée CISD(Single and Double).

En principe, il est possible d'étendre le nombre d'excitation de la méthode CI jusqu'au nombre d'électrons de la molécule. La fonction d'onde contient alors l'intégralité des configurations possibles pour une base considérée. La méthode est dite FullCI et le résultat dépend uniquement de la base choisi. Ceci est en pratique applicable qu'aux molécules à faible nombre d'électrons car très coûteux en temps. En effet le nombre de configurations et donc de paramètres à optimiser explose avec le nombre d'excitations considérées.

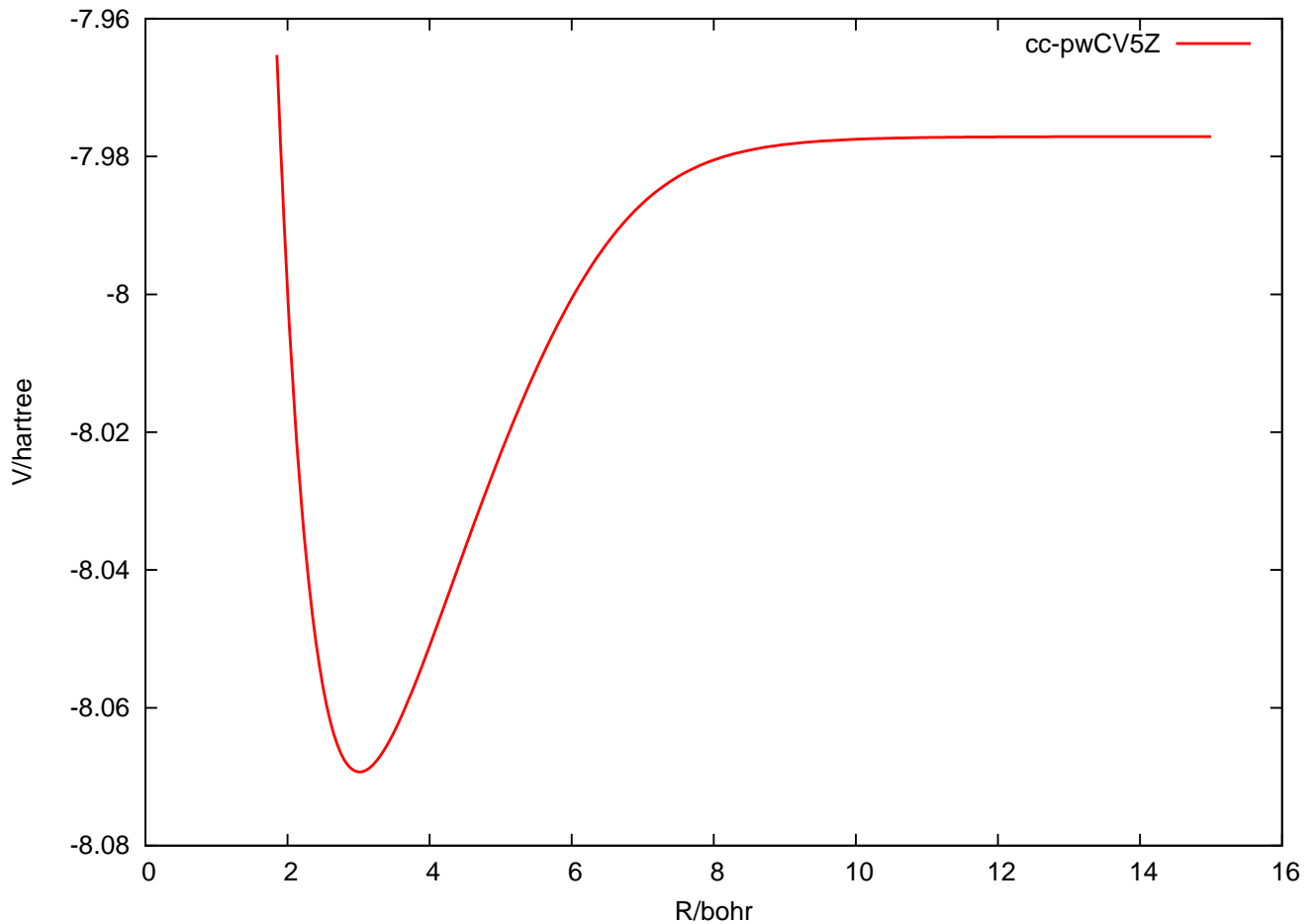
La méthode CI a l'avantage de se généraliser en méthode MR-CI pour traiter les fonction d'onde dominées par plusieurs déterminants.

TABLE 1.3 – Tableau récapitulatif pour la méthode CI/cc-pwCV5Z pour la molécule LiH.

R_e/bohr	$V_e/\text{hartree}$	C_{harm}	$D_e/\text{hartree}$	$\text{cpu}_{time}/\text{sec}$
3.02750	-8.06935	0.03443	0.09224	2800.7

Ces calculs CI ont été réalisés en utilisant les orbitales moléculaires optimisées en méthode MCSCF, le cpu_{time} est donc défini comme $\text{cpu}_{time} = \text{cpu}_{time}^{scf} + \text{cpu}_{time}^{mcscf} + \text{cpu}_{time}^{ci}$.

FIGURE 1.5 – Courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental électronique de LiH calculée en utilisant la méthode CI/cc-pwCV5Z en CAS $8\sigma 3\pi 1\delta$.



1.6 Méthode Coupled-Cluster

La méthode Coupled Cluster(CC) propose comme point de départ une fonction d'onde de la forme

$$|\psi\rangle_{CC} = e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle \quad (1.14)$$

$|\psi_0\rangle$ est un déterminant de Slater de référence.

L'opérateur \hat{T} est une combinaison linéaire d'opérateur d'excitation à n électrons \hat{T}_n .

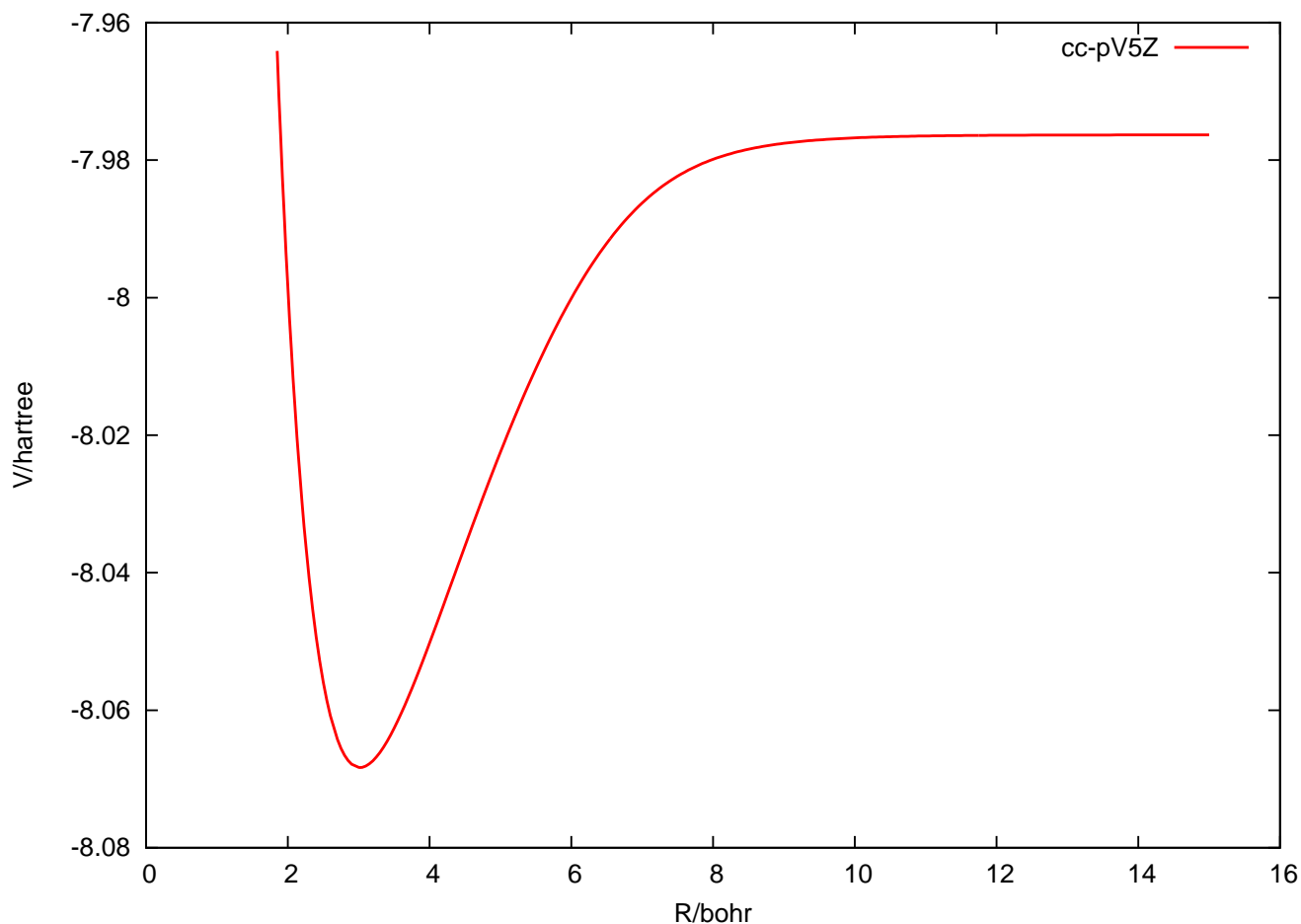
$$\hat{T} = \sum_n C_n \hat{T}_n \quad (1.15)$$

Les coefficients C_n sont ensuite optimisés.

La méthode Coupled Cluster ne prenant en compte que les simples et doubles excitations des orbitales moléculaires contenues dans le déterminant $|\Phi_0\rangle$ est nommée CCSD(Singles and Doubles).

Tout comme la méthode CI, il est possible d'étendre le nombre d'excitation électronique au détriment de la durée du calcul. La méthode se limite généralement aux simples et doubles excitations(CCSD)

FIGURE 1.6 – Courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental électronique de LiH calculée en utilisant la méthode CCSD/cc-pV5Z.



car de part son ansatz exponentiel la fonction d'onde prend en compte des configurations d'excitation supérieures implicitement.

$$e^{\hat{T}} = \sum_k \frac{\hat{T}^k}{k!} \quad (1.16)$$

Une simple excitation engendre les excitations multiples de la forme \hat{T}^k .

La méthode Coupled Cluster est relativement peu coûteuse pour le nombre de configurations explorées, elle vérifie grâce à son ansatz exponentiel la propriété d'extensivité.

Tous les calculs ont été jusqu'à présent réalisés avec le logiciel de chimie quantique COLUMBUS[37]. Les calculs CCSD ont été fait avec le logiciel MOLPRO[38], le cpu_{time} n'est donc pas comparable aux valeurs précédentes.

TABLE 1.4 – Tableau récapitulatif pour la méthode CCSD/cc-pV5Z pour la molécule LiH.

R_e /bohr	V_e /hartree	C_{harm}	D_e /hartree	cpu _{time} /sec
3.03157	-8.06834	0.03418	0.09201	

1.7 Comparatif

Les quatre méthodes présentées dans cette introduction sont les principaux outils de chimie quantique pour l'étude de molécules de faible dimension. Chacune possède ses avantages.

La méthode SCF est rapide, permet de rendre compte du comportement du potentiel proche R_e et fournit les spin-orbitales aux méthodes d'ordre supérieur.

La méthode MCSCF permet une ébauche du potentiel jusqu'à la dissociation et fournit des spin-orbitales plus précises que celles calculées avec la méthode SCF.

La méthode MR-CISD est adaptée à l'étude de molécule à faible nombre d'électrons. Elle couvre les configurations dominantes (Simple et Double) de telle sorte que les contributions au potentiel des excitations d'ordre supérieur sont négligeables.

La méthode est de plus multirefence par conséquent très utile dans la suite de notre travail sur la molécule LiH.

La méthode CCSD permet de couvrir grâce à son ansatz exponentiel un grand nombre de configurations pour un coût en temps de calcul relativement peu élevé. Cette méthode se prête particulièrement bien à l'étude de molécules possédant un grand nombre d'électrons comme la molécule PH₃.

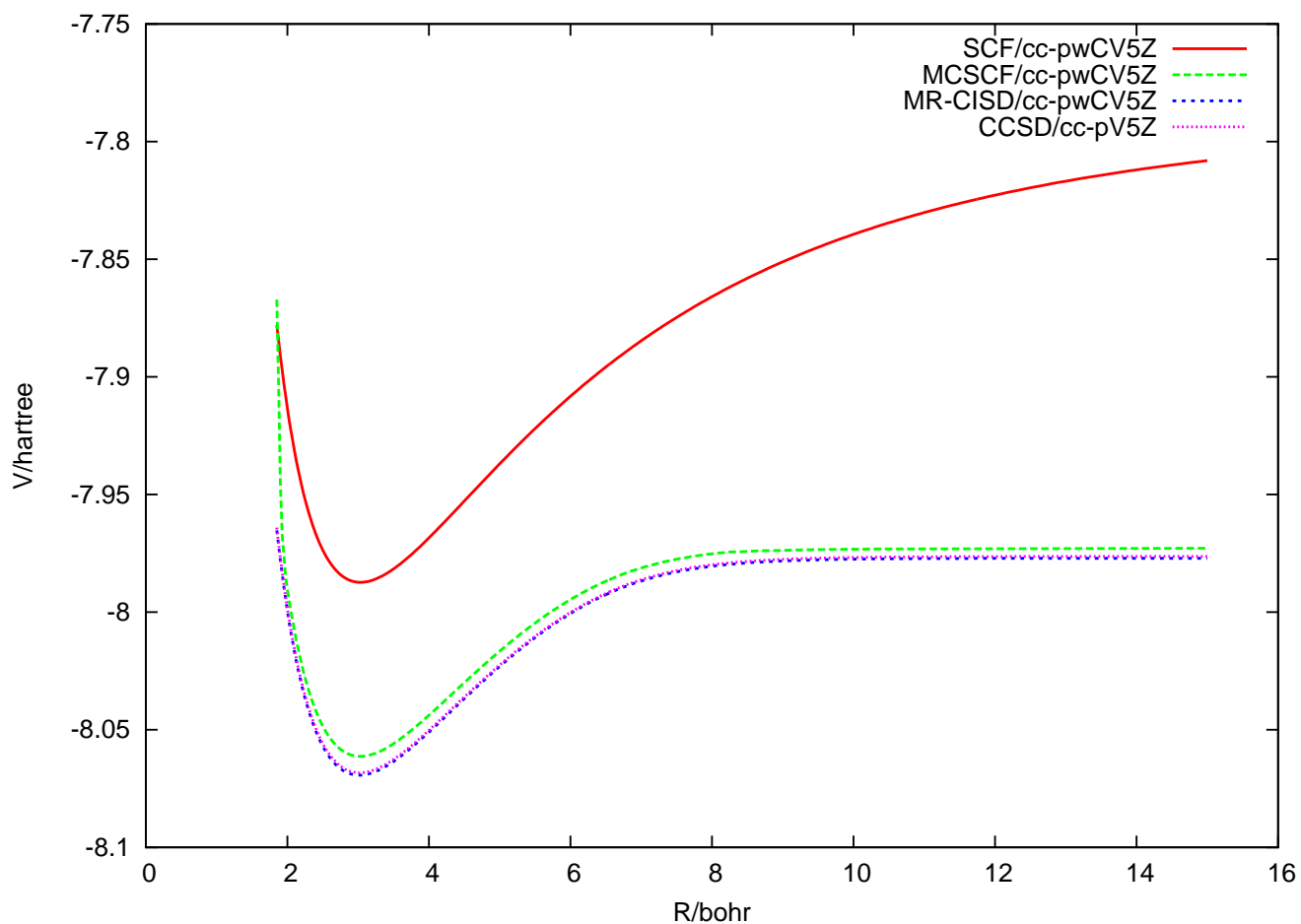
TABLE 1.5 – Tableau récapitulatif : comparaison des méthodes pour la molécule LiH.

Méthode	R_e /bohr	V_e /hartree	C_{harm}	D_e /hartree	cpu _{time} /sec
SCF ^a	3.04899	-7.98732	0.03219	∅	18.3
MCSCF ^a	3.04641	-8.05950	0.03143	0.08766	2395.0
MR-CISD ^a	3.02750	-8.06935	0.03443	0.09224	2800.7
CCSD ^b	3.03157	-8.06834	0.03418	0.09201	

^a calculs réalisés avec la base cc-pwCV5Z.

^b calculs réalisés avec la base cc-pV5Z.

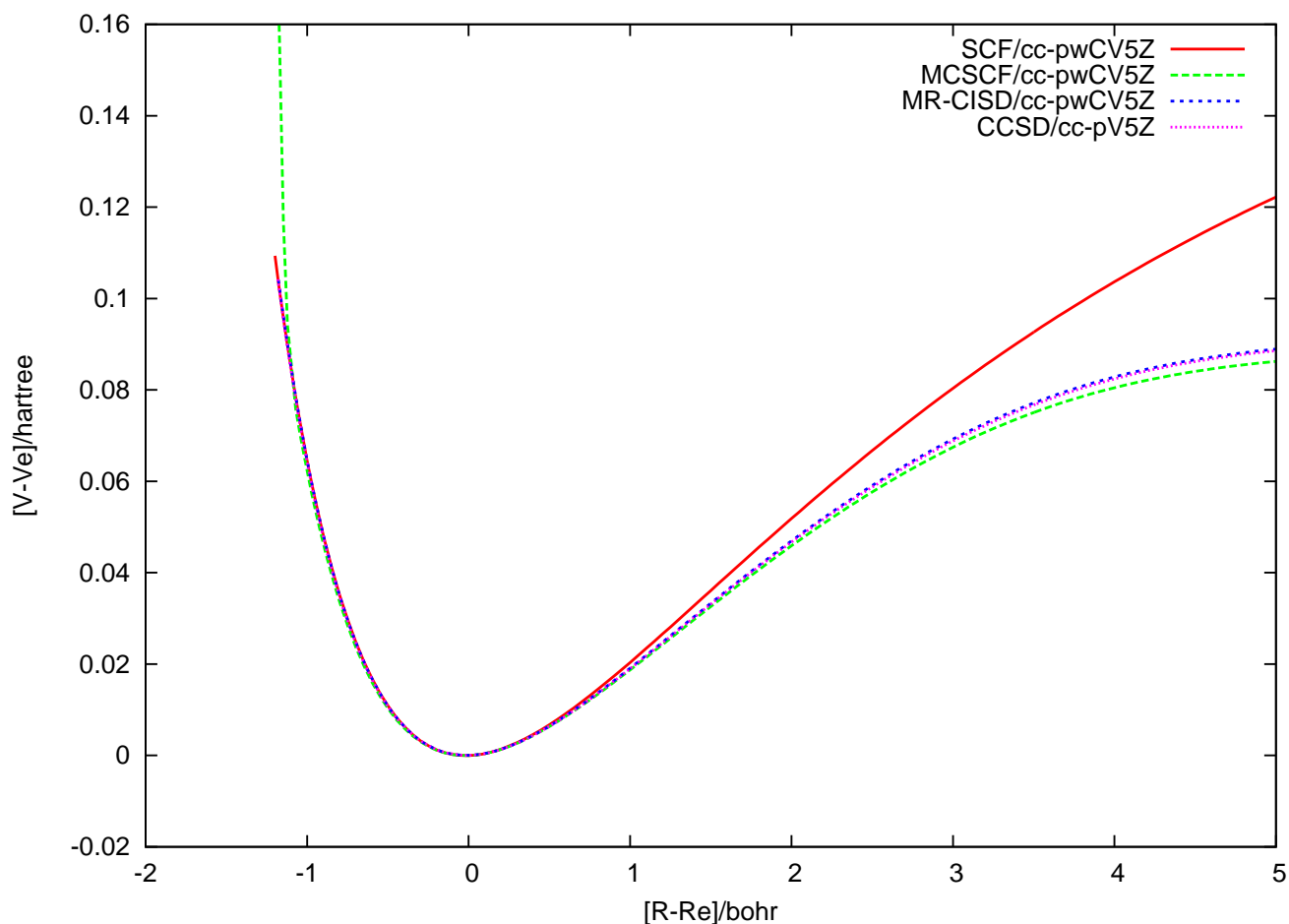
FIGURE 1.7 – Courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental électronique de LiH calculée en utilisant les méthodes SCF, MCSCF, CI et CCSD.



Commentaire :

Cette figure permet d'apprécier la convergence de l'énergie avec les méthodes MRCI et CC.

FIGURE 1.8 – Courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental électronique de LiH calculée en utilisant les méthodes SCF, MCSCF, CI et CCSD et recentrée sur leur énergie et position à l'équilibre.



Commentaire :

En spectroscopie moléculaire, seules les énergies relatives comptent et seule la forme de la courbe de potentiel caractérise ces énergies relatives.

Cette figure permet d'observer la forme de la courbe recentrée sur sa position et énergie à l'équilibre pour les différentes méthodes de calcul utilisées.

Chapitre 2

Calcul ab-initio de la courbe de potentiel de LiH pour la prédiction des niveaux vibrationnels très excités dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer

2.1 Introduction

Le calcul des surfaces potentielle de haute qualité et la prédiction des niveaux vibrationnels très excités sont essentiels dans les domaines de la spectroscopie et de la physicochimie ; impliquant mesures d'émissions à haute température, fluorescence laser et expériences d'excitation laser à multiples résonances.

Malgré les récents progrès des calculs proches de la dissociation, les résultats sont encore loin de la précision spectroscopique exceptés pour les systèmes à un et deux électrons[39, 40, 41, 42, 43].

La molécule LiH est la plus légère molécule hétéronucléaire stable. Elle possède un moment dipolaire non nul et a fait l'objet de très nombreuses études spectroscopiques[84, 58, 59, 60, 61, 62] et chimiques[44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52]. La quantité d'information déjà recueillie sur elle et le fait qu'elle possède seulement 4 électrons ont fait de LiH le parfait candidat pour valider les méthodes de haute précision.

Le point de départ des études suivantes est systématiquement le calcul de l'état fondamentale électronique $X^1\Sigma^+$ de la molécule LiH.

Les études de Partridge et Langhoff [44] et de Jönsson *et al.* [45] de 1981, s'appuient sur la méthode MR-CISD et sur une base de 60 Slater-type orbitales pour obtenir une courbe d'énergie potentielle. L'erreur des niveaux vibrationnels associée à ce potentiel est de 5 à 10 cm^{-1} pour les 11 premiers niveaux. En 1992, Gadéa *et al.*[48] entament une série de calculs sur cette molécule, utilisant la méthode FullCI pour les électrons de valence et une base 7s6p3d1f/5s3p2d. Gadéa et Leininger[51](2006) améliorent les résultats avec une base (27s17p14d6f2g/20s11p7d4f2g). C'est finalement Li et Paldus[52] qui ont effectué les calculs les plus poussés sur le potentiel de LiH en utilisant une méthode MR-CC avec les bases cc-pVXZ (X=T,Q,5) et réalisant une extrapolation vers la base complète sur 3 points. Malgré ces efforts, ils ne parviennent qu'à obtenir 35-40 cm^{-1} d'erreur pour les niveaux vibrationnels les plus

excité.

Les méthodes de chimie quantique et d'extrapolation ont d'ailleurs été utilisées pour d'autres molécules diatomiques telles que HF[53] et F₂[54] ou systèmes a 4 électrons[55], mais aboutissant aux mêmes conclusions.

Nous proposons dans cette étude soumise à publication dans les revues PCCP et JCP et résultant d'une collaboration entre l'équipe PMT du G.S.M.A. de l'université de Reims, l'université de Budapest et l'université de Washington, le calcul des courbes d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental et du premier état excité ainsi que leur niveaux vibrationnels associés dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer.

$$\hat{T}_n \phi_v(R) + V(R) \phi_v(R) = E_v \phi_v(R)$$

\hat{T}_n est l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire, $V(R)$ est la courbe d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental ou du premier état excité. E_v et $\phi_v(R)$ sont respectivement les valeurs et fonctions propres de l'Hamiltonien $\hat{H} = \hat{T}_n + V(R)$.

Pour cela

- Kirk A. Peterson a créé la base cc-pwCV6Z, inexistante jusqu'à présent pour l'atome Li.
- Filip Holka, Peter G. Szalay et moi-même avons calculé les courbes d'énergie potentielle MR-CISD/cc-pwCVXZ(X=Q, 5, 6) ainsi que les courbes extrapolées, les corrections relativistes MVD en icMR-CISD/cc-pwCVXZ(X=T, Q, 5) et les corrections Davidson et Pople MR-CISD/cc-pwCV6Z pour 243 configurations géométriques.
- Michael Rey et Vladimir G. Tyuterev se sont attachés au calcul des niveaux d'énergie vibrationnelle[56, 57] et à l'analyse des contributions aux niveaux d'énergie vibrationnelle des bases, extrapolations et corrections en comparant les résultats au travail de J.A. Coxon et C.S. Dickinson[58] basé sur les valeurs expérimentales.

2.2 Méthode et base utilisées

Le faible nombre d'électrons de la molécule LiH permet de pousser les techniques de chimie quantique à leur maximum. Un calcul SCF est effectué dans un premier temps, mais afin d'obtenir des orbitales moléculaires de grande qualité, ce sont les orbitales moléculaires issues des calculs MCSCF que nous utiliserons dans les calculs CI. Les calculs sont réalisés avec le logiciel COLUMBUS[37].

L'Hamiltonien électronique de la molécule LiH est laissé invariant par toute opération du groupe de symétrie C_{2v} sur ses noyaux. Pour réduire le coût des calculs, les orbitales moléculaires sont réparties selon les représentations irréductibles A1, B1, B2 et A2. Une étude des contributions des orbitales moléculaires aux configurations fait ressortir les Complete Active Space(CAS) $4\sigma 1\pi$, $5\sigma 2\pi$ et $8\sigma 3\pi 1\delta$ selon les représentations irréductibles A1, B1, B2 et A2 du groupe de symétrie C_{2v} .

Pour cette étude nous utilisons le CAS $8\sigma 3\pi 1\delta$ permettant d'accéder à 1185 Configurations State Function(CSF) et près de 3.5 million de configurations avec la base cc-pwCV6Z en considérant les simples et doubles excitations pour la fonction d'onde MR-CISD.

L'augmentation du nombre cardinal de la base permet d'après le principe variationnel d'atteindre un potentiel de meilleure qualité. La figure 2.1 et le tableau 2.1 présente l'étude de la convergence des

niveaux d'énergie vibrationnelle avec l'augmentation du nombre cardinal de la base utilisée pour les calculs de chimie quantique.

2.3 Energie de corrélation : tests des corrections Davidson/Pople en comparaison avec les calculs FullCI

Les corrélations électroniques jouent un rôle très important dans la qualité des résultats. Les corrections Davidson(D) ou Pople(P) (toutes les deux relaxed ref) permettent de corriger l'absence d'excitations d'ordre supérieur à 2 dans la construction de la fonction d'onde électronique MR-CISD. Nous sommes toutefois en droit de nous demander si le choix de la méthode MR-CISD avec le CAS $8\sigma 3\pi 1\delta$ et l'ajout des corrections Davidson[64, 65, 66] ou Pople[16] est satisfaisant. Pour cela, nous calculons grâce au programme MRCC[67] écrit par Kállay et au logiciel CFOUR[68] la courbe d'énergie potentielle FullCI/cc-pwCVQZ. Une comparaison des niveaux d'énergie vibrationnelle calculés à partir des courbes d'énergie potentielle MR-CISD/cc-pwCVQZ, MR-CISD+D/cc-pwCVQZ, MR-CISD+P/cc-pwCVQZ et FullCI/cc-pwCVQZ est présentée dans le tableau 2.2 et la figure 2.2.

Réaliser le calcul de la courbe d'énergie potentielle avec la méthode FullCI est très coûteux en temps, mais reste réalisable avec la base cc-pwCVQZ et un petit CAS. Après l'étude du tableau 2.2 et de la figure 2.2 nous pouvons affirmer que son utilisation n'améliore pas significativement les résultats. Par ailleurs la correction Pople permet d'approcher les niveaux d'énergie vibrationnelle calculés à partir des courbes d'énergie potentielle FullCI/cc-pwCVQZ avec une erreur inférieure à 0.3 cm^{-1} . Par conséquent, le choix le plus judicieux pour la suite de l'étude est l'utilisation de la méthode MR-CISD/cc-pwCV6Z avec le CAS $8\sigma 3\pi 1\delta$ ajouté à la correction Pople.

2.4 Correction relativiste à la courbe d'énergie potentielle

Les effets relativistes sont supposés faibles pour les systèmes légers et pour les états les moins excités. Toutefois, dans le but d'obtenir une courbe d'énergie potentielle de haute précision, nous devons prendre en considération les effets les plus fins et déterminer si il est justifié ou pas de les prendre en compte.

S'appuyant sur l'approximation Dirac-Coulomb-Breit-Pauli, les effets relativistes sont traités perturbativement. Les corrections Mass-Velocity et Darwin(MVD) sont calculées à l'aide du logiciel MOLPRO[38] utilisant l'approximation internally contracted MR-CISD(icMR-CISD) de Werner[69, 70] avec les bases cc-pwCVXZ(X=T, Q, 5).

L'étude de la figure 2.4 présente la faible correction apportée par la correction MVD à la courbe d'énergie potentielle. Malgré une amplitude d'ordre de grandeur égale à 10^{-4} Hartree, son influence sur les niveaux d'énergie vibrationnelle est relativement faible(0.5 cm^{-1}) en raison d'une répartition presque homogène des effets relativistes pour l'ensemble des configurations nucléaires(figure 2.3). Nous choisissons de ne pas exclure cette contribution de la courbe d'énergie potentielle.

TABLE 2.1 – Niveaux d'énergie vibrationnelle de l'isotopologue ${}^7\text{LiH}$ calculés à partir des courbes d'énergie potentielle MR-CISD/cc-pwCVXZ avec X=Q, 5, 6.

ν	cc-pwCVQZ	cc-pwCV5Z	cc-pwCV6Z	Empirique ^{a,b}
0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	1362.10	1360.64	1360.74	1359.70
2	2679.76	2676.65	2676.65	2674.56
3	3953.87	3948.91	3948.65	3945.47
4	5185.29	5178.27	5177.59	5173.27
5	6374.76	6365.47	6364.22	6358.72
6	7522.90	7511.16	7509.18	7502.47
7	8630.21	8615.84	8613.00	8605.03
8	9696.99	9679.87	9676.06	9666.79
9	10723.35	10703.39	10698.54	10687.96
10	11709.15	11686.34	11680.40	11668.52
11	12653.94	12628.35	12621.33	12608.18
12	13556.86	13528.70	13520.65	13506.29
13	14416.53	14386.17	14377.21	14361.75
14	15230.91	15198.95	15189.27	15172.86
15	15997.05	15964.42	15954.32	15937.19
16	16710.90	16678.90	16668.79	16651.32
17	17366.85	17337.36	17327.80	17310.56
18	17957.37	17932.91	17924.72	17908.52
19	18472.41	18456.35	18450.63	18436.48
20	18898.99	18895.63	18893.86	18882.75
R_e	3.01382	3.01402	3.01401	3.01472 ^b
D_e	20175.50	20241.21	20268.85	20286.8 ^a

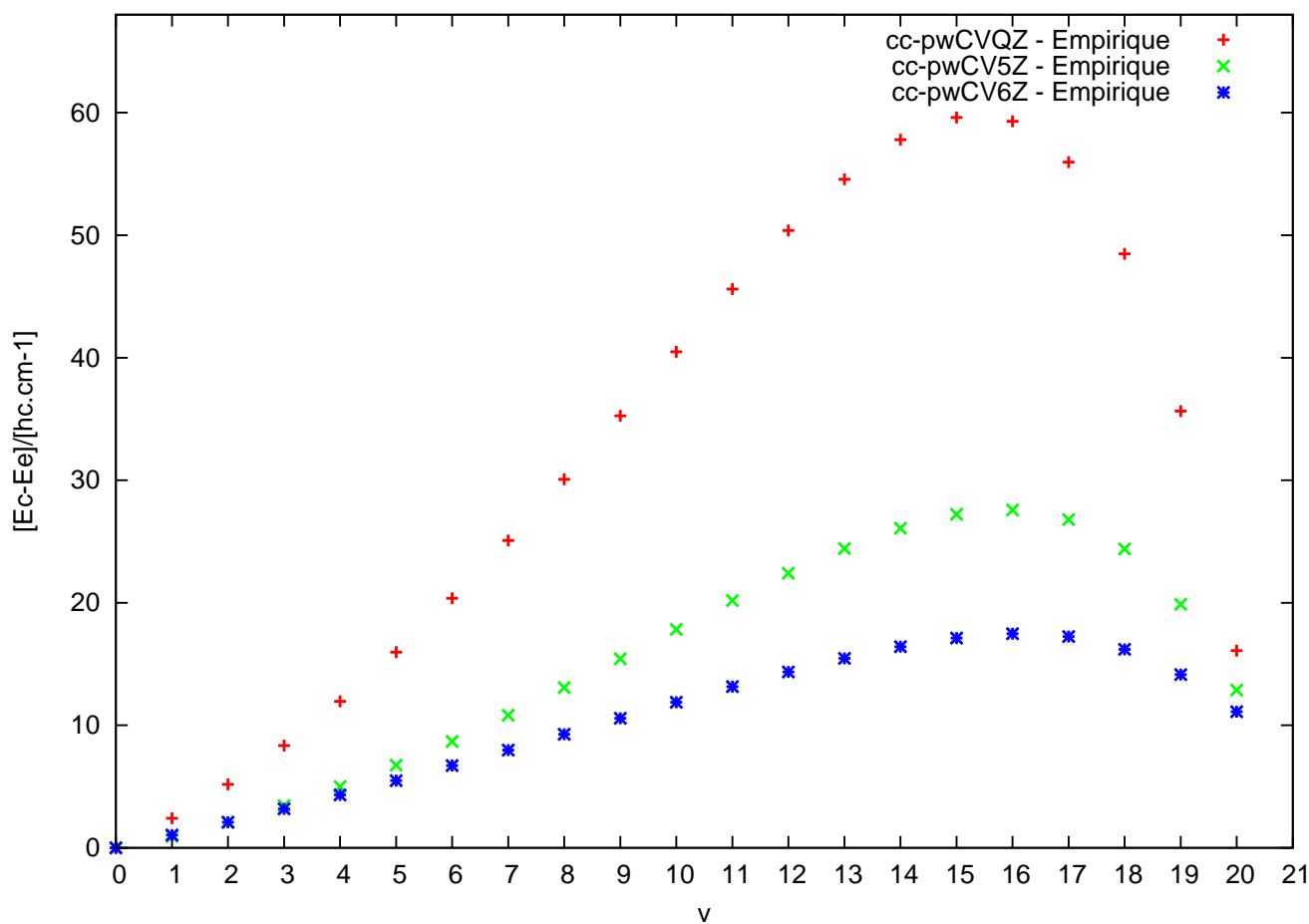
^a Valeurs obtenues par ajustement de la fonction potentiel issue du travail de J.A. Coxon et C.S. Dickinson[58].

^b Valeur extrapolée sur les mesures de la bande d'absorption $X^1\Sigma^+ \rightarrow B^1\Pi$ par Vidal et Stwalle[63].

Commentaire :

L'augmentation du nombre cardinal de la base utilisée pour les calculs de chimie quantique permet une convergence de la courbe d'énergie potentielle et par conséquent des niveaux d'énergie vibrationnelle. La position d'équilibre R_e et l'énergie de dissociation D_e sont aussi améliorées.

FIGURE 2.1 – Différence des niveaux d'énergie vibrationnelle empiriques et des niveaux d'énergie vibrationnelle calculés à partir des courbes d'énergie potentielle MR-CISD/cc-pwCVXZ X=Q, 5, 6 pour l'isotopologue ^7LiH .



Commentaire :

Malgré le faible nombre d'électrons de LiH, l'emploi de la base cc-pwCVQZ n'est pas justifié. Les niveaux calculés pour la base cc-pwCVQZ présentent une erreur allant jusqu'à 60 cm^{-1} . En revanche, les premiers niveaux sont de bonne qualité, ce qui suggère dans le cadre de l'approximation harmonique un bon comportement de la courbe d'énergie potentielle au voisinage de R_e .

L'augmentation du nombre cardinal de la base corrige principalement les niveaux 13-18.

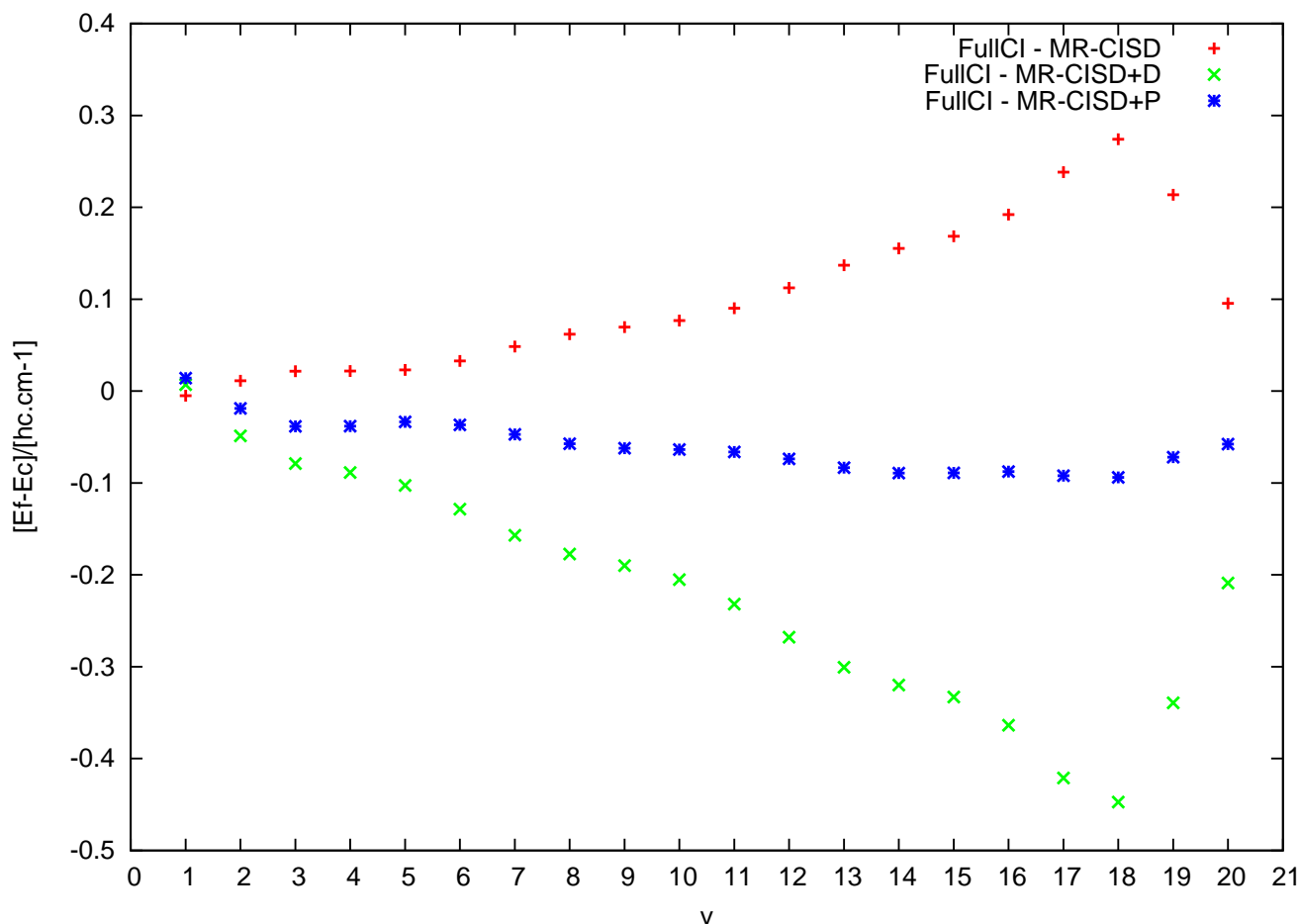
TABLE 2.2 – Niveaux d'énergie vibrationnelle calculés à partir des courbes d'énergie potentielle obtenues par les méthodes MR-CISD/cc-pwCVQZ, MR-CISD+D/cc-pwCVQZ, MR-CISD+P/cc-pwCVQZ et FullCI/cc-pwCVQZ pour l'isotopologue ^7LiH .

ν	MR-CISD	MR-CISD+D	MR-CISD+P	FullCI
0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	1362.12	1362.11	1362.10	1362.12
2	2679.73	2679.79	2679.76	2679.74
3	3953.81	3953.91	3953.87	3953.84
4	5185.23	5185.34	5185.29	5185.25
5	6374.70	6374.83	6374.76	6374.72
6	7522.83	7522.99	7522.90	7522.87
7	8630.11	8630.32	8630.21	8630.16
8	9696.87	9697.11	9696.99	9696.93
9	10723.22	10723.48	10723.35	10723.29
10	11709.01	11709.29	11709.15	11709.09
11	12653.78	12654.10	12653.94	12653.87
12	13556.67	13557.05	13556.86	13556.78
13	14416.31	14416.75	14416.53	14416.45
14	15230.66	15231.14	15230.91	15230.82
15	15996.79	15997.30	15997.05	15996.96
16	16710.62	16711.17	16710.90	16710.81
17	17366.52	17367.18	17366.85	17366.76
18	17957.01	17957.73	17957.37	17957.28
19	18472.12	18472.67	18472.41	18472.33
20	18898.83	18899.14	18898.99	18898.93
R_e	3.01382	3.01378	3.01377	3.01381
D_e	20175.50	20175.40	20174.90	20174.90

Commentaire :

Pour décrire la courbe d'énergie potentielle au voisinage de R_e , seul un petit nombre de configurations dans la fonction d'onde électronique MR-CISD est nécessaire. Comme le présente ce tableau, il est donc naturel que la prise en compte d'un grand nombre de configurations comme dans la fonction d'onde électronique FullCI le fait, ne modifie que très faiblement R_e .

FIGURE 2.2 – Différence des niveaux d'énergie vibrationnelle calculés à partir de la courbe d'énergie potentielle FullCI/cc-pwCVQZ avec ceux calculés à partir des courbes d'énergie potentielle MR-CISD/cc-pwCVQZ, MR-CISD+D/cc-pwCVQZ et MR-CISD+P/cc-pwCVQZ.



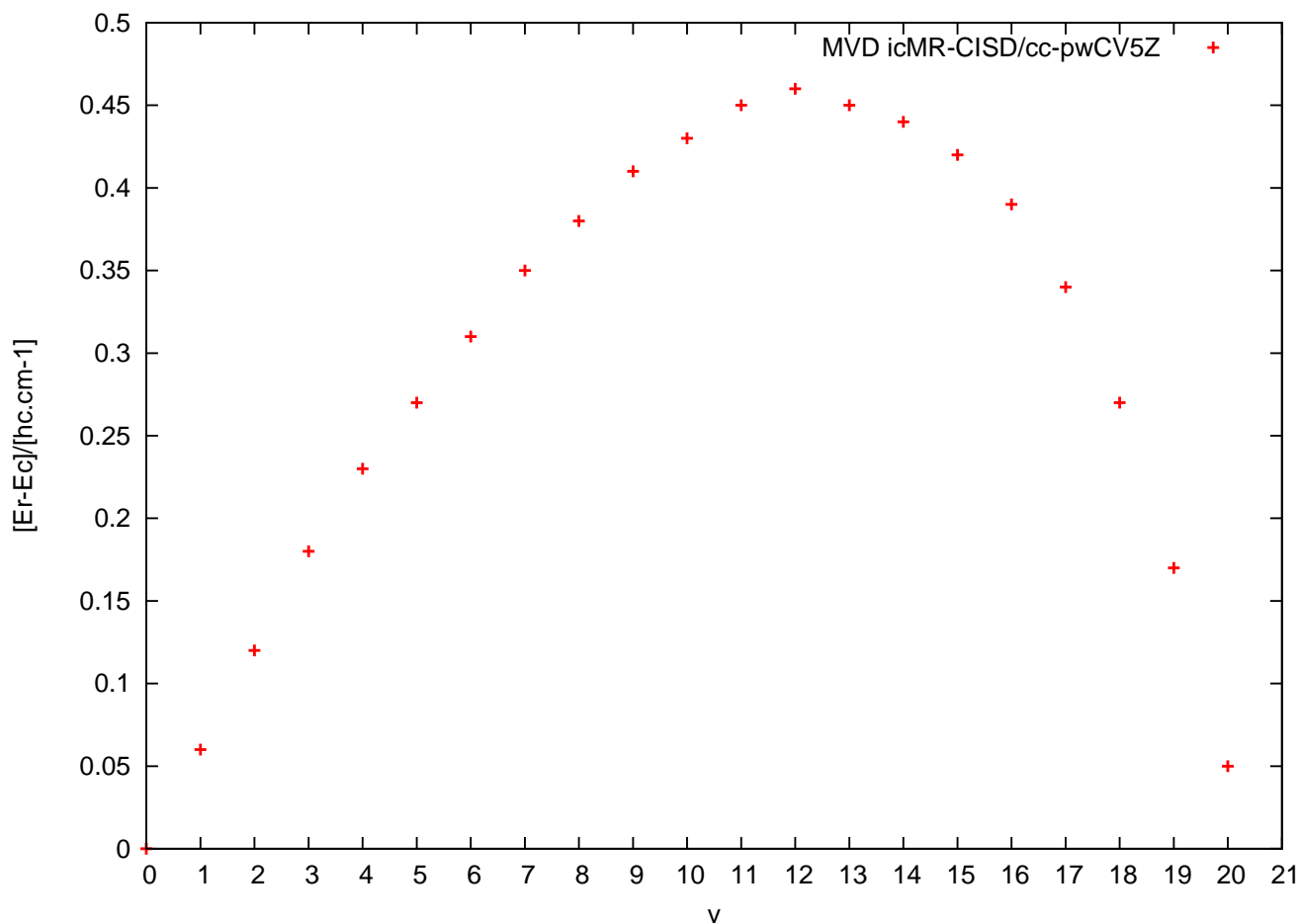
Commentaire :

La différence de 0.3 cm^{-1} des niveaux d'énergie vibrationnelle calculés à partir de la courbe d'énergie potentielle FullCI/cc-pwCVQZ avec ceux calculés à partir des courbes d'énergie potentielle MR-CISD/cc-pwCVQZ permet d'affirmer que la fonction d'onde électronique MR-CISD tronquée aux simples et doubles excitations est une très bonne approximation. L'utilisation d'une fonction d'onde ne prenant en compte que les simples et doubles excitations est justifiée.

La faible contribution des excitations d'ordre supérieur aux niveaux d'énergie vibrationnelle peut être par ailleurs prise en compte grâce à la correction Pople avec une erreur inférieure à 0.1 cm^{-1} .

La correction Davidson sous-évalue l'énergie de corrélation.

FIGURE 2.3 – Contribution de la correction Mass-Velocity Darwin icMR-CISD/cc-pwCV5Z aux niveaux d'énergie vibrationnelle.

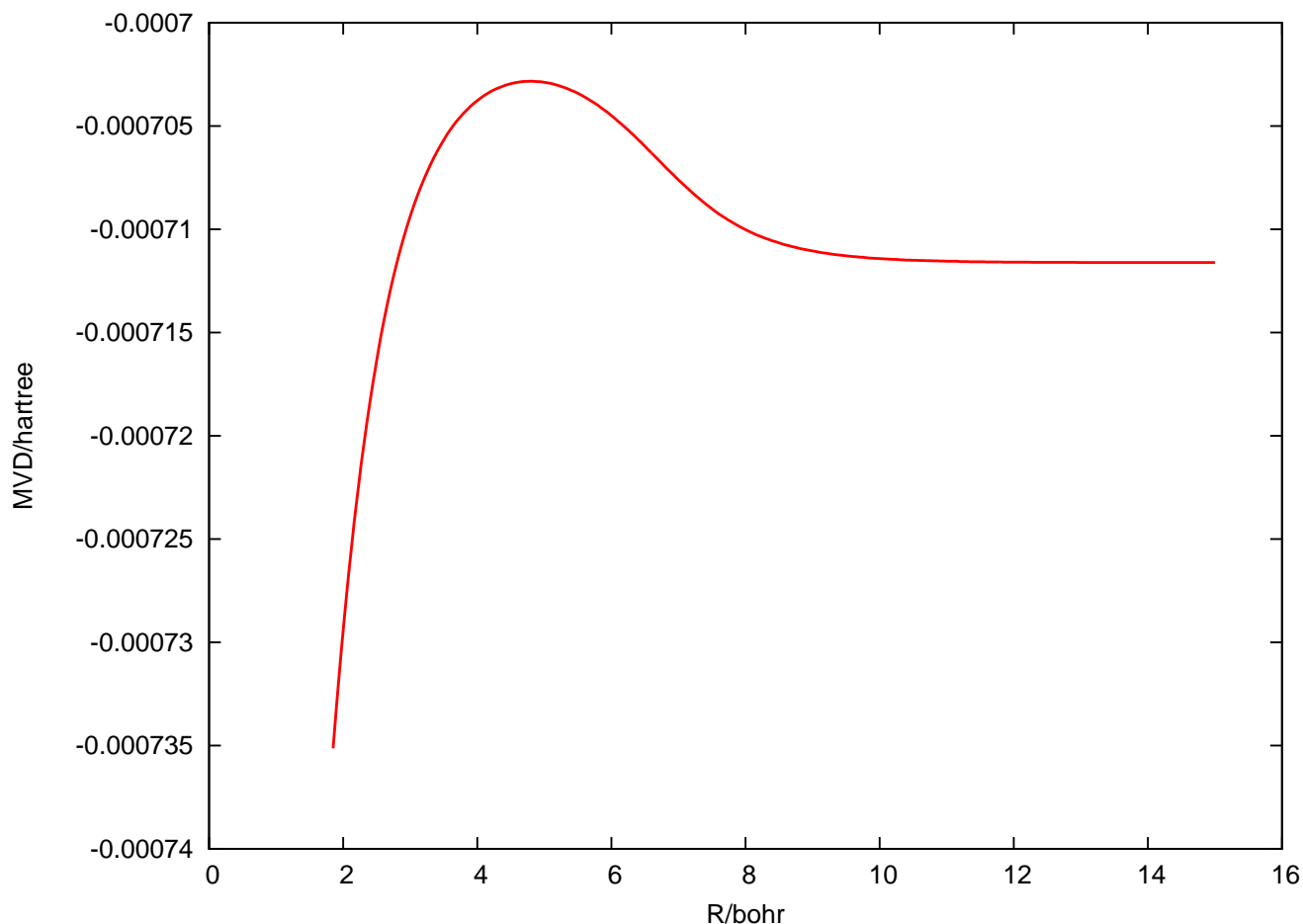


Commentaire :

La correction Mass-Velocity Darwin apporte une contribution allant jusqu'à 0.5 cm^{-1} .

Cette information a son intérêt, mais il est plus intéressant de comprendre la forme récurrente des contributions sur les niveaux d'énergie vibrationnelle. Cette forme nulle au premier et dernier niveaux d'énergie vibrationnelle et passant par un maximum se retrouve dans toutes les figures de contribution aux niveaux d'énergie vibrationnelle. Son explication est donnée dans le commentaire de la figure suivante.

FIGURE 2.4 – Correction relativiste Mass-Velocity Darwin icMR-CISD/cc-pwCV5Z.

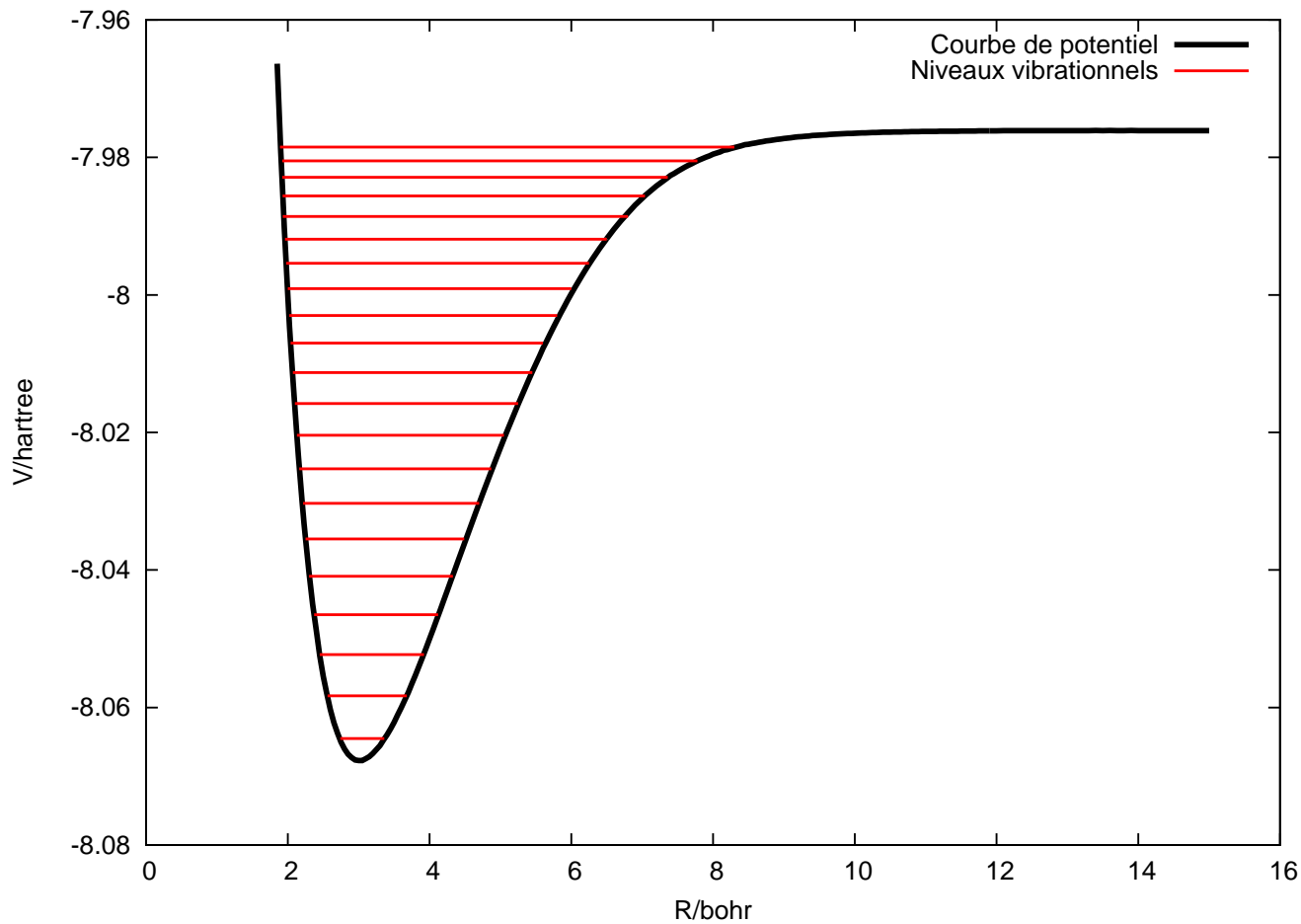
Commentaire :

Pour expliquer la forme générale des contributions aux niveaux d'énergie vibrationnelle, visualisons les fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique. Plus les niveaux sont excités, plus l'amplitude de probabilité est délocalisée vers les bords de la courbe d'énergie potentielle. De la même manière, à un niveau d'énergie vibrationnelle correspond une zone de la courbe d'énergie potentielle (voir figure 2.5).

Nous pouvons donc conclure dans le cas de la courbe de la correction MVD :

- ne modifie pas le comportement Harmonique de la courbe d'énergie potentielle correspondant à la zone au voisinage de R_e (pas de modification des niveaux 1-2).
- ne modifie pas le comportement de la courbe d'énergie potentielle à la dissociation (produit un léger shift de 7.10^{-4} Hartree de la courbe).
- recentrer les courbes sur R_e et V_e modifie la courbe d'énergie potentielle dans la zone 3-6 Bohr. L'aspect local de la courbe d'énergie potentielle est changé ce qui modifie les fonctions d'onde et leurs niveaux d'énergie.

FIGURE 2.5 – Niveaux vibrationnels tracés dans la courbe d'énergie potentielle.



Commentaire :

A un niveau vibrationnel correspond une zone de la surface d'énergie potentielle

2.5 Extrapolation de la courbe d'énergie potentielle vers la base complète

D'après le principe variationnel et comme le présente la figure 2.1, l'augmentation du nombre cardinal de la base peut améliorer considérablement les niveaux d'énergie vibrationnelle.

Réaliser les calculs pour un point sur un cluster Intel Itanium(calculateur régional de Reims) en utilisant la base cc-pwCV5Z nécessite environ 1 heure et une demi-journée en utilisant la base cc-pwCV6Z pour une fonction d'onde électronique MR-CISD avec le CAS $8\sigma 3\pi 1\delta$. Effectuer les calculs en utilisant une base de nombre cardinal supérieur apparait comme inaccessible, il est toutefois possible par un travail d'extrapolation d'approcher les résultats obtenus pour la base complète ou Complete Basis Set(CBS).

Comme vu précédemment, l'énergie peut être séparée en deux parties :

- l'énergie non-corrélée E_{2*2CAS} , calculée pour la fonction d'onde MR-CISD minimisant la prise en compte des corrélations électroniques, mais capable de décrire la dissociation de façon qualitativement correcte (voir figure 2.7). Pour LiH, cette énergie correspond à l'énergie $2*2CAS$, calculée pour la méthode MR-CISD avec le CAS 3σ et excluant la première orbitale moléculaire 1σ des excitations simples et doubles.
- l'énergie de corrélation(dynamique) E_{corr} définie comme $E_{corr} = E_{MR-CISD+P} - E_{2*2CAS}$.

La fonction d'onde décrivant l'énergie non-corrélée nécessite les orbitales moléculaires les moins excitées. Une base de faible nombre cardinal est suffisante pour une bonne description[71] et sa convergence avec l'augmentation du nombre cardinal de la base est très rapide(l'énergie non-corrélée sature). En s'appuyant sur cette remarque, seule l'énergie de corrélation nécessite une extrapolation. Nous utiliserons pour cela une extrapolation à deux points[72, 73] vérifiant la loi fonction du nombre cardinal X de la base.

$$E_{corr}^X = E_{corr}^{CBS} + \frac{const}{X^3} \quad (2.1)$$

L'extrapolation est réalisée point par point sur les 243 configurations nucléaires.

Le tableau 2.3 et la figure 2.6 présentent la convergence des niveaux d'énergie vibrationnelle avec l'augmentation du nombre cardinal de la base exclusivement pour l'énergie de corrélation.

2.6 Niveaux d'énergie vibrationnelle associés au premier état électronique excité

Le travail effectué pour l'état fondamental électronique $X^1\Sigma^+$ a été repris pour le premier état excité $A^1\Sigma^+$. Il en résulte après étude des contributions des corrélations électroniques, effets relativistes et extrapolation vers la CBS les mêmes conclusions obtenues pour l'état électronique fondamental. La courbe d'énergie potentielle est donc calculée avec la méthode MR-CISD accompagnée des correction Pople et MVD avec une extrapolation de l'énergie de corrélation suivant la loi fonction du nombre cardinal X de la base.

$$E_{corr}^X = E_{corr}^{CBS} + \frac{const}{X^3}$$

TABLE 2.3 – Niveaux d'énergie vibrationnelle de l'isotopologue ^7LiH calculés à partir des courbes d'énergie potentielle $E_{2*2\text{CAS}}/\text{cc-pwCV6Z} + E_{\text{corr}}/\text{cc-pwCVXZ}$ avec X=Q, 5, 6, CBS.

ν	cc-pwCVQZ	cc-pwCV5Z	cc-pwCV6Z	CBS	Empirique ^{a,b}
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	1361.68	1360.54	1360.75	1361.03	1359.70
2	2678.83	2676.40	2676.65	2677.00	2674.56
3	3952.36	3948.52	3948.65	3948.84	3945.47
4	5183.12	5177.73	5177.59	5177.40	5173.27
5	6371.85	6364.77	6364.22	6363.47	6358.72
6	7519.18	7510.27	7509.19	7507.69	7502.47
7	8625.62	8614.75	8613.01	8610.61	8605.03
8	9691.51	9678.55	9676.06	9672.64	9666.79
9	10716.98	10701.85	10698.54	10693.98	10687.96
10	11701.94	11684.59	11680.41	11674.65	11668.52
11	12645.95	12626.39	12621.34	12614.38	12608.18
12	13548.20	13526.55	13520.65	13512.54	13506.29
13	14407.36	14383.86	14377.21	14368.08	14361.75
14	15221.43	15196.52	15189.28	15179.33	15172.86
15	15987.53	15961.93	15954.32	15943.88	15937.19
16	16701.65	16676.43	16668.80	16658.32	16651.32
17	17358.25	17334.98	17327.81	17317.97	17310.56
18	17949.85	17930.72	17924.72	17916.47	17908.52
19	18466.51	18454.46	18450.63	18445.30	18436.48
20	18895.39	18894.18	18893.87	18893.24	18882.75
D_e	20182.14	20242.18	20268.85	20305.40	20286.8 ^a
R_e	3.01393	3.01410	3.01402	3.01390	3.01472 ^b

^a Valeurs obtenues par ajustement de la fonction potentielle issue du travail de J.A. Coxon et C.S. Dickinson[58].

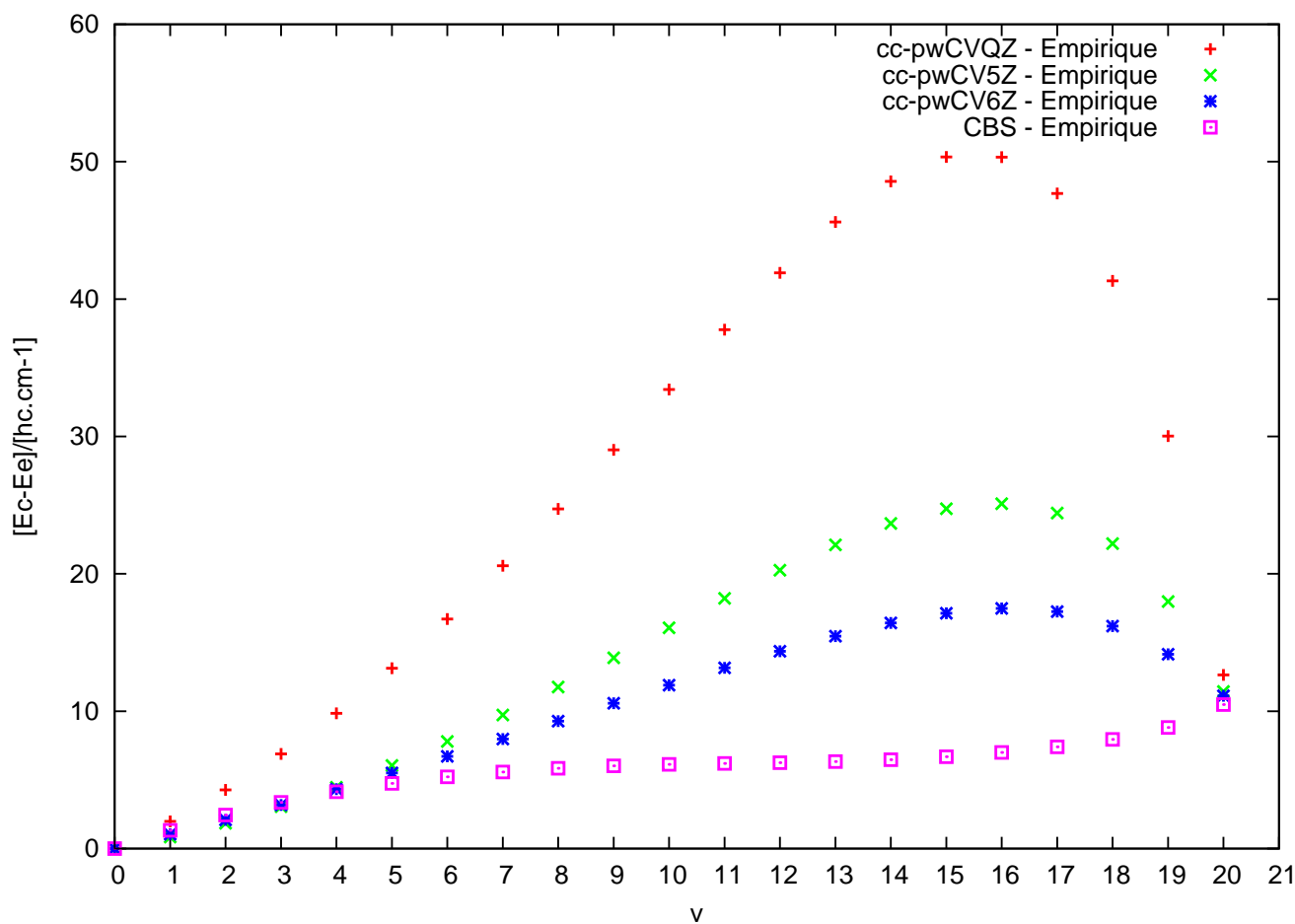
^b Valeur extrapolée sur les mesures de la bande d'absorption $X^1\Sigma^+ \rightarrow B^1\Pi$ par Vidal et Stwalle[63].

Commentaire :

La position d'équilibre R_e n'est pas réellement améliorée et l'énergie de dissociation D_e est elle surestimée.

Pour le calcul de R_e , il est préférable de réaliser un calcul MR-CISD avec un petit CAS mais utiliser un grand nombre cardinal pour la base.

FIGURE 2.6 – Différence des niveaux d'énergie vibrationnelle empiriques et des niveaux d'énergie vibrationnelle calculés à partir des courbes d'énergie potentielle $E_{2*2CAS}/cc-pwCV6Z + E_{corr}/cc-pwCVXZ$ X=Q, 5, 6, CBS pour l'isotopologue ${}^7\text{LiH}$.



Commentaire :

Le travail d'extrapolation ne permet pas d'améliorer le comportement de la courbe d'énergie potentielle au voisinage de R_e et à la dissociation. En revanche, il permet un net progrès dans la zone intermédiaire, améliorant ainsi les niveaux d'énergie vibrationnelle 6-19. L'extrapolation donne une amélioration allant jusqu'à 10 cm^{-1} sur les niveaux d'énergie vibrationnelle calculés à partir de la courbe d'énergie potentielle MR-CISD/cc-pwCV6Z. La courbe d'énergie potentielle extrapolée permet d'obtenir des niveaux d'énergie vibrationnelle avec une erreur sur les valeurs observées avoisinant les $6-7 \text{ cm}^{-1}$.

Remarquons encore que l'augmentation de la base et l'extrapolation permet d'améliorer en particulier la zone du potentielle fortement multi-configuration (voir figure 2.7).

Les courbes d'énergie potentielle extrapolées de l'état fondamental électronique et du premier état électronique excité sont présentées dans la figure 2.9.

En vue d'une modélisation du spectre associé à l'état fondamental électronique et du premier état excité électronique les courbes de moment dipolaire sont calculées en utilisant la méthode MR-CISD/cc-pwCV5Z(figure 2.10).

Les bons résultats atteints pour l'état fondamental électronique sont loin d'être obtenus pour le premier état excité électronique, et pour cause, le tableau 2.4 montre un erreur de 5 cm^{-1} avec les données expérimentales déjà pour le premier niveau d'énergie vibrationnelle.

2.7 Conclusion

La courbe d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental de LiH a été calculée. En vue du faible nombre d'électrons de la molécule, il a été décidé de réaliser les calculs de chimie quantique en méthode MR-CISD avec les bases cc-pwCVXZ X=Q, 5, 6. Après l'étude des différentes contributions aux niveaux d'énergie vibrationnelle ainsi que leurs tests de validité par rapport à la methode FullCI, la correction Pople et la correction MVD ont été ajoutées à la courbe d'énergie potentielle. Une extrapolation a permis d'approcher la courbe de potentiel pour la base complète. Une étude similaire pour le premier état électronique a été réalisée pour finalement aboutir aux courbes d'énergie potentielle présentées dans la figure 2.9.

L'utilisation de la base cc-pwCV6Z et le travail d'extrapolation a permis d'améliorer les prédictions de Li et Paldus[52] pour l'état électronique fondamental(figure 2.11), en passant d'une erreur de 30 cm^{-1} à une erreur de 10 cm^{-1} pour les niveaux vibrationnels proches de la dissociation.

Malgré l'attention portée aux calculs des courbes d'énergie potentiel, il est impossible d'atteindre la précision spectroscopique pour les niveaux d'énergie vibrationnelle associés à l'etat électronique fondamental, ou même juste un bon accord pour les premiers niveaux d'énergie vibrationnelle associés au premier état électronique excité.

Il semble que les limites de l'approximation de Born-Oppenheimer soient atteintes pour le cas de la molécule LiH.

FIGURE 2.7 – Poids des trois premières configurations dans la fonction d’onde de l’état électronique fondamental.

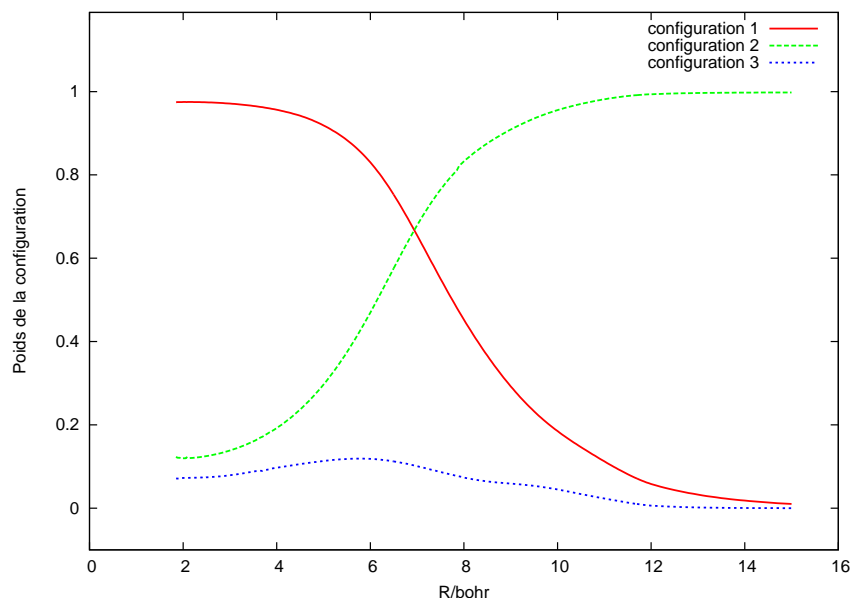
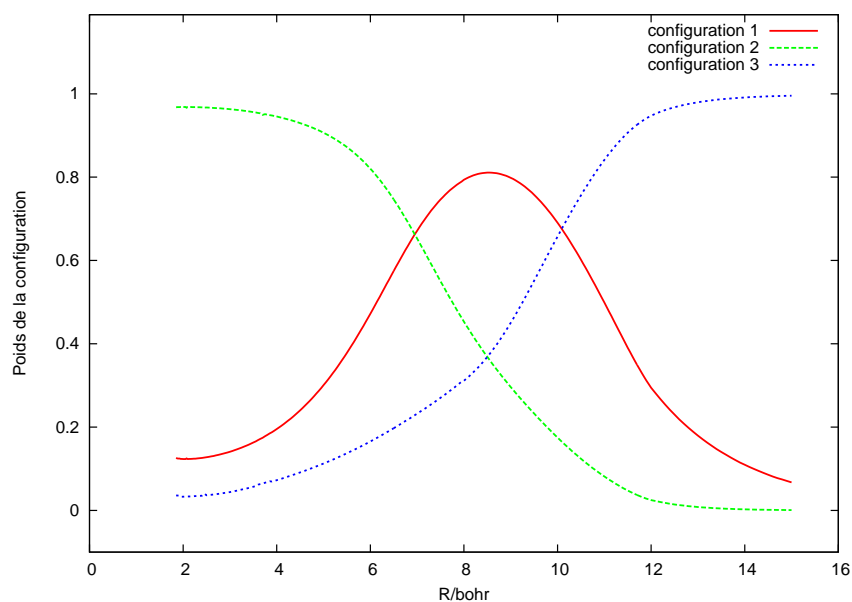


FIGURE 2.8 – Poids des trois premières configurations dans la fonction d’onde du premier état électronique excité.

Commentaire :

Nous pouvons observer que l’état fondamental est dominé par deux déterminants, c’est pourquoi l’énergie de corrélation habituellement définie comme $E_{corr} = E_{MR-CISD+P} - E_{SCF}$ (juste dans l’intervalle 0-6 bohr) est redéfinie en $E_{corr} = E_{MR-CISD+P} - E_{2*2CAS}$.

La visualisation des courbes de poids des configurations dominantes caractérise la zone de croisement évité entre les deux états considérés.

Chacun de ces déterminants interviendra successivement selon R et apportera une contribution dans les courbes de correction MVD ou plus tard DBOC ou NAD.

FIGURE 2.9 – Courbes d'énergie potentielle extrapolées $E_{2*2CAS}/cc-pwCV6Z + E_{corr}/CBS$ de l'état fondamental électronique et du premier état excité électronique.

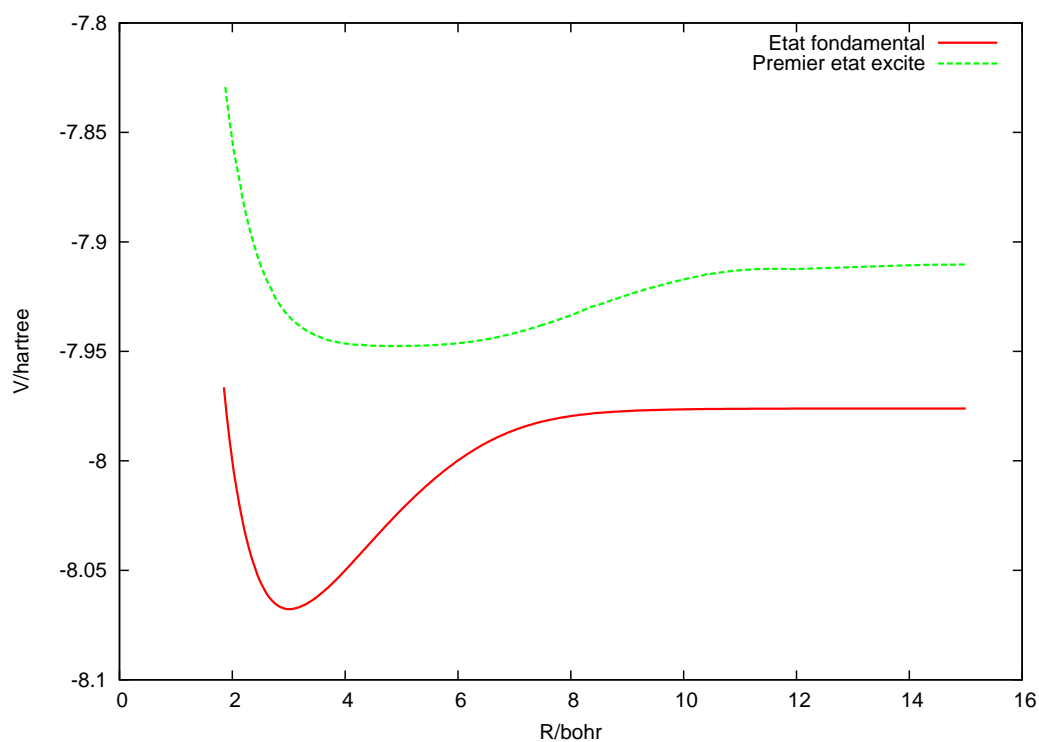


FIGURE 2.10 – Courbes de moment dipolaire MR-CISD/cc-pwCV5Z pour l'état fondamental électronique et le premier état électronique excité.

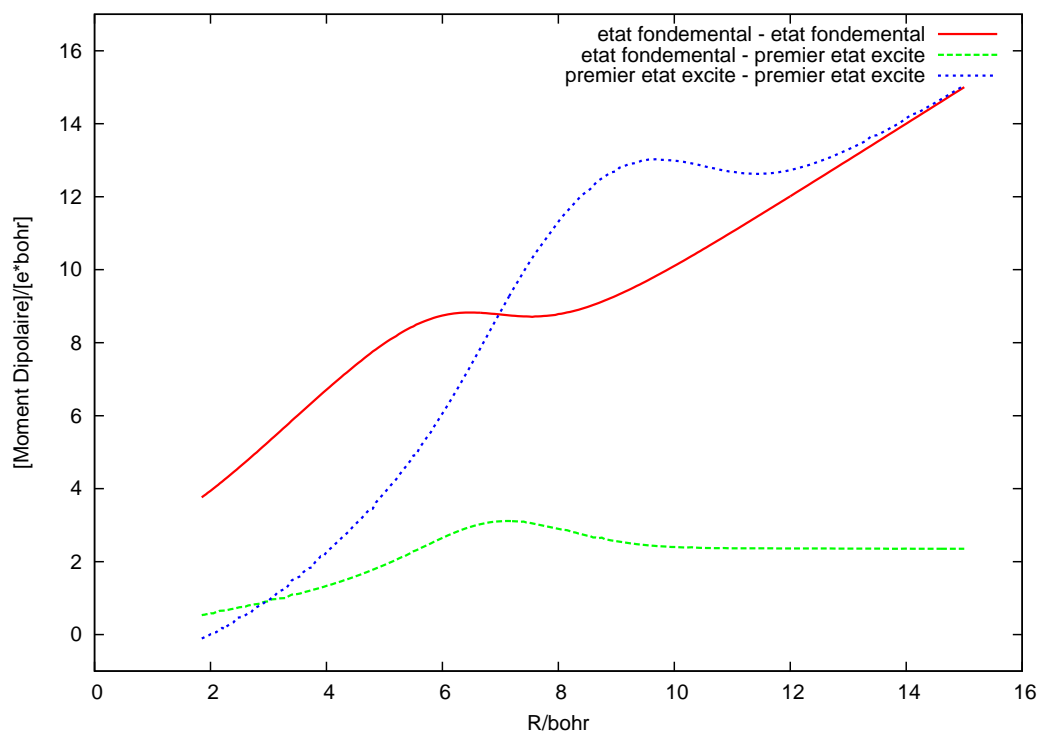


TABLE 2.4 – Niveaux d'énergie vibrationnelle de l'isotopologue ${}^7\text{LiH}$ associés au premier état électronique excité calculés à partir des courbes d'énergie potentielle $E_{2*2CAS}/\text{cc-pwCV6Z} + E_{\text{corr}}/\text{cc-pwCVXZ}$ X=5, 6, CBS.

ν	cc-pwCV5Z	cc-pwCV6Z	CBS	Empirique ^a
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	267,20	286,90	286,22	280,94
2	565,00	620,00	607,60	593,89
3	880,84	980,98	954,12	929,60
4	1209,56	1363,24	1318,82	1282,41
5	1547,91	1761,82	1696,23	1648,22
6	1893,10	2172,82	2082,30	2023,82
7	2242,65	2593,14	2474,43	2406,53
8	2594,18	3020,21	2870,30	2794,09
9	2945,23	3451,90	3268,30	3184,52
10	3293,12	3886,43	3667,03	3576,06
11	3634,97	4322,38	4065,17	3967,14
12	3967,41	4758,53	4461,64	4356,32
13	4286,46	5193,91	4855,22	4742,25
14	4591,60	5627,63	5244,54	5123,65
15	4895,38	6058,96	5628,58	5499,19
16	5216,95	6487,20	6007,28	5867,51

^a Valeur empirique issue du travail de J.A. Coxon et C.S. Dickinson[58].

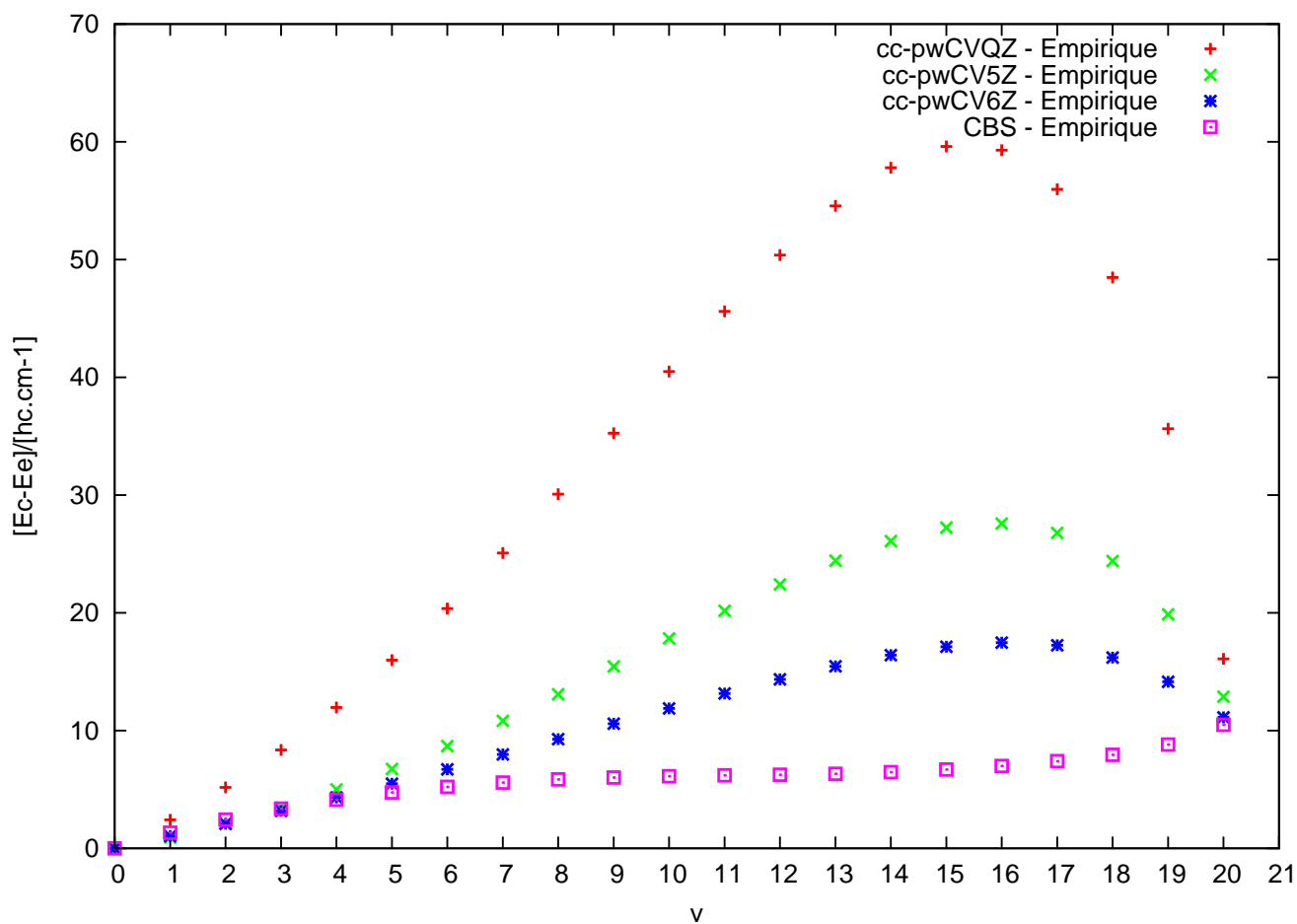
Commentaire :

Nous pouvons observer une convergence de niveaux d'énergie vibrationnelle, toutefois même le premier niveau d'énergie vibrationnelle calculé présente une erreur de 6 cm^{-1} avec la valeur observée. Une explication vient du fait que les zones des courbes d'énergie potentielle les plus difficiles à calculer (mettant en jeu dans la fonction d'onde électronique un grand nombre de configurations) se situent aux croisements évités et ce qui pour l'état électronique fondamental se situe entre 6 et 8 Bohr, se situe pour le premier état électronique excité entre 3 et 8 Bohr pour le croisement évité de l'état fondamental et du premier état excité (figures 2.7 et 2.8) et entre 9 et 11 Bohr pour les 3 premiers états excités (voir figure 3.7).

Les soucis apparaissant aux niveaux vibrationnels 12-18 pour l'état électronique fondamental sont présent dès les premiers niveaux vibrationnels associés au premier état électronique excité.

Le premier état électronique demande une fonction d'onde MR-CISD bien plus étendue et coûteuse en temps de calcul. Il se peut aussi que cet état soit très fortement couplé avec d'autres états électroniques et demande en plus leur prise en compte.

FIGURE 2.11 – Différence des niveaux d'énergie vibrationnelle empiriques et des niveaux d'énergie vibrationnelle calculés à partir des courbes d'énergie potentielle MR-CISD/cc-pwCVXZ X=Q, 5, 6 et CBS pour l'isotopologue ^7LiH .



Chapitre 3

Hamiltonien effectif conçu à partir de termes issus de la chimie quantique pour le calcul des niveaux vibrationnels de LiH hors cadre Born-Oppenheimer

3.1 Introduction

Dans le travail précédent les courbes d'énergie potentielle des deux premiers états électroniques ont été calculées avec la méthode MR-CISD/cc-pwCVXZ, X=Q,5,6. Une étude des contributions aux niveaux d'énergie vibrationnelle de l'énergie de corrélation électronique permet d'affirmer que l'erreur introduite sur les niveaux pour la méthode MR-CISD/cc-pwCVQZ incluant la correction Pople est inférieure à 0.1 cm^{-1} par rapport aux niveaux d'énergie vibrationnelle calculés à partir de la courbe d'énergie potentielle obtenue avec la méthode FullCI prenant en compte le maximum de corrélation électronique pour une base donnée. De même, la correction relativiste MVD introduit une contribution inférieure à 0.45 cm^{-1} sur les niveaux d'énergie vibrationnelle obtenues à partir de la courbe d'énergie potentielle calculée avec la méthode MR-CISD/cc-pwCV6Z. Malgré l'extrapolation de la courbe d'énergie potentielle vers la base complète, les résultats sont encore loin de la précision spectroscopique et nous laissent supposer que la limite de l'approximation de Born-Oppenheimer est atteinte.

Pour améliorer la précision des prédictions vibrationnelles, il est nécessaire de considérer les contributions des effets adiabatiques et non-adiabatiques[43, 74, 75, 76, 77, 78] apparaissant lorsque l'on travaille hors du cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. La séparation des variables électroniques et nucléaires au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer a été considérée par plusieurs auteurs, notamment par Herman et Asgharian[74] pour les molécules diatomiques. Bunker et Moss[75] proposent une séparation des variables en construisant par la méthode de transformation de contact un Hamiltonien effectif. Ce formalisme sera appliqué par Schwenke aux molécules H_2^+ , HD^+ , H_2 , H_2O et CH_4 [43, 79, 80].

A notre tour, nous proposons de l'appliquer à la molécule LiH, dans ce but

- Une justification du cadre d'utilisation de l'approximation de Born-Oppenheimer, la démonstration

de la construction de l'Hamiltonien effectif par transformation de contact, son application au cas d'une molécule quelconque pour finalement aboutir à l'Hamiltonien vibrationnel effectif de la molécule LiH ont été réalisés par moi-même.

- Filip Holka, Peter G. Szalay et moi-même avons calculé les termes de Correction Diagonale Born-Oppenheimer(DBOC) et de Couplages Non-adiabatiques(NADc) nécessaires à la construction de l'Hamiltonien effectif utilisant la méthode MR-CISD/cc-pwCV5Z, ceux-ci pour 243 configurations géométriques.
- Michael Rey et Vladimir G. Tyuterev se sont attachés au calcul des niveaux d'énergie vibrationnelle[56, 57] pour les isotopologues ^7LiH , ^7LiD , ^6LiH et ^6LiD en comparant les résultats au travail de J.A. Coxon et C.S. Dickinson[58] basé sur les valeurs expérimentales.

3.2 Séparation des variables électroniques et nucléaires

Prenons comme point de départ de cette discussion le système Coulombien le plus simple, l'atome d'hydrogène. Celui-ci est composé d'un proton et d'un électron se déplaçant dans l'espace. L'équation de Shrödinger stationnaire à résoudre possède 6 variables, pourtant l'atome d'hydrogène est exactement soluble et ceci grâce aux invariances par opération de symétrie de son Hamiltonien.

À une opération de symétrie correspond un opérateur \hat{O} , si cet opérateur commute avec \hat{H} ,

$$\hat{H}\hat{O} - \hat{O}\hat{H} = 0 \quad (3.1)$$

alors les fonctions propres de \hat{H} et celles de \hat{O} possèdent chacune une fonction facteur commune.

L'atome d'hydrogène est un cas particulier possédant moins de variables que d'invariances par opération de symétrie. On peut lui associer un Ensemble Complet d'Opérateur Commutant(ECOC), chacun associé à une invariance par opération de symétrie de l'Hamiltonien. \hat{L}_z associé à la symétrie par rotation d'axe $0z$, \hat{J}^2 associé à la symétrie par rotation totale, $P_{X_{cm}}$ associé à la symétrie par translation de direction $X = x, y, z$.

La résolution de l'équation de Schrödinger à 6 variables se réduit à la résolution de 6 équations à une variable.

Si nous voulons traiter le cas d'une molécule, le nombre de variables n'est plus 6 mais $3N_n + 3N_e$, 3 degrés de liberté pour chaque particule la composant. Des études ont été réalisées pour résoudre l'équation de Shrödinger hors approximation de Born-Oppenheimer, celle-ci fournissent d'excellents résultats mais sont incapables d'atteindre des états très excités et se limite à des systèmes très petits[39, 40, 41, 42, 81, 82] tels que He, Li, H_2^+ et H_2 ou encore d'autres molécules comme C_2H_4 avec une approche Hartree-Fock travaillant sur des orbitales moléculaire et nucléaire[83].

Pour l'étude de molécule possédant un nombre de variables plus important nous recourons à la séparation des variables électroniques et nucléaires. L'Hamiltonien moléculaire \hat{H} s'écrit comme la somme de l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire

$$\hat{T}_n = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2$$

et de l'Hamiltonien électronique défini comme la somme de l'opérateur d'énergie cinétique électronique et l'opérateur d'interactions Coulombiennes.

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_i \sum_{j<i}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i \sum_j^{N_n} \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i \sum_{j<i}^{N_n} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (3.2)$$

L'Hamiltonien moléculaire non relativiste s'écrit.

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{H}_e \quad (3.3)$$

Cette séparation semble naturelle, en effet de par les masses contenues dans chacun des termes, ceux-ci auront des contributions différentes. L'opérateur d'énergie cinétique nucléaire dépendant de l'inverse de masse nucléaire, ces termes auront donc une contribution à l'énergie faible. A l'opposé l'Hamiltonien électronique dépendant de l'inverse de la masse électronique, les masses nucléaire étant de 3 ordre de grandeur supérieur à la masse de l'électron, l'Hamiltonien électronique apportera une contribution à l'énergie bien supérieure à celle apportée par l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour l'Hamiltonien moléculaire nécessite donc dans un premier temps la résolution de l'équation stationnaire pour l'Hamiltonien électronique.

$$\hat{H}_e \xi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_n(\mathbf{R}) \xi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (3.4)$$

\mathbf{R} et \mathbf{r} sont respectivement les coordonnées nucléaires et électroniques.

Il est alors possible d'exprimer les fonctions d'onde moléculaire comme combinaison linéaire des fonctions propres électroniques.

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_k \phi_k(\mathbf{R}) \xi_k(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (3.5)$$

Revenons au concept de commutateur et calculons le commutateur de \hat{H} et \hat{H}_e . Pour une fonction d'onde quelconque

$$\begin{aligned} \left\langle \psi \left| \left[\hat{H}; \hat{H}_e \right] \right| \psi \right\rangle &= \left\langle \psi \left| \left[\hat{T}_n + \hat{H}_e; \hat{H}_e \right] \right| \psi \right\rangle = \left\langle \psi \left| \left[\hat{T}_n; \hat{H}_e \right] \right| \psi \right\rangle = \\ &= \sum_n -\frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{X=x,y,z} \sum_{k,l} \left\langle \phi_k \xi_k \left(\frac{\partial^2}{\partial X_n^2} E_l(\mathbf{R}) - E_k(\mathbf{R}) \frac{\partial^2}{\partial X_n^2} \right) \phi_l \xi_l \right\rangle = \\ &= \sum_n -\frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{X=x,y,z} \sum_{k,l} \left\langle \phi_k \xi_k \left(\frac{\partial^2 E_l(\mathbf{R})}{\partial X_n^2} + 2 \frac{\partial E_l(\mathbf{R})}{\partial X_n} \frac{\partial}{\partial X_n} + (E_l(\mathbf{R}) - E_k(\mathbf{R})) \frac{\partial^2}{\partial X_n^2} \right) \phi_l \xi_l \right\rangle \end{aligned} \quad (3.6)$$

Ce commutateur est non nul mais relativement faible car inversement proportionnel aux masses nucléaires, factoriser la fonction d'onde moléculaire comme produit d'une fonction d'onde propre électronique et d'une fonction d'onde nucléaire peut être une bonne approximation.

Une fonction d'onde moléculaire associée à l'état électronique k peut s'écrire

$$\psi^k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{R}) \xi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.7)$$

En intégrant sur les coordonnées électroniques, nous obtenons l'Hamiltonien nucléaire associé à l'état électronique k

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + E_k(\mathbf{R}) + \left\langle \xi_k | \hat{T}_n | \xi_k \right\rangle(\mathbf{R}) \quad (3.8)$$

Travailler avec cet Hamiltonien s'appelle travailler dans le cadre de l'approximation adiabatique.

En négligeant la correction diagonale Born-Oppenheimer $\left\langle \xi_k | \hat{T}_n | \xi_k \right\rangle(\mathbf{R})$, on travaille alors dans le

cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Lorsque l'approximation de Born-Oppenheimer ou plus généralement l'approximation adiabatique n'est plus suffisante pour décrire une molécule, la fonction d'onde moléculaire ne peut plus être factorisée.

Trois marqueurs issus de l'équation 3.6 peuvent mesurer ce défaut :

- La courbure de potentiel $\frac{\partial^2 E_l(\mathbf{R})}{\partial X_n^2}$.
- La pente de potentiel $\frac{\partial E_l(\mathbf{R})}{\partial X_n}$.
- Les couplages non-adiabatiques de 1^{er} et 2nd ordre $\langle \xi_k | \frac{\partial}{\partial X_n} | \xi_l \rangle$ et $\langle \xi_k | \frac{\partial^2}{\partial X_n^2} | \xi_l \rangle$.

Si l'un de ces marqueurs donne une contribution trop importante au commutateur, la fonction d'onde moléculaire ne peut plus être approximée comme un produit d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire. Une autre forme de fonction d'onde doit être envisagée.

3.3 Construction d'Hamiltonien effectif par transformation de contact

La séparation des variables électroniques et nucléaires permet de traiter la résolution difficile de l'équation de Schrödinger en deux temps. Le regroupement naturel des particules mettant en jeu les mêmes gammes d'énergie simplifie considérablement les problèmes de physique moléculaire.

Pour continuer à profiter des avantages de cette séparation et de la forme factorisée de la fonction d'onde moléculaire, malgré le fait que considérer un seul état électronique dans la fonction d'onde moléculaire n'est plus suffisant ; il est possible d'inclure les contributions des autres états électroniques en utilisant la méthode de transformation de contact pour construire un hamiltonien effectif par calcul perturbatif.

Soit \hat{H} l'Hamiltonien d'un système s'écrivant comme la somme d'un Hamiltonien \hat{H}_0 et d'une perturbation à celui-ci \hat{H}' .

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad (3.9)$$

Prenons comme base de référence du calcul perturbatif les fonctions produit d'une fonction des variables \mathbf{R} contenu dans l'opérateur \hat{H}' et d'une fonction propre de \hat{H}_0 de variable \mathbf{R} et \mathbf{r} .

$$\psi^n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{R})\xi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.10)$$

avec

$$\hat{H}_0 \xi_n = W_n \xi_n \quad (3.11)$$

L'intérêt de la méthode est de réaliser un calcul perturbatif avec notamment des valeurs propres de \hat{H}_0 ne commutant pas avec l'opérateur \hat{H}' , ce qui n'est pas permis avec la théorie des perturbations conventionnelle.

Rappelons que les fonctions d'onde ξ_n sont ici les fonctions propres de l'Hamiltonien électronique dans le cadre de la physique moléculaire. Il est toutefois utile de préciser que la méthode de transformation de contact peut s'appliquer dans un contexte beaucoup plus général.

Commençons par réaliser une transformation unitaire sur l'Hamiltonien $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}'$.

$$\begin{aligned}\tilde{H} &= \exp(-i\lambda S)\hat{H}\exp(+i\lambda S) \\ &= \exp(-i\lambda S)(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}')\exp(+i\lambda S)\end{aligned}\quad (3.12)$$

Construisons l'Hamiltonien effectif prenant en compte les termes allant jusqu'à l'ordre 2.

$$\begin{aligned}\exp(-i\lambda S) &= Id - i\lambda S - \frac{\lambda^2}{2}S^2 + O(\lambda^3) \\ \exp(+i\lambda S) &= Id + i\lambda S - \frac{\lambda^2}{2}S^2 + O(\lambda^3)\end{aligned}$$

ainsi

$$\tilde{H} = \tilde{H}_0 + \lambda\tilde{H}_1 + \lambda^2\tilde{H}_2 + O(\lambda^3) \quad (3.13)$$

avec

$$\tilde{H}_0 = \hat{H}_0 \quad (3.14)$$

$$\tilde{H}_1 = i(\hat{H}_0 S - S\hat{H}_0) + \hat{H}' \quad (3.15)$$

$$\tilde{H}_2 = i(\hat{H}' S - S\hat{H}') + S\hat{H}_0 S - \frac{1}{2}(S^2\hat{H}_0 + \hat{H}_0 S^2) \quad (3.16)$$

Le choix de l'opérateur S détermine totalement la transformation unitaire.

Les Hamiltoniens effectifs sont construits en considérant un état propre de \hat{H}_0 comme dominant dans le fonction d'onde totale, prenons ici le cas de l'état fondamental de \hat{H}_0 comme référence. Dans ce cas il est naturel d'imposer que le terme d'ordre 1 ne comporte aucun terme de couplage avec les autres états propres de \hat{H}_0 .

$$\begin{aligned}\langle 0|\tilde{H}_1|n\rangle &= i\left(\langle 0|\hat{H}_0 S|n\rangle - \langle 0|S\hat{H}_0|n\rangle\right) + \langle 0|\hat{H}'|n\rangle \\ &= i(W_0\langle 0|S|n\rangle - \langle 0|S|n\rangle W_n) + \langle 0|\hat{H}'|n\rangle \\ &= 0\end{aligned}\quad (3.17)$$

$|n\rangle$ est le n^{eme} état propre de \hat{H}_0 , l'intégration du produit scalaire $\langle \cdot | \cdot \rangle$ sera réalisée sur les coordonnées \mathbf{r} .

Cherchons S vérifiant cette condition

$$\begin{aligned}0 &= i(W_0\langle 0|S|n\rangle - \langle 0|S|n\rangle W_n) + \langle 0|\hat{H}'|n\rangle \\ &= i(W_0\langle 0|S|n\rangle - W_n\langle 0|S|n\rangle + W_n\langle 0|S|n\rangle - \langle 0|S|n\rangle W_n) + \langle 0|\hat{H}'|n\rangle \\ &= i(\Delta_{0n}\langle 0|S|n\rangle + [W_n; \langle 0|S|n\rangle]) + \langle 0|\hat{H}'|n\rangle\end{aligned}\quad (3.18)$$

de même

$$\begin{aligned}0 &= i(W_0\langle 0|S|n\rangle - \langle 0|S|n\rangle W_n) + \langle 0|\hat{H}'|n\rangle \\ &= i(W_0\langle 0|S|n\rangle - \langle 0|S|n\rangle W_0 + \langle 0|S|n\rangle W_0 - \langle 0|S|n\rangle W_n) + \langle 0|\hat{H}'|n\rangle \\ &= i([W_0; \langle 0|S|n\rangle] + \langle 0|S|n\rangle \Delta_{0n}) + \langle 0|\hat{H}'|n\rangle\end{aligned}\quad (3.19)$$

ainsi

$$\langle 0|S|n\rangle = \Delta_{0n}^{-1}[\langle 0|S|n\rangle; W_n] + i\Delta_{0n}^{-1}\langle 0|\hat{H}'|n\rangle \quad (3.20)$$

$$\langle 0|S|n\rangle = [\langle 0|S|n\rangle; W_0]\Delta_{0n}^{-1} + i\langle 0|\hat{H}'|n\rangle\Delta_{0n}^{-1} \quad (3.21)$$

on peut exprimer

$$\langle 0|S|n\rangle = \langle 0|S_0|n\rangle + \langle 0|S_1|n\rangle \quad (3.22)$$

avec

$$\langle 0|S_0|n\rangle = \frac{i}{2}[\Delta_{0n}^{-1}; \langle 0|\hat{H}'|n\rangle]_+ \quad (3.23)$$

en remplaçant l'équation 3.22 dans 3.17 on obtient

$$\begin{aligned} 0 &= i(W_0 \langle 0|S|n\rangle - \langle 0|S|n\rangle W_n) + \langle 0|\hat{H}'|n\rangle \\ &= i(W_0(\langle 0|S_0|n\rangle + \langle 0|S_1|n\rangle) - (\langle 0|S_0|n\rangle + \langle 0|S_1|n\rangle)W_n) + \langle 0|\hat{H}'|n\rangle \\ &= i(W_0 \langle 0|S_0|n\rangle - \langle 0|S_0|n\rangle W_n) + i(W_0 \langle 0|S_1|n\rangle - \langle 0|S_1|n\rangle W_n) + \langle 0|\hat{H}'|n\rangle \end{aligned} \quad (3.24)$$

avec

$$\begin{aligned} &i(W_0 \langle 0|S_0|n\rangle - \langle 0|S_0|n\rangle W_n) + \langle 0|\hat{H}'|n\rangle \\ &= i(W_0 \frac{i}{2}[\Delta_{0n}^{-1}; \langle 0|\hat{H}'|n\rangle]_+ - \frac{i}{2}[\Delta_{0n}^{-1}; \langle 0|\hat{H}'|n\rangle]_+ W_n) + \langle 0|\hat{H}'|n\rangle \end{aligned} \quad (3.25)$$

Puisque $[\Delta_{0n}^{-1}; W_0] = 0$ et $[\Delta_{0n}^{-1}; W_n] = 0$, après simplification nous obtenons

$$0 = i(W_0 \langle 0|S_1|n\rangle - \langle 0|S_1|n\rangle W_n) + \langle 0|\hat{H}'_1|n\rangle \quad (3.26)$$

$$\langle 0|\hat{H}'_1|n\rangle = \frac{1}{2} \left(\Delta_{0n}^{-1}[\langle 0|\hat{H}'|n\rangle; W_n] + [\langle 0|\hat{H}'|n\rangle; W_0]\Delta_{0n}^{-1} \right) \quad (3.27)$$

On remarque que les relations 3.26 et 3.17 déterminant les éléments S et S_1 ont la même forme. il est donc possible de calculer les éléments $\langle 0|S|n\rangle$ par récurrence.

$$\langle 0|S|n\rangle = \sum_i \langle 0|S_i|n\rangle; \quad (3.28)$$

$$\langle 0|S_i|n\rangle = \frac{i}{2}[\Delta_{0n}^{-1}; \langle 0|\hat{H}'_i|n\rangle]_+; \quad (3.29)$$

$$\langle 0|\hat{H}'_i|n\rangle = \frac{1}{2} \left(\Delta_{0n}^{-1}[\langle 0|\hat{H}'_{i-1}|n\rangle; W_n] + [\langle 0|\hat{H}'_{i-1}|n\rangle; W_0]\Delta_{0n}^{-1} \right) \quad (3.30)$$

Après avoir imposé $\langle 0|\tilde{H}_1|0\rangle = \langle 0|\hat{H}'|0\rangle$, calculons $\langle 0|\tilde{H}_2|0\rangle$

$$\langle 0|\tilde{H}_2|0\rangle = i\langle 0|\hat{H}'S|0\rangle - i\langle 0|S\hat{H}'|0\rangle + \langle 0|S\hat{H}_0S|0\rangle - \frac{1}{2}\langle 0|S^2\hat{H}_0|0\rangle - \frac{1}{2}\langle 0|\hat{H}_0S^2|0\rangle \quad (3.31)$$

en inserant la relation de fermeture on a

$$\begin{aligned} \langle 0|\tilde{H}_2|0\rangle &= i \sum_n \left(\langle 0|\hat{H}'|n\rangle \langle n|S|0\rangle - \langle 0|S|n\rangle \langle n|\hat{H}'|0\rangle \right) + \sum_n \sum_k \langle 0|S|n\rangle \langle n|\hat{H}_0|k\rangle \langle k|S|0\rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_n \sum_k \langle 0|S|n\rangle \langle n|S|k\rangle \langle k|\hat{H}_0|0\rangle - \frac{1}{2} \sum_n \sum_k \langle 0|\hat{H}_0|k\rangle \langle k|S|n\rangle \langle n|S|0\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle 0|\tilde{H}_2|0\rangle &= i \sum_n \left(\langle 0|\hat{H}'|n\rangle \langle n|S|0\rangle - \langle 0|S|n\rangle \langle n|\hat{H}'|0\rangle \right) + \sum_n \langle 0|S|n\rangle W_n \langle n|S|0\rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_n \langle 0|S|n\rangle \langle n|S|0\rangle W_0 - \frac{1}{2} \sum_n W_0 \langle 0|S|n\rangle \langle n|S|0\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle 0|\tilde{H}_2|0\rangle &= i \sum_n \left(\langle 0|\hat{H}'|n\rangle \langle n|S|0\rangle - \langle 0|S|n\rangle \langle n|\hat{H}'|0\rangle \right) + \frac{1}{2} \sum_n \langle 0|S|n\rangle (W_n \langle n|S|0\rangle \\ &\quad - \langle n|S|0\rangle W_0) + \frac{1}{2} \sum_n (\langle 0|S|n\rangle W_n - W_0 \langle 0|S|n\rangle) \langle n|S|0\rangle \end{aligned}$$

En utilisant l'équation 3.17

$$\begin{aligned} \langle 0|\tilde{H}_2|0\rangle &= i \sum_n \left(\langle 0|\hat{H}'|n\rangle \langle n|S|0\rangle - \langle 0|S|n\rangle \langle n|\hat{H}'|0\rangle \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_n \langle 0|S|n\rangle \left(i \langle n|\hat{H}'|0\rangle \right) + \frac{1}{2} \sum_n \left(-i \langle 0|\hat{H}'|n\rangle \right) \langle n|S|0\rangle \end{aligned} \quad (3.32)$$

L'équation 3.17 et $\langle 0|\hat{H}'|0\rangle = 0$ imposent $\langle 0|S|0\rangle = 0$, ainsi

$$\langle 0|\tilde{H}_2|0\rangle = \frac{i}{2} \sum_{n \neq 0} \left(\langle 0|\hat{H}'|n\rangle \langle n|S|0\rangle - \langle 0|S|n\rangle \langle n|\hat{H}'|0\rangle \right) \quad (3.33)$$

L'Hamiltonien effectif d'ordre 2 s'écrit donc :

$$\hat{H}_{eff} = \langle 0|\tilde{H}_0|0\rangle + \lambda \langle 0|\tilde{H}_1|0\rangle + \lambda^2 \langle 0|\tilde{H}_2|0\rangle$$

$$\hat{H}_{eff} = W_0 + \lambda \langle 0|\hat{H}'|0\rangle + \lambda^2 \frac{i}{2} \sum_{n \neq 0} \left(\langle 0|\hat{H}'|n\rangle \langle n|S|0\rangle - \langle 0|S|n\rangle \langle n|\hat{H}'|0\rangle \right) \quad (3.34)$$

3.4 Hamiltonien effectif d'une molécule en coordonnées cartésiennes

Appliquons à présent ce formalisme à l'Hamiltonien d'une molécule.

L'Hamiltonien moléculaire \hat{H} est la somme de l'Hamiltonien électronique \hat{H}_0 et de l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire \hat{H}' .

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad (3.35)$$

Comme énoncé précédemment l'opérateur d'énergie nucléaire dépend de l'inverse des masses nucléaires, il est donc très faible devant l'Hamiltonien électronique. \hat{H}' est pris comme une perturbation de \hat{H}_0 . La base de référence du calcul perturbatif est un produit d'une fonction d'onde nucléaire et de la n^{eme} fonctions d'ondes de l'Hamiltonien électronique avec ξ_n états propres de l'Hamiltonien électronique, $|n\rangle$ en notation de Dirac tel que

$$\hat{H}_0 \xi_n = W_n \xi_n \quad (3.36)$$

Les fonctions de base du calcul sont

$$\psi^n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{R}) \xi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.37)$$

L'Hamiltonien effectif d'ordre 2 associé à l'état fondamental électronique s'écrit :

$$\hat{H}_{eff} = W_0 + \langle 0 | \hat{H}' | 0 \rangle + \frac{i}{2} \sum_{n \neq 0} \left(\langle 0 | \hat{H}' | n \rangle \langle n | S | 0 \rangle - \langle 0 | S | n \rangle \langle n | \hat{H}' | 0 \rangle \right) \quad (3.38)$$

et de la même manière que Schwenke le fait dans son article[79].

$$\hat{H}' = \hat{T}_n = \sum_{i,\alpha} -\frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \frac{\partial^2}{\partial x_{i,\alpha}^2} = \sum_{i,\alpha} -\frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_{i,\alpha}^2} \right)^\dagger = \sum_{i,\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \left(\frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} \right)^\dagger \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} \quad (3.39)$$

L'indice \dagger spécifie que l'opérateur agit à gauche, $x_{i,\alpha}$ est l'une des trois coordonnées cartésiennes pour le noyau α .

Dans un premier temps calculons le terme d'ordre 1.

$$\begin{aligned} \langle 0 | \hat{H}' | 0 \rangle &= \sum_{i,\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \langle 0 | \left(\frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} \right)^\dagger \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} | 0 \rangle \\ &= \sum_{i,\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \left(\left(\frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} \right)^\dagger \langle 0 | + \langle 0 | \left(\frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} \right)^\dagger \right) \left(| 0 \rangle \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} + \left| \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} 0 \right\rangle \right) \end{aligned}$$

Remarquons que $\langle k | l \rangle = \delta_{kl}$, ainsi

$$\frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} \langle k | l \rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} k | l \right\rangle + \left\langle k | \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} l \right\rangle = 0$$

De plus ces intégrales sont à valeurs réelles donc

$$\left\langle l | \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} k \right\rangle = - \left\langle k | \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} l \right\rangle$$

Si $k = l$, cette intégral est égale à son opposé

$$\left\langle k | \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} k \right\rangle = - \left\langle k | \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} k \right\rangle = 0$$

Ainsi le terme d'ordre 1 de l'Hamiltonien effectif est

$$\langle 0 | \hat{H}' | 0 \rangle = \sum_{i,\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \left(\frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} \right)^\dagger \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} + \sum_{i,\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \left\langle 0 \left(\frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} \right)^\dagger \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} 0 \right\rangle \quad (3.40)$$

Nous retrouvons l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire

$$\hat{T}_n = \sum_{i,\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \left(\frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} \right)^\dagger \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} \quad (3.41)$$

Le terme d'énergie potentielle découlant du terme d'énergie cinétique nucléaire est nommé Correction Diagonale Born-Oppenheimer (DBOC). Il est fixe en énergie potentielle lors de la procédure de séparation des variables.

$$DBOC(R) = \sum_{i,\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \left\langle 0 \left(\frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} \right)^\dagger \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} 0 \right\rangle \quad (3.42)$$

Calculons à présent le terme d'ordre 2 de l'Hamiltonien effectif.

Pour cela

$$\begin{aligned} \langle n | \hat{H}' | o \rangle &= - \sum_{i,\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \langle n | \frac{\partial^2}{\partial x_{i,\alpha}^2} | o \rangle \\ &= - \sum_{i,\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \langle n | \left(\left| \frac{\partial^2}{\partial x_{i,\alpha}^2} o \right\rangle + 2 \left| \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} o \right\rangle \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} + | o \right) \frac{\partial^2}{\partial x_{i,\alpha}^2} \right) \\ &= - \sum_{i,\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \left(\left\langle n \frac{\partial^2}{\partial x_{i,\alpha}^2} o \right\rangle + 2 \left\langle n \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} o \right\rangle \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} \right) \\ \langle n | \hat{H}' | o \rangle &= - \sum_{i,\alpha} \left(a_{i,\alpha;n,0}^{(2)} + a_{i,\alpha;n,0}^{(1)} \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} \right) \end{aligned} \quad (3.43)$$

avec

$$a_{i,\alpha;n,0}^{(2)} = \frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \left\langle n \frac{\partial^2}{\partial x_{i,\alpha}^2} o \right\rangle \quad (3.44)$$

$$a_{i,\alpha;n,0}^{(1)} = \frac{\hbar^2}{m_\alpha} \left\langle n \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} o \right\rangle \quad (3.45)$$

Calculons les éléments $\langle n | S | 0 \rangle$ grâce aux formules

$$\langle n | S | 0 \rangle = \sum_i \langle n | S_i | 0 \rangle; \quad (3.46)$$

$$\langle n | S_i | 0 \rangle = -\frac{i}{2} [\Delta_{0n}^{-1}; \langle n | H'_i | 0 \rangle]_+; \quad (3.47)$$

$$\langle n | \hat{H}'_i | 0 \rangle = -\frac{1}{2} \left(\Delta_{0n}^{-1} [\langle n | \hat{H}'_{i-1} | 0 \rangle; W_0] + [\langle n | \hat{H}'_{i-1} | 0 \rangle; W_n] \Delta_{0n}^{-1} \right) \quad (3.48)$$

Pour cela commençons par le terme $\langle n | S_0 | 0 \rangle$

$$\begin{aligned} \langle n | S_0 | 0 \rangle &= -\frac{i}{2} [\Delta_{0n}^{-1}; \langle n | \hat{H}' | 0 \rangle]_+ \\ &= i \sum_{i,\alpha} \left(\Delta_{0n}^{-1} a_{i,\alpha;n,0}^{(2)} + \Delta_{0n}^{-1} a_{i,\alpha;n,0}^{(1)} \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} + \frac{1}{2} a_{i,\alpha;n,0}^{(1)} \frac{\partial \Delta_{0n}^{-1}}{\partial x_{i,\alpha}} \right) \\ &= i \sum_{i,\alpha} \left(\Delta_{0n}^{-1} a_{i,\alpha;n,0}^{(2)} + \Delta_{0n}^{-1} a_{i,\alpha;n,0}^{(1)} \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} - \frac{1}{2} \Delta_{0n}^{-2} a_{i,\alpha;n,0}^{(1)} \frac{\partial W_0 - W_n}{\partial x_{i,\alpha}} \right) \end{aligned} \quad (3.49)$$

puis

$$\begin{aligned}
 \langle n|\hat{H}'_1|0\rangle &= -\frac{1}{2} \left(\Delta_{0n}^{-1} [\langle n|\hat{H}'_1|0\rangle; W_0] + [\langle n|\hat{H}'_1|0\rangle; W_n] \Delta_{0n}^{-1} \right) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \left(\Delta_{0n}^{-1} a_{i,\alpha;n,0}^{(1)} \frac{\partial W_0}{\partial x_{i,\alpha}} + a_{i,\alpha;n,0}^{(1)} \frac{\partial W_n}{\partial x_{i,\alpha}} \Delta_{0n}^{-1} \right)
 \end{aligned} \tag{3.50}$$

enfin

$$\begin{aligned}
 \langle n|S_1|0\rangle &= -\frac{i}{2} [\Delta_{0n}^{-1}; \langle n|\hat{H}'_1|0\rangle]_+ \\
 &= -\frac{i}{2} \sum_{i,\alpha} \left(\Delta_{0n}^{-2} a_{i,\alpha;n,0}^{(1)} \frac{\partial W_0}{\partial x_{i,\alpha}} + a_{i,\alpha;n,0}^{(1)} \frac{\partial W_n}{\partial x_{i,\alpha}} \Delta_{0n}^{-2} \right) \\
 &= -\frac{i}{2} \sum_{i,\alpha} \Delta_{0n}^{-2} a_{i,\alpha;n,0}^{(1)} \frac{\partial W_0 + W_n}{\partial x_{i,\alpha}}
 \end{aligned} \tag{3.51}$$

on remarque que la série s'arrête à $\langle n|S_1|0\rangle$ et ne va pas au-delà puisque \hat{H}'_2 est nul. En effet le commutateur de deux fonctions est égale à 0.

Finalement

$$\langle n|S|0\rangle = \langle n|S_0|0\rangle + \langle n|S_1|0\rangle =$$

$$i \sum_{i,\alpha} \left(\Delta_{0n}^{-1} a_{i,\alpha;n,0}^{(2)} + \Delta_{0n}^{-1} a_{i,\alpha;n,0}^{(1)} \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} - \frac{1}{2} \Delta_{0n}^{-2} a_{i,\alpha;n,0}^{(1)} \frac{\partial W_0 - W_n}{\partial x_{i,\alpha}} - \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \Delta_{0n}^{-2} a_{i,\alpha;n,0}^{(1)} \frac{\partial W_0 + W_n}{\partial x_{i,\alpha}} \right)$$

$$\langle n|S|0\rangle = i \sum_{i,\alpha} \left(\Delta_{0n}^{-1} a_{i,\alpha;n,0}^{(2)} + \Delta_{0n}^{-1} a_{i,\alpha;n,0}^{(1)} \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} - \Delta_{0n}^{-2} a_{i,\alpha;n,0}^{(1)} \frac{\partial W_0}{\partial x_{i,\alpha}} \right) \tag{3.52}$$

on déduit de l'opérateur adjoint de $\langle n|\hat{H}'_1|0\rangle$ l'élément $\langle 0|\hat{H}'_1|n\rangle$

$$\langle 0|\hat{H}'_1|n\rangle = - \sum_{i,\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \left(\left\langle 0 \left(\frac{\partial^2}{\partial x_{i,\alpha}^2} \right)^\dagger n \right\rangle + 2 \left(\frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} \right)^\dagger \left\langle 0 \left(\frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} \right)^\dagger n \right\rangle \right) \tag{3.53}$$

Puisque ces intégrals sont à valeurs réelles, $\langle a|b\rangle = \langle b|a\rangle$.

Ainsi

$$\langle 0|\hat{H}'_1|n\rangle = - \sum_{i,\alpha} \left(a_{i,\alpha;n,0}^{(2)} + \left(\frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} \right)^\dagger a_{i,\alpha;n,0}^{(1)} \right) \tag{3.54}$$

En appliquant les relations suivantes pour construire $\langle 0|S|n\rangle$

$$\langle 0|S|n\rangle = \sum_i \langle 0|S_i|n\rangle; \tag{3.55}$$

$$\langle 0|S_i|n\rangle = \frac{i}{2} [\Delta_{0n}^{-1}; \langle 0|\hat{H}'_i|n\rangle]_+; \tag{3.56}$$

$$\langle 0|\hat{H}'_i|n\rangle = \frac{1}{2} \left(\Delta_{0n}^{-1} [\langle 0|\hat{H}'_{i-1}|n\rangle; W_n] + [\langle 0|\hat{H}'_{i-1}|n\rangle; W_0] \Delta_{0n}^{-1} \right) \tag{3.57}$$

on obtient

$$\langle 0|S|n\rangle = -i \sum_{i,\alpha} \left(a_{i,\alpha;n,0}^{(2)} \Delta_{0n}^{-1} + \left(\frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} \right)^\dagger a_{i,\alpha;n,0}^{(1)} \Delta_{0n}^{-1} - \frac{\partial W_0}{\partial x_{i,\alpha}} a_{i,\alpha;n,0}^{(1)} \Delta_{0n}^{-2} \right) \quad (3.58)$$

Nous avons tous les termes en notre possession pour calculer le correction d'ordre 2

$$\langle 0|\tilde{H}_2|0\rangle = \frac{i}{2} \sum_{n \neq 0} (\langle 0|\hat{H}'|n\rangle \langle n|S|0\rangle - \langle 0|S|n\rangle \langle n|\hat{H}'|0\rangle) \quad (3.59)$$

$$\langle 0|\tilde{H}_2|0\rangle = \sum_{i,\alpha} \sum_{j,\beta} \left(\frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} \right)^\dagger C_{i,\alpha;j,\beta}^{(2)} \frac{\partial}{\partial x_{j,\beta}} + \sum_{i,\alpha} \left[\left(\frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} \right)^\dagger C_{i,\alpha}^{(1)\dagger} + C_{i,\alpha}^{(1)} \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} \right] + C^{(0)} \quad (3.60)$$

avec

$$C_{i,\alpha;j,\beta}^{(2)} = \sum_{n \neq 0} a_{i,\alpha;n,0}^{(1)} \Delta_{0n}^{-1} a_{j,\beta;n,0}^{(1)} \quad (3.61)$$

Tout les termes calculés sont réels donc

$$C_{i,\alpha}^{(1)} = C_{i,\alpha}^{(1)\dagger} = \sum_{n \neq 0} a_{i,\alpha;n,0}^{(1)} \Delta_{0n}^{-1} \sum_{j,\beta} \left(a_{j,\beta;n,0}^{(2)} - \frac{1}{2} a_{j,\beta;n,0}^{(1)} \Delta_{0n}^{-1} \frac{\partial W_0}{\partial x_{j,\beta}} \right) \quad (3.62)$$

$$C^{(0)} = \sum_{n \neq 0} \left(\sum_{i,\alpha} a_{i,\alpha;n,0}^{(2)} \right) \Delta_{0n}^{-1} \left(\sum_{j,\beta} \left(a_{j,\beta;n,0}^{(2)} - a_{j,\beta;n,0}^{(1)} \Delta_{0n}^{-1} \frac{\partial W_0}{\partial x_{j,\beta}} \right) \right) \quad (3.63)$$

En définitive l'hamiltonien effectif s'écrit

$$\tilde{H} = \sum_{i,\alpha} \sum_{j,\beta} \left(\frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} \right)^\dagger M_{i,\alpha;j,\beta}^{(2)} \frac{\partial}{\partial x_{j,\beta}} + \sum_{i,\alpha} \left(\left(\frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} \right)^\dagger M_{i,\alpha}^{(1)\dagger} + M_{i,\alpha}^{(1)} \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} \right) + M^{(0)} \quad (3.64)$$

Avec

$$M_{i,\alpha;j,\beta}^{(2)} = \frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \delta_{i,j} \delta_{\alpha,\beta} + C_{i,\alpha;j,\beta}^{(2)} \quad (3.65)$$

$$M_{i,\alpha}^{(1)} = C_{i,\alpha}^{(1)} \quad (3.66)$$

$$M^{(0)} = W_0 + DBOC + C^{(0)} \quad (3.67)$$

Les noyaux de la molécule baignent dans le potentiel effectif $M^{(0)}$ et de nouveaux termes de couplages $M_{i,\alpha;j,\beta}^{(2)}$ apparaissent ainsi que des termes $M_{i,\alpha}^{(1)}$, tous deux fonctions des coordonnées nucléaires.

3.5 Hamiltonien effectif moléculaire pour un système de coordonnées quelconques.

Pour pouvoir exploiter cet Hamiltonien effectif, il est utile de l'exprimer pour un système de coordonnées approprié.

Pour cela écrivons celui-ci sous forme matricielle.

$$\hat{H}_{eff} = \partial_X^\dagger M^{(2)} \partial_X + \partial_X^\dagger M^{(1)\dagger} + M^{(1)} \partial_X + M^{(0)} \quad (3.68)$$

Avec les termes d'ordre 0 à 2 liés à la nouvelle métrique du problème, et en ordonnant les variables cartésiennes comme suit $(x_1, y_1, \dots, z_N) = (X_1, X_2, \dots, X_{3N})$.

$$\partial_X^\dagger = \left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial y_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial z_N} \right) = \left(\frac{\partial}{\partial X_1}, \frac{\partial}{\partial X_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial X_{3N}} \right) \quad (3.69)$$

Soit Q un système de coordonnées quelconques tel que

$$X_p = X_p(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N}) \quad (3.70)$$

En utilisant la matrice Jacobienne J^{-1} associée à cette transformation telle que

$$\partial_Q = J^{-1} \partial_X \quad (3.71)$$

ou

$$\partial_X = J \partial_Q \quad (3.72)$$

Nous pouvons alors réécrire l'Hamiltonien effectif comme

$$\hat{H}_{eff} = \partial_Q^\dagger J^\dagger M^{(2)} J \partial_Q + \partial_Q^\dagger J^\dagger M^{(1)\dagger} + M^{(1)} J \partial_Q + M^{(0)} \quad (3.73)$$

L'élément d'intégration devient

$$\prod_{i=1}^{3N} dX_i = \frac{\prod_{i=1}^{3N} dQ_i}{|\det(J)|} \quad (3.74)$$

Nous possédons à présent tout le bagage théorique nécessaire à la construction de l'Hamiltonien effectif de n'importe quelle molécule en coordonnées quelconques.

3.6 Hamiltonien effectif vibrationnel d'une molécule diatomique

Appliquons à présent la formule de l'Hamiltonien effectif obtenue précédemment au cas d'une molécule diatomique.

Etudions les symétries de l'Hamiltonien effectif afin de trouver un système de coordonnées plus approprié que le système de coordonnées cartésiennes pour l'étude du problème.

Dans le cadre de l'approximation adiabatique ou les fonctions d'onde électroniques se replacent instantanément sur les noyaux, l'Hamiltonien électronique ne dépend uniquement que des distances entre particules.

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_i \sum_{j<i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i \sum_j \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i \sum_{j<i} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (3.75)$$

Il est ainsi invariant par toute isométrie, et par conséquent invariant par les opérations de symétries de translation et rotation. De même l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire est invariant par translation et rotation. Nous pouvons donc affirmer que dans le cadre de l'approximation adiabatique,

l'Hamiltonien moléculaire $\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{H}_e$ et l'Hamiltonien effectif \hat{H}_{eff} obtenu suite à une transformation unitaire de \hat{H} sont invariants pour ces deux opérations de symétrie.

Le système de coordonnées sphériques apparait donc comme le plus approprié.

Appliquons la formule de l'Hamiltonien effectif en coordonnées quelconques au système de coordonnées sphériques Q lié aux coordonnées cartésiennes par

$$\begin{cases} x_1 = X_{cmn} - \frac{m_2}{m_1+m_2} R \sin(\theta) \sin(\phi) \\ y_1 = Y_{cmn} - \frac{m_2}{m_1+m_2} R \sin(\theta) \cos(\phi) \\ z_1 = Z_{cmn} - \frac{m_2}{m_1+m_2} R \cos(\theta) \\ x_2 = X_{cmn} + \frac{m_1}{m_1+m_2} R \sin(\theta) \sin(\phi) \\ y_2 = Y_{cmn} + \frac{m_1}{m_1+m_2} R \sin(\theta) \cos(\phi) \\ z_2 = Z_{cmn} + \frac{m_1}{m_1+m_2} R \cos(\theta) \end{cases} \quad (3.76)$$

avec m_1 et m_2 les masses des noyaux 1 et 2, $X_{cmn}, Y_{cmn}, Z_{cmn}$ les coordonnées du centre des masses nucléaires, R la distance internucléaire et θ, ϕ les angles du repère sphérique.

Nous obtenons la matrice Jacobienne J et $|\det(J)| = \frac{1}{\sin(\theta)R^2}$.

$$J = \begin{pmatrix} \frac{m_1}{m_1+m_2} & 0 & 0 & -\sin(\theta)\sin(\phi) & -\frac{\cos(\theta)\sin(\phi)}{R} & -\frac{\cos(\phi)}{R\sin(\theta)} \\ 0 & \frac{m_1}{m_1+m_2} & 0 & -\sin(\theta)\cos(\phi) & -\frac{\cos(\theta)\cos(\phi)}{R} & \frac{\sin(\phi)}{R\sin(\theta)} \\ 0 & 0 & \frac{m_1}{m_1+m_2} & -\cos(\theta) & \frac{\sin(\theta)}{R} & 0 \\ \frac{m_2}{m_1+m_2} & 0 & 0 & \sin(\theta)\sin(\phi) & \frac{\cos(\theta)\sin(\phi)}{R} & \frac{\cos(\phi)}{R\sin(\theta)} \\ 0 & \frac{m_2}{m_1+m_2} & 0 & \sin(\theta)\cos(\phi) & \frac{\cos(\theta)\cos(\phi)}{R} & -\frac{\sin(\phi)}{R\sin(\theta)} \\ 0 & 0 & \frac{m_2}{m_1+m_2} & \cos(\theta) & -\frac{\sin(\theta)}{R} & 0 \end{pmatrix} \quad (3.77)$$

Dans le cas de l'Hamiltonien effectif vibrationnel, seules les fonctions d'onde indépendantes des coordonnées de translation et de rotation sont recherchées. Ainsi seul sont pris en compte les termes $\frac{\partial}{\partial R}$ introduit dans l'Hamiltonien effectif par les éléments de la matrice Jacobienne $J_{i,4}$.

Nous obtenons l'Hamiltonien effectif vibrationnel

$$\hat{H}_{eff,vib} = \frac{\partial}{\partial R} \dagger \sum_{i,j} J_{4,i}^\dagger M_{i,j}^{(2)} J_{j,4} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\partial}{\partial R} \dagger \sum_i J_{4,i}^\dagger M_i^{(1)\dagger} + \sum_i M_i^{(1)} J_{i,4} \frac{\partial}{\partial R} + M^{(0)} \quad (3.78)$$

De plus l'invariance par rotation de l'Hamiltonien effectif nous permet d'orienter le problème. Nous choisissons de l'orienter selon l'axe Z tel que $\theta=0$ et $\phi=0$ et définissons la masse réduite de deux noyaux tel que $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$.

Ainsi

$$\begin{aligned} \sum_{i,j} J_{4,i}^\dagger M_{i,j}^{(2)} J_{j,4} &= \frac{\hbar^2}{2\mu} + C_{z,2;z,2}^{(2)} - C_{z,1;z,2}^{(2)} - C_{z,2;z,1}^{(2)} + C_{z,1;z,1}^{(2)} \\ \sum_i M_i^{(1)} J_{i,4} &= C_{z,2}^{(1)} - C_{z,1}^{(1)} \end{aligned}$$

En utilisant la définition de $a_{i,\alpha;n,0}^{(1)}$ et

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial R} &= \frac{\partial z_2}{\partial R} \frac{\partial}{\partial z_2} + \frac{\partial z_1}{\partial R} \frac{\partial}{\partial z_1} \\ &= \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial z_2} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial z_1}\end{aligned}\quad (3.79)$$

alors

$$\begin{aligned}\beta &= \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(C_{z,2;z,2}^{(2)} - C_{z,1;z,2}^{(2)} - C_{z,2;z,1}^{(2)} + C_{z,1;z,1}^{(2)} \right) \\ &= \sum_{n \neq 0} \frac{a_{z,2;n,0}^{(1)} a_{z,2;n,0}^{(1)} + a_{z,1;n,0}^{(1)} a_{z,2;n,0}^{(1)} + a_{z,1;n,0}^{(1)} a_{z,2;n,0}^{(1)} + a_{z,1;n,0}^{(1)} a_{z,1;n,0}^{(1)}}{\Delta_{0n}}\end{aligned}$$

Après simplification

$$\beta = \frac{2\hbar^2}{\mu} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle n \frac{\partial}{\partial R} o \rangle^2}{\Delta_{0n}} \quad (3.80)$$

En nommant $\gamma(R)$ la fonction associée aux termes d'ordre 1 de l'Hamiltonien

$$\hat{H}_{eff,vib} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial}{\partial R}^\dagger (1 + \beta(R)) \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\partial}{\partial R}^\dagger \gamma(R) + \gamma(R) \frac{\partial}{\partial R} \right) + M^{(0)}(R) \quad (3.81)$$

en intégrant par partie et en prenant comme fonction d'onde nucléaire $\psi = \frac{\phi}{R}$, nous retrouvons la forme de l'Hamiltonien effectif vibrationnel de Bunker et Moss[75].

$$\hat{H}_{eff}^{vib} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial}{\partial R} (1 + \beta(R)) \frac{\partial}{\partial R} + \tilde{V}(R) \quad (3.82)$$

$$\tilde{V}(R) = M^{(0)}(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{R^2} \frac{\partial \beta(R)}{\partial R} - \frac{\partial \gamma(R)}{\partial R} - \frac{2\gamma(R)}{R} \right) \quad (3.83)$$

3.7 Hamiltonien effectif vibrationnel d'ordre 1 : approximation adiabatique

Pour débiter l'application à la molécule LiH, traitons l'Hamiltonien effectif vibrationnel du premier ordre.

$$\hat{H}_{eff}^{vib} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{BO}(R) + DBOC(R) \quad (3.84)$$

Dans tout ce chapitre, nous utilisons la courbe d'énergie potentielle déterminée dans le chapitre précédent. Cette courbe est notée V_{BO} et correspond à la courbe d'énergie potentielle MR-CISD extrapolée à la CBS, à laquelle sont ajoutées la correction Pople et la correction Mass-Velocity-Darwin. Dans le cadre de l'Hamiltonien effectif vibrationnel d'ordre 1, V_{BO} est augmentée de la Correction Diagonale Born-Oppenheimer(DBOC).

Cette approximation aussi appelée approximation adiabatique à été étudiée expérimentalement par Chan et *al.*[84] dans le but d'introduire les effets isotopiques de l'atome H, ce que le potentiel Born-Oppenheimer ne fait pas.

Afin de modéliser les spectres de ${}^7\text{LiH}$, ${}^7\text{LiD}$, ${}^6\text{LiH}$ et ${}^6\text{LiD}$ pour les niveaux les plus excités Coxon et Dickinson [58] déterminent les courbes DBOC à l'aide des données expérimentales.

D'un point de vue ab-initio, Jensen et Yarkony [47] en 1988 calculent la courbe DBOC en méthode MR-CI. En 1992, Gadéa et coauteurs[48] ajoutent cette correction dans leurs études sur LiH[49].

Pour ce travail, les fonctions DBOC ont été calculées analytiquement selon la procédure décrite dans l'article[85] à l'aide du programme MRCC de Kállay[67] et du logiciel CFOUR[68]. Les fonctions d'onde MR-CISD/cc-pwCVTZ avec les CAS $8\sigma 3\pi 1\delta$, $5\sigma 2\pi$, $4\sigma 1\pi$ et MR-CISD/cc-pwCVQZ avec les CAS $4\sigma 1\pi$ ont été testées.

$$DBOC(R) = \sum_{i,\alpha} -\frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \left\langle \xi_0 \left| \frac{\partial^2}{\partial x_{i,\alpha}^2} \right| \xi_0 \right\rangle \quad (3.85)$$

La figure 3.1 présente les termes DBOC et leurs contributions dans les effets isotopiques.

Le calcul des courbes DBOC est très couteux en temps. Cette contrainte sur le coût de temps de calcul impose un choix entre un meilleur CAS($8\sigma 3\pi 1\delta$) au détriment de la base(cc-pwCVTZ) ou un CAS plus petit $4\sigma 1\pi$ permettant d'accéder à la base cc-pwCVQZ. L'étude proposée dans le tableau 3.1 montre des meilleurs résultats en utilisant la méthode MR-CISD/cc-pwCVTZ avec le CAS $8\sigma 3\pi 1\delta$. Dans la suite du travail, nous opterons pour ce choix.

Les niveaux d'énergie vibrationnelle sont calculés pour les isotopologues ${}^7\text{LiH}$, ${}^7\text{LiD}$, ${}^6\text{LiH}$ et ${}^6\text{LiD}$ (tableau 3.2 et figure 3.2).

Le tableau 3.3 et la figure 3.3 permettent d'apprécier la progression de la qualité de la précision des niveaux d'énergie vibrationnelle avant et après ajout de la courbe DBOC/cc-pwCVQZ à la courbe d'énergie potentielle extrapolée V_{BO} .

En conclusion, la prise en compte de la courbe DBOC permet non seulement de franchir la limite de l'approximation de Born-Oppenheimer en apportant une correction sur les niveaux allant jusqu'à 8 cm^{-1} , mais aussi d'affiner la modélisation de niveaux vibrationnels en tenant compte des effets isotopiques dans la courbe de potentiel.

3.8 Hamiltonien effectif vibrationnel d'ordre 2

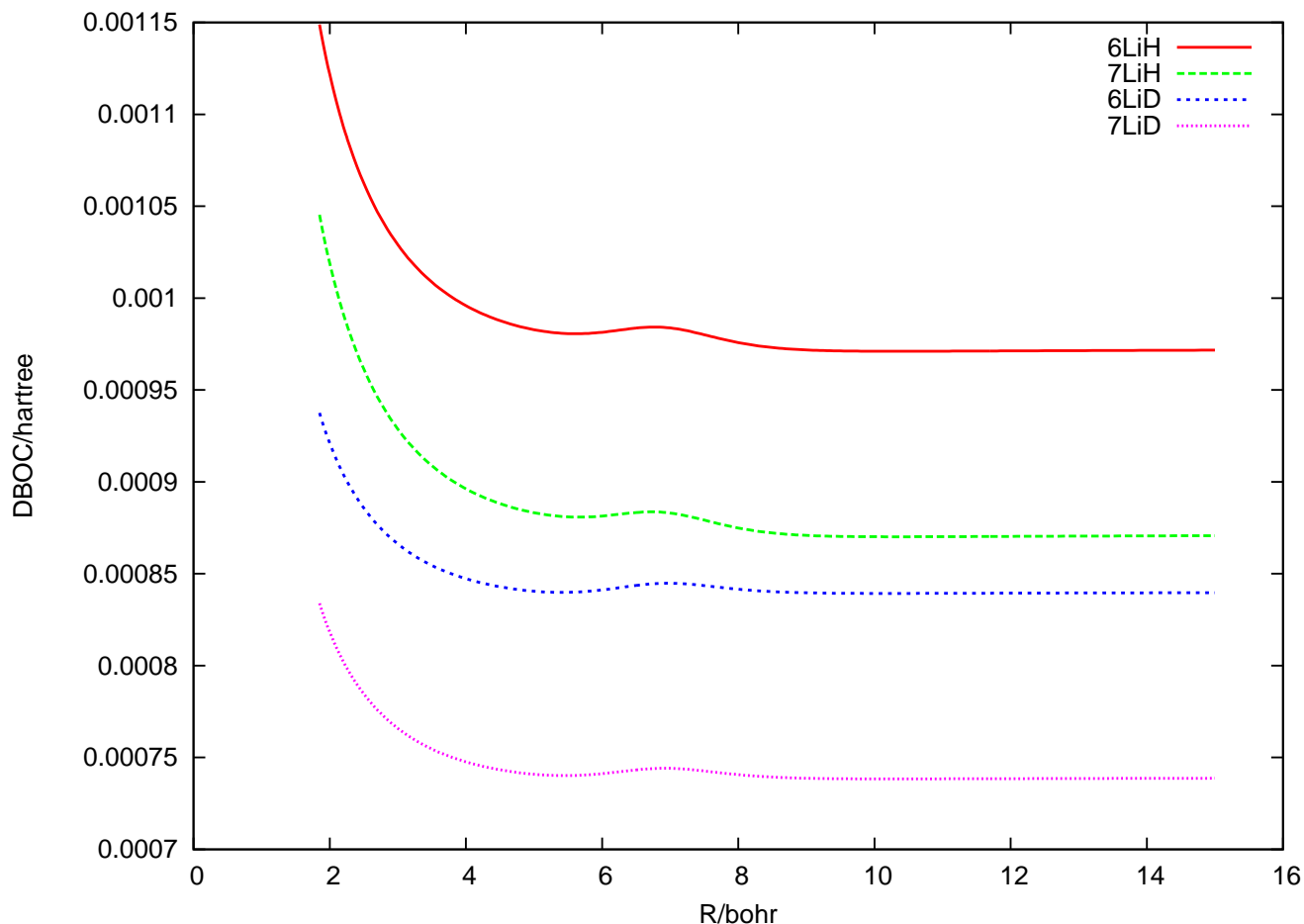
L'Hamiltonien effectif d'ordre 1 permet d'obtenir des niveaux vibrationnels avec une erreur ne dépassant pas les 3 cm^{-1} . Pour aller au-delà de l'approximation adiabatique, Gadéa et coauteurs ont considéré des corrections non-adiabatiques[50] pour LiH en 2006 et Schwenke pour les molécules H_2^+ , HD^+ , H_2 et H_2O [43, 79].

Appliquons à présent l'Hamiltonien effectif d'ordre 2, pour cela nous proposons de construire puis résoudre l'Hamiltonien utilisé dans le travail de Bunker et Moss[75]

$$\hat{H}_{eff,vib} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial}{\partial R} (1 + \beta(R)) \frac{\partial}{\partial R} + \tilde{V}(R) \quad (3.86)$$

Les termes d'ordre 2 de l'Hamiltonien effectif traduisant les effets de couplage entre les états électroniques sont composés des termes de couplage non-adiabatique d'ordre 1 et 2 entre les états électroniques n

FIGURE 3.1 – Corrections Diagonales Born-Oppenheimer pour les isotopologues ${}^7\text{LiH}$, ${}^7\text{LiD}$, ${}^6\text{LiH}$ et ${}^6\text{LiD}$ calculées en utilisant la méthode MR-CISD/cc-pwCVTZ avec le CAS $8\sigma 3\pi 1\delta$.



Commentaire :

Comme le présente cette figure et en accord avec l'équation 3.85, les termes DBOC dépendent de la masse des noyaux. Les termes DBOC sont les premiers termes d'énergie potentielle à introduire des effets isotopiques.

Il est intéressant de comparer les termes DBOC pour les isotopologues ${}^7\text{LiH}$ et ${}^6\text{LiD}$, qui malgré des énergies comparables vont influencer V_{BO} différemment. On remarque en effet une bosse située à 7 Bohr beaucoup plus prononcée pour ${}^7\text{LiH}$ que pour ${}^6\text{LiD}$. Finalement, en vue de ce commentaire et de l'équation 3.85 possédant des termes inversement proportionnels aux masses nucléaires, nous pouvons conclure que ce sont les corrections DBOC associées aux isotopologues les plus légers qui modifieront le plus les niveaux d'énergie vibrationnelle par rapport aux résultats obtenus avec la courbe V_{BO} seule.

TABLE 3.1 – Contribution aux niveaux d'énergie vibrationnelle de ${}^7\text{LiH}$ de la courbe DBOC calculée en utilisant la méthode MR-CISD/cc-pwCVTZ pour les CAS $4\sigma 1\pi$, $5\sigma 2\pi$ et $8\sigma 3\pi 1\delta$ et en MR-CISD/cc-pwCVQZ pour le CAS $4\sigma 1\pi$.

ν	$4\sigma 1\pi^a$	$5\sigma 2\pi^a$	$8\sigma 3\pi 1\delta^a$	$4\sigma 1\pi^b$	emp. ^c
1	-0.47	-0.47	-0.47	-0.46	-0.44
2	-0.92	-0.92	-0.92	-0.91	-0.92
3	-1.36	-1.36	-1.36	-1.35	-1.39
4	-1.79	-1.78	-1.78	-1.77	-1.81
5	-2.20	-2.19	-2.19	-2.18	-2.20
6	-2.60	-2.59	-2.58	-2.58	-2.58
7	-2.98	-2.97	-2.95	-2.96	-2.96
8	-3.35	-3.34	-3.31	-3.33	-3.33
9	-3.70	-3.69	-3.64	-3.69	-3.68
10	-4.03	-4.02	-3.95	-4.03	-4.00
11	-4.33	-4.32	-4.23	-4.35	-4.30
12	-4.61	-4.61	-4.48	-4.65	-4.60
13	-4.87	-4.86	-4.71	-4.93	-4.89
14	-5.10	-5.10	-4.93	-5.19	-5.00
15	-5.33	-5.34	-5.14	-5.44	-4.87
16	-5.59	-5.61	-5.39	-5.70	-5.02
17	-5.93	-5.96	-5.71	-6.01	-5.38
18	-6.41	-6.44	-6.16	-6.46	-5.35
19	-7.08	-7.10	-6.79	-7.12	-6.94
20	-7.97	-8.00	-7.64	-8.04	-7.50
D_e	-12.29	-12.25	-12.03	-12.56	-12.00

^a Calculé avec la base cc-pwCVTZ.

^b Calculé avec la base cc-pwCVQZ.

^c Courbe DBOC issue du travail de Coxon et Dickinson[58].

Commentaire :

En comparant les contributions empiriques à nos valeurs, nous remarquons de meilleurs résultats en utilisant la méthode MR-CISD/cc-pwCVTZ avec le CAS $8\sigma 3\pi 1\delta$.

Pour expliquer cela, il faut savoir que d'après le principe variationnel, minimiser la fonctionnelle de Ritz mènera quoi qu'il arrive à une meilleure solution pour les énergies sans pour autant s'intéresser au comportement de la fonction d'onde. En revanche, le calcul du terme DBOC ne répond pas au principe variationnel et dépend uniquement du comportement physique de la fonction d'onde. C'est pourquoi des meilleurs résultats sont obtenus avec un meilleur CAS prenant en compte les corrélations électroniques donnant un meilleur comportement physique à la fonction d'onde ; notamment pour les points de rebroussement ou cusp typique des fonctions d'onde électroniques lorsque deux électrons sont voisins.

TABLE 3.2 – Niveaux d'énergie vibrationnelle calculés à partir de la courbe d'énergie potentielle V_{BO} et des termes DBOC MR-CISD/cc-pwCVTZ en CAS $8\sigma 3\pi 1\delta$ pour les isotopologues ${}^7\text{LiH}$, ${}^7\text{LiD}$, ${}^6\text{LiH}$ et ${}^6\text{LiD}$.

ν	${}^7\text{LiH}$	calc.-emp.	${}^7\text{LiD}$	calc.-emp.	${}^6\text{LiH}$	calc.-emp.	${}^6\text{LiD}$	calc.-emp.
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	1360.63	0.93	1029.64	0.58	1374.29	0.93	1048.09	0.59
2	2676.21	1.65	2033.71	1.05	2702.62	1.67	2069.66	1.06
3	3947.67	2.20	3012.62	1.43	3985.94	2.24	3065.16	1.43
4	5175.86	2.59	3966.75	1.71	5225.12	2.65	4034.98	1.69
5	6361.56	2.84	4896.48	1.92	6420.96	2.92	4979.52	1.89
6	7505.42	2.95	5802.12	2.04	7574.13	3.07	5899.12	2.00
7	8608.00	2.97	6683.99	2.11	8685.18	3.11	6794.09	2.04
8	9669.69	2.90	7542.35	2.10	9754.50	3.05	7664.72	2.01
9	10690.70	2.74	8377.44	2.05	10782.31	2.91	8511.24	1.93
10	11671.05	2.53	9189.43	1.95	11768.59	2.72	9333.84	1.81
11	12610.48	2.30	9978.46	1.80	12713.03	2.49	10132.65	1.64
12	13508.35	2.06	10744.60	1.61	13614.96	2.28	10907.73	1.43
13	14363.60	1.85	11487.86	1.39	14473.20	2.11	11659.08	1.21
14	15174.58	1.72	12208.17	1.17	15285.94	2.02	12386.57	0.96
15	15938.86	1.67	12905.33	0.92	16050.55	2.02	13089.99	0.70
16	16653.01	1.69	13579.05	0.69	16763.29	2.07	13768.98	0.45
17	17312.30	1.74	14228.88	0.47	17419.02	2.13	14423.03	0.25
18	17910.28	1.76	14854.18	0.29	18010.76	2.19	15051.38	0.08
19	18438.35	1.87	15454.12	0.16	18529.13	2.38	15653.06	-0.04
20	18885.25	2.50	16027.57	0.09	18961.95	3.26	16226.78	-0.10

Commentaire :

Les niveaux d'énergie vibrationnelle calculés dans le cadre de l'approximation adiabatique possède une erreur avec le niveaux d'énergie déterminés empiriquement se situant vers 2 cm^{-1} .

FIGURE 3.2 – Différence d'énergie des niveaux d'énergie vibrationnelle empiriques et des niveaux d'énergie vibrationnelle calculés à partir de la courbe d'énergie potentielle V_{BO} et des termes DBOC MR-CISD/cc-pwCVTZ en CAS $8\sigma 3\pi 1\delta$ pour les isotopologues ${}^7\text{LiH}$, ${}^7\text{LiD}$, ${}^6\text{LiH}$ et ${}^6\text{LiD}$.

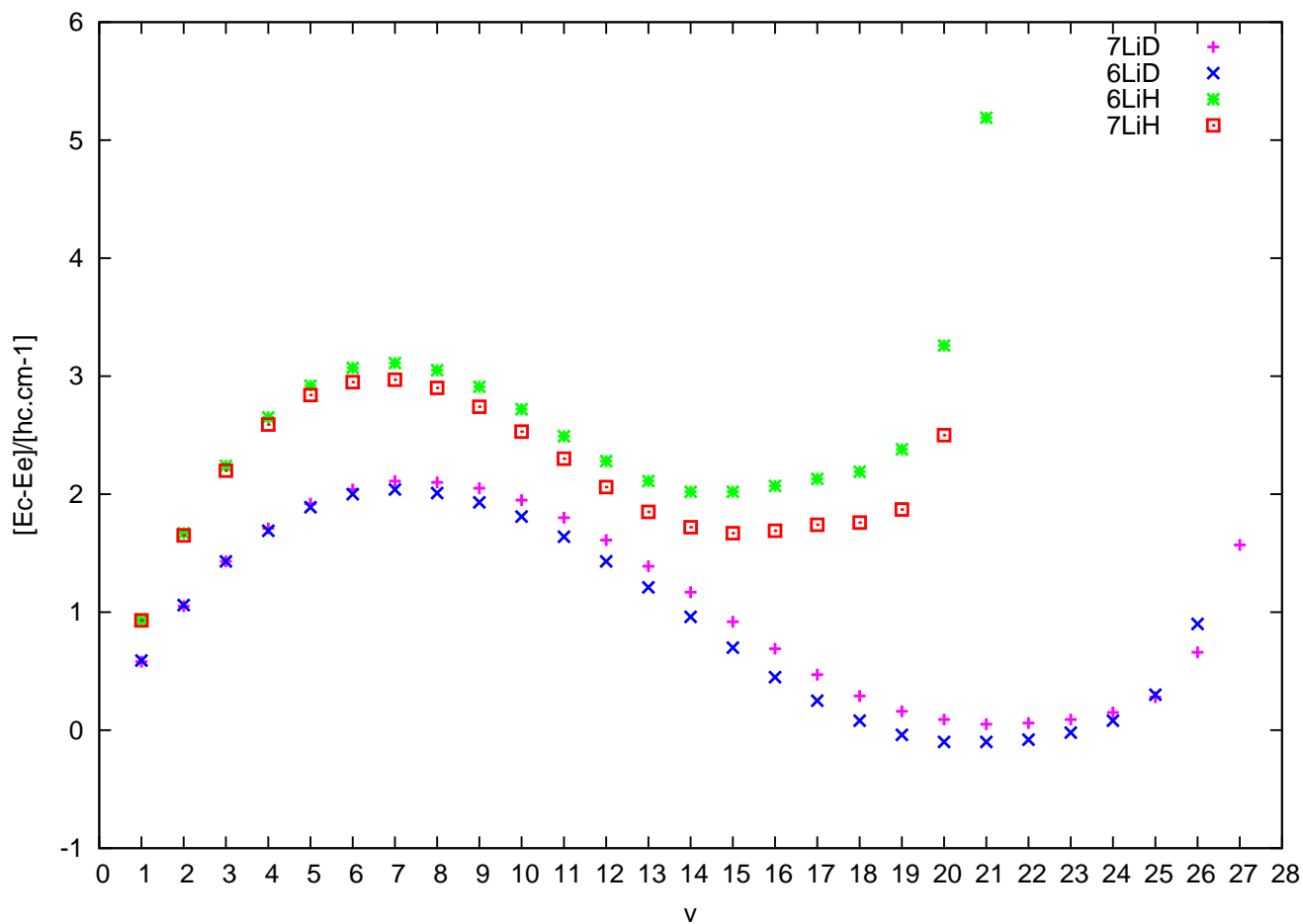


TABLE 3.3 – Niveaux d'énergie vibrationnelle calculés à partir de la courbe d'énergie potentielle V_{BO} puis ajouté aux termes DBOC MR-CISD/cc-pwCVTZ en CAS $8\sigma 3\pi 1\delta$ pour l'isotopologue ${}^7\text{LiH}$.

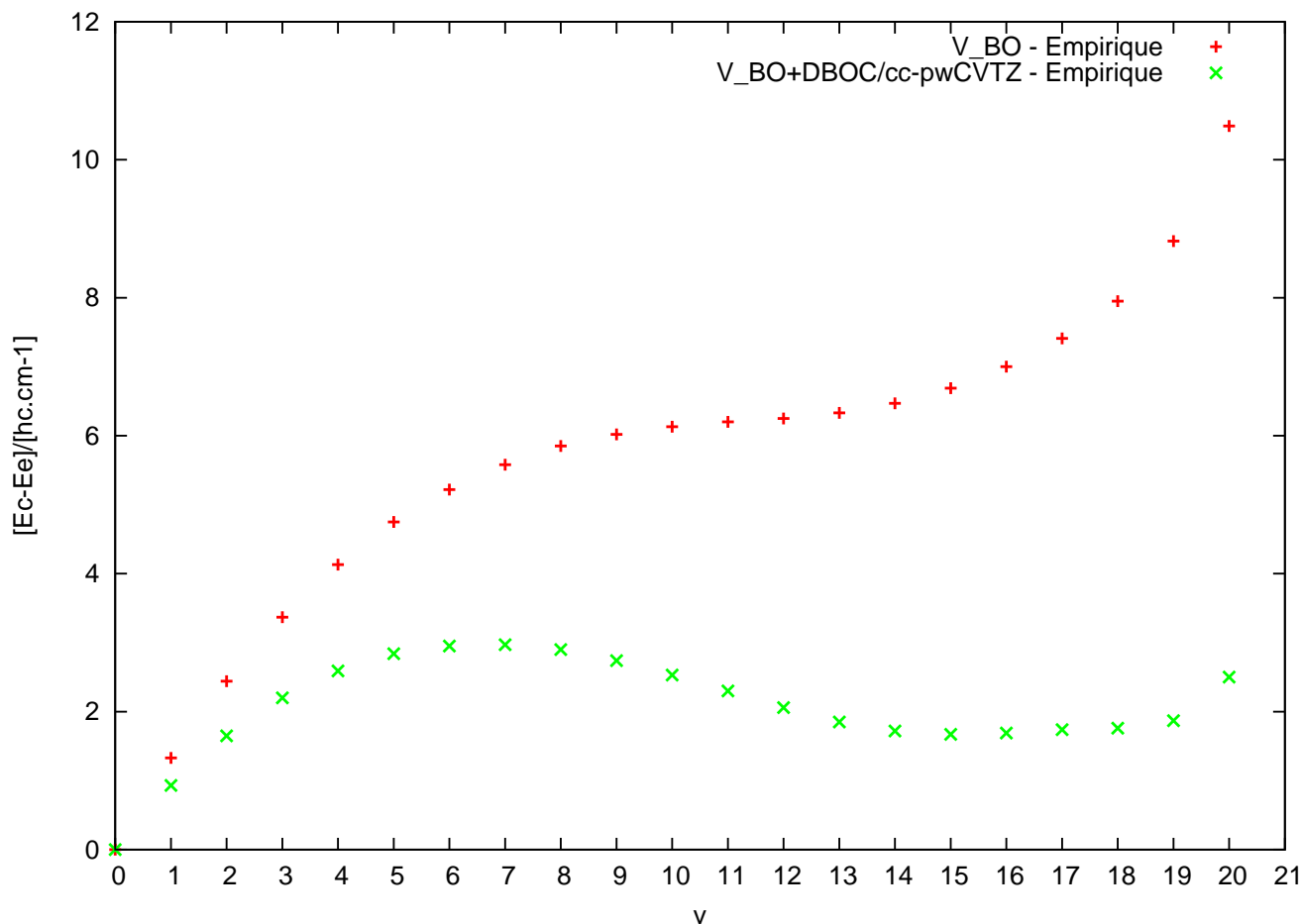
ν	emp.	V_{BO}	$V_{BO}+\text{DBOC}$
0	0.00	0.00	0.00
1	1359.70	1361.03	1360.63
2	2674.56	2677.00	2676.21
3	3945.47	3948.84	3947.67
4	5173.27	5177.40	5175.86
5	6358.72	6363.47	6361.56
6	7502.47	7507.69	7505.42
7	8605.03	8610.61	8608.00
8	9666.79	9672.64	9669.69
9	10687.96	10693.98	10690.70
10	11668.52	11674.65	11671.05
11	12608.18	12614.38	12610.48
12	13506.29	13512.54	13508.35
13	14361.75	14368.08	14363.60
14	15172.86	15179.33	15174.58
15	15937.19	15943.88	15938.86
16	16651.32	16658.32	16653.01
17	17310.56	17317.97	17312.30
18	17908.52	17916.47	17910.28
19	18436.48	18445.30	18438.35
20	18882.75	18893.24	18885.25

Commentaire :

Tout les niveaux d'énergie vibrationnelle sont améliorés, plus particulièrement les niveaux d'énergie vibrationnelle proches de la dissociation avec des corrections sur les niveaux allant jusqu'à 8 cm^{-1} par rapport aux niveaux d'énergie vibrationnelle calculés à partir de la courbe d'énergie potentielle V_{BO} .

Une explication est donnée dans les remarques de la figure suivante.

FIGURE 3.3 – Différence d'énergie des niveaux d'énergie vibrationnelle empiriques et des niveaux d'énergie vibrationnelle calculés à partir de la courbe d'énergie potentielle V_{BO} puis ajouté des termes DBOC MR-CISD/cc-pwCVTZ en CAS $8\sigma 3\pi 1\delta$ pour l'isotopologue ${}^7\text{LiH}$.



Commentaire :

Pour comprendre la correction sur les niveaux les plus excités, il faut revenir à l'idée de délocalisation des fonctions d'onde vibrationnelle dépendant fortement du comportement local de la courbe d'énergie potentielle. Les niveaux d'énergie vibrationnelle 18-20 peuvent être associés à la zone $R=7$ Bohr de la courbe d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental à la figure 2.9. En observant maintenant la figure 3.1, nous observons ce sursaut du potentiel exactement à $R=7$ Bohr, le comportement local de la courbe d'énergie potentielle après l'ajout de la correction DBOC est bouleversé et avec lui les niveaux d'énergie vibrationnelle associés à cette zone.

et 0 et pour une variable nucléaire $x_{i,\alpha}$.

$$\left\langle n \frac{\partial^2}{\partial x_{i,\alpha}^2} o \right\rangle \quad (3.87)$$

$$\left\langle n \frac{\partial}{\partial x_{i,\alpha}} o \right\rangle \quad (3.88)$$

Ce travail de modélisation hors approximation Born-Oppenheimer dépend fortement des avancées des techniques de chimie quantique et pour la première fois dans cette étude, un terme ne peut être calculé. En effet aucun logiciel de chimie quantique propose un outil pour calculer le couplage non-adiabatique d'ordre 2, pour la simple raison que les théories ne sont pas encore aux points.

Il est toutefois théoriquement possible d'accéder aux termes d'ordre 2 en utilisant les termes d'ordre 1 par la formule

$$\frac{\partial}{\partial x} \left\langle n \frac{\partial}{\partial x} o \right\rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial x} n \left| \frac{\partial}{\partial x} o \right. \right\rangle + \left\langle n \frac{\partial^2}{\partial x^2} o \right\rangle \quad (3.89)$$

En utilisant la relation de fermeture

$$\left\langle n \frac{\partial^2}{\partial x^2} o \right\rangle = \frac{\partial}{\partial x} \left\langle n \frac{\partial}{\partial x} o \right\rangle - \sum_k \left\langle k \frac{\partial}{\partial x} n \right\rangle \left\langle k \frac{\partial}{\partial x} o \right\rangle \quad (3.90)$$

Mais une étude de convergence de la somme sur k montre que cette formule est difficilement applicable.

Des considérations sur les overlaps des fonctions d'onde ne sont pas suffisantes pour affirmer que ces termes sont négligeables. Il faut développer des méthodes de chimie quantique calculant les termes de couplage non-adiabatique d'ordre 2 dans l'Hamiltonien effectif.

L'Hamiltonien effectif d'ordre 2 prenant en compte uniquement les terme de couplage non-adiabatique d'ordre 1 s'écrit alors

$$\hat{H}_{eff}^{vib} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial}{\partial R} (1 + \beta(R)) \frac{\partial}{\partial R} + \tilde{V}(R) \quad (3.91)$$

avec

$$\beta = \frac{2\hbar^2}{\mu} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle n \frac{\partial}{\partial R} o \rangle^2}{\Delta_{0n}} \quad (3.92)$$

$$\tilde{V}(R) = V_{BO}(R) + DBOC(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial \beta(R)}{\partial R} \quad (3.93)$$

Nous rappelons pour les personnes susceptibles de reprendre ce travail que cet Hamiltonien reste incomplet en attendant la mise au point des techniques de chimie quantique permettant le calcul des termes de couplage non-adiabatique d'ordre 2.

Une autre approche est d'utiliser la technique des différences divisées pour calculer ces termes manquants. C'est ce que Schwenke a fait pour les molécules H_2^+ , HD^+ , H_2 et H_2O [43, 79] au prix de la réécriture d'une sous-routine de MOLPRO.

Dans le cas ou ces termes deviendraient facilement calculables, il est possible en consultant les sections

s'y rapportant de construire l'Hamiltonien effectif d'ordre 2 pour toutes molécules et tout système de coordonnées. Ce travail constitue la suite logique de l'étude présentée ici.

Revenons à la construction de l'Hamiltonien effectif. Les couplages non-adiabatiques(NADc) d'ordre 1 sont calculés à l'aide du logiciel COLUMBUS[37] utilisant les techniques de gradient analytique[86]. Les fonctions d'onde MR-CISD/cc-pwCV5Z avec le CAS $8\sigma 3\pi 1\delta$ sont utilisées.

La figure 3.4 montre un exemple de couplages non-adiabatiques obtenus.

A partir de ces deux couplages il est possible de construire le couplage non-adiabatique pour la variable R(figure 3.5), en utilisant

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial R} &= \frac{\partial z_2}{\partial R} \frac{\partial}{\partial z_2} + \frac{\partial z_1}{\partial R} \frac{\partial}{\partial z_1} \\ &= \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial z_2} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial z_1} \\ \left\langle i \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| j \right\rangle &= \frac{m_1}{m_1 + m_2} \left\langle i \left| \frac{\partial}{\partial z_2} \right| j \right\rangle - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \left\langle i \left| \frac{\partial}{\partial z_1} \right| j \right\rangle \end{aligned} \quad (3.94)$$

Cette formule met en évidence la dépendance isotopique des couplages non-adiabatiques pour la variable R. Ce comportement est présenté dans la figure 3.6).

Pour la suite de la construction de la fonction β , les différences Δ_{0n} des courbes potentielles sont aussi nécessaires. Les courbes d'énergie potentielle des 8 premiers états électroniques ont été calculées avec la méthode MR-CISD/cc-pwCV5Z en CAS $8\sigma 3\pi 1\delta$ (figure 3.7).

Nous possédons à présent tous les termes utiles à la construction de la fonction $\beta(R)$. Celle-ci est toutefois une somme infinie, il est nécessaire de tronquer cette série, pour cela une étude de convergence est présentée dans la figure 3.8.

$$\beta^N(R) = \frac{2\hbar^2}{\mu} \sum_{n \neq 0}^N \frac{\langle n \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| 0 \rangle^2}{\Delta_{0n}} \quad (3.95)$$

Les courbes β sont présentées pour les isotopologues ${}^7\text{LiH}$, ${}^7\text{LiD}$, ${}^6\text{LiH}$ et ${}^6\text{LiD}$ dans la figure 3.9. La fonction $\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial \beta(R)}{\partial R}$ possède une contribution très négligeable par rapport à la contribution de la fonction DBOC ou même de la fonction β . Elle sera exclue des calculs mais est tout de même présentée dans la figure 3.10.

En conclusion de cette section, nous pouvons dire que la prise en compte des effets non-adiabatiques dans l'Hamiltonien d'ordre 2 permet de se rapprocher un peu plus de la précision spectroscopiques, mais au prix d'un gros effort théorique et de calcul. Une partie de l'erreur résiduelle pourrait s'expliquer par les termes de couplages non-adiabatiques d'ordre 2 manquant dans l'Hamiltonien effectif.

FIGURE 3.4 – Couplages non-adiabatiques d'ordre 1 entre l'état fondamental électronique et le premier état électronique excité pour un déplacement des noyaux Li et H selon la direction z , calculés en utilisant la méthode MR-CISR/cc-pwCV5Z en CAS $8\sigma 3\pi 1\delta$.

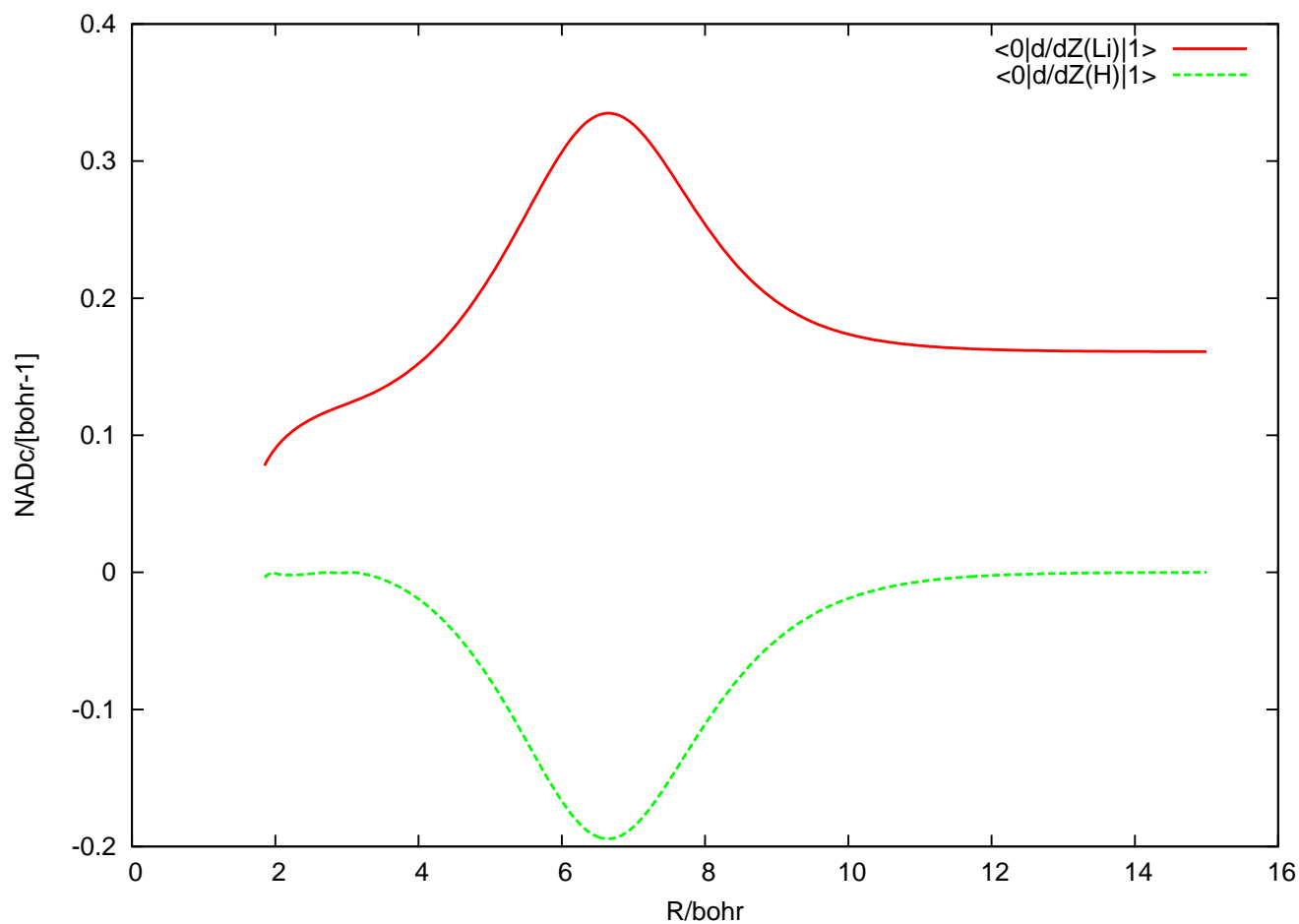
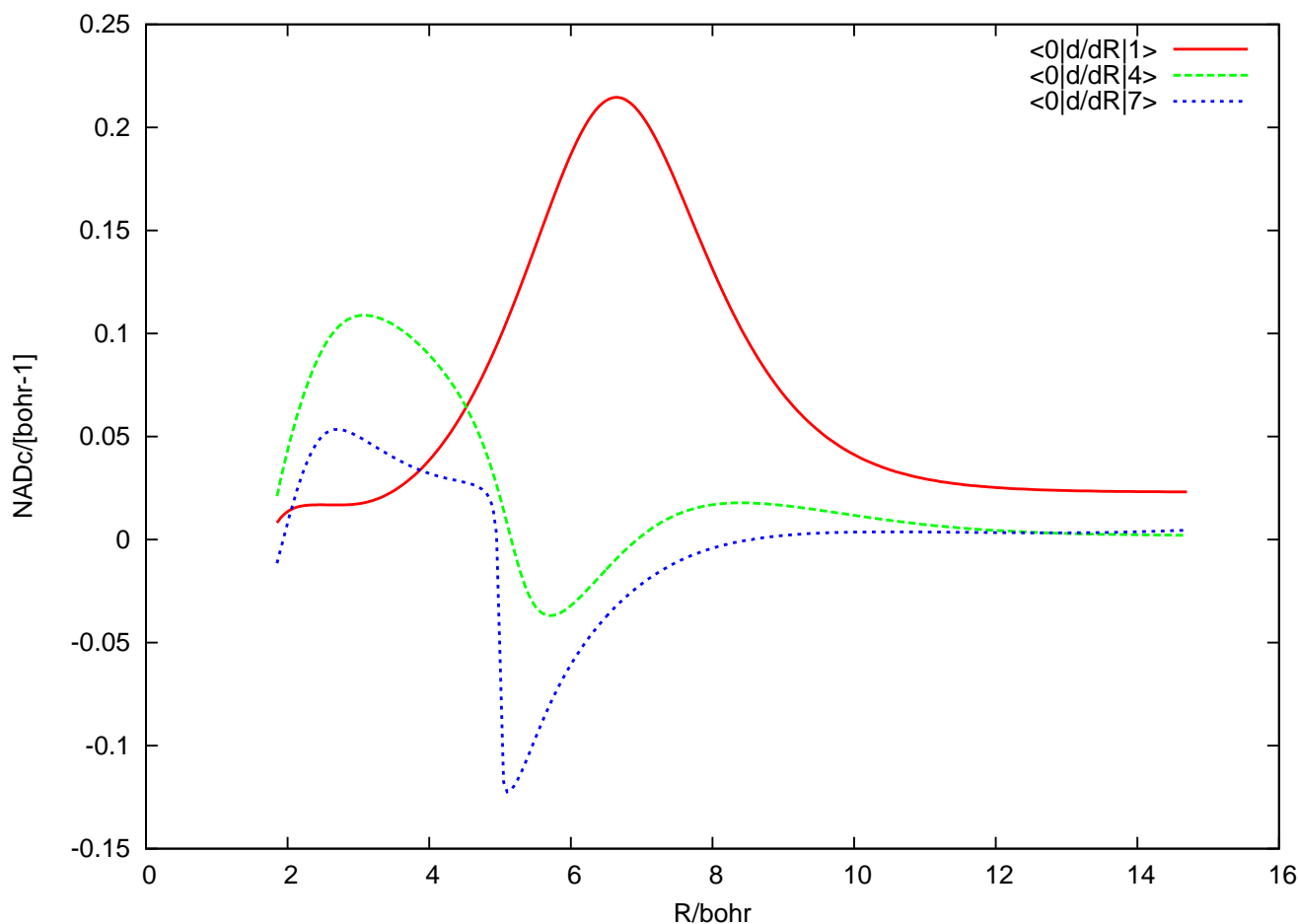


FIGURE 3.5 – Couplages non-adiabatiques d'ordre 1 entre l'état fondamental électronique et le 1^{er}, 4^{eme} et 7^{eme} états électroniques excités pour la variable R, calculés en utilisant la méthode MR-CISR/cc-pwCV5Z en CAS 8 σ 3 π 1 δ .

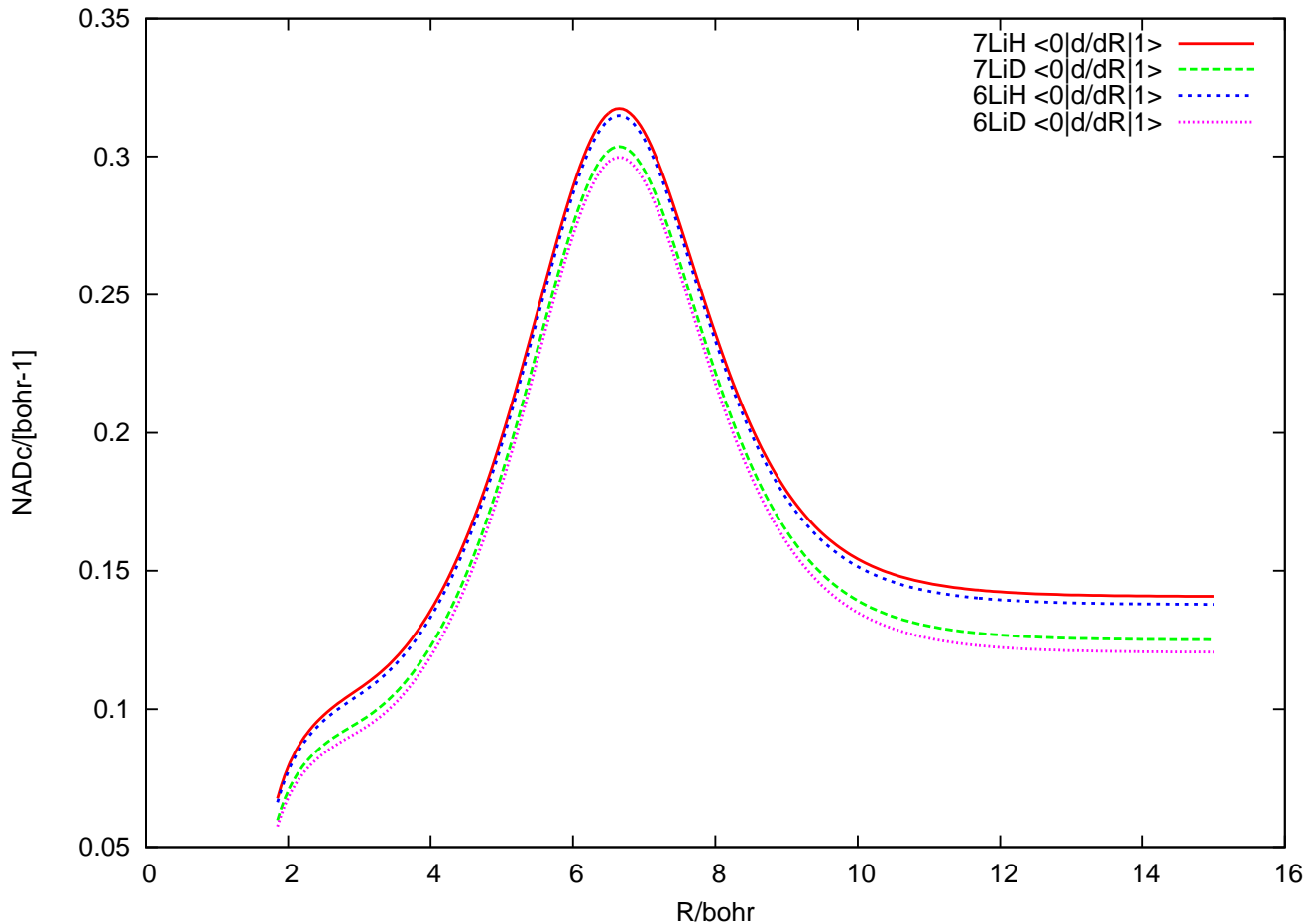


Commentaire :

Il est important de rappeler que les termes de couplage non-adiabatique $\langle i | \frac{\partial}{\partial R} | j \rangle$ ne sont pas mesurable. Par conséquent ces termes sont toujours définis à une phase près qui est choisi arbitrairement. Notons que par symétrie, seul les couplages de variable R (oz axe de symétrie de la molécule) entre états de même symétrie ont une valeur non nulle.

Seul les états Σ sont couplés avec l'état fondamentale $X^1\Sigma^+$ pour la variable R.

FIGURE 3.6 – Couplages non-adiabatiques d'ordre 1 entre l'état fondamental électronique et le premier état électronique excité pour la variable R et pour les isotopologues ${}^7\text{LiH}$, ${}^7\text{LiD}$, ${}^6\text{LiH}$ et ${}^6\text{LiD}$, calculés en utilisant la méthode MR-CISR/cc-pwCV5Z en CAS $8\sigma 3\pi 1\delta$.

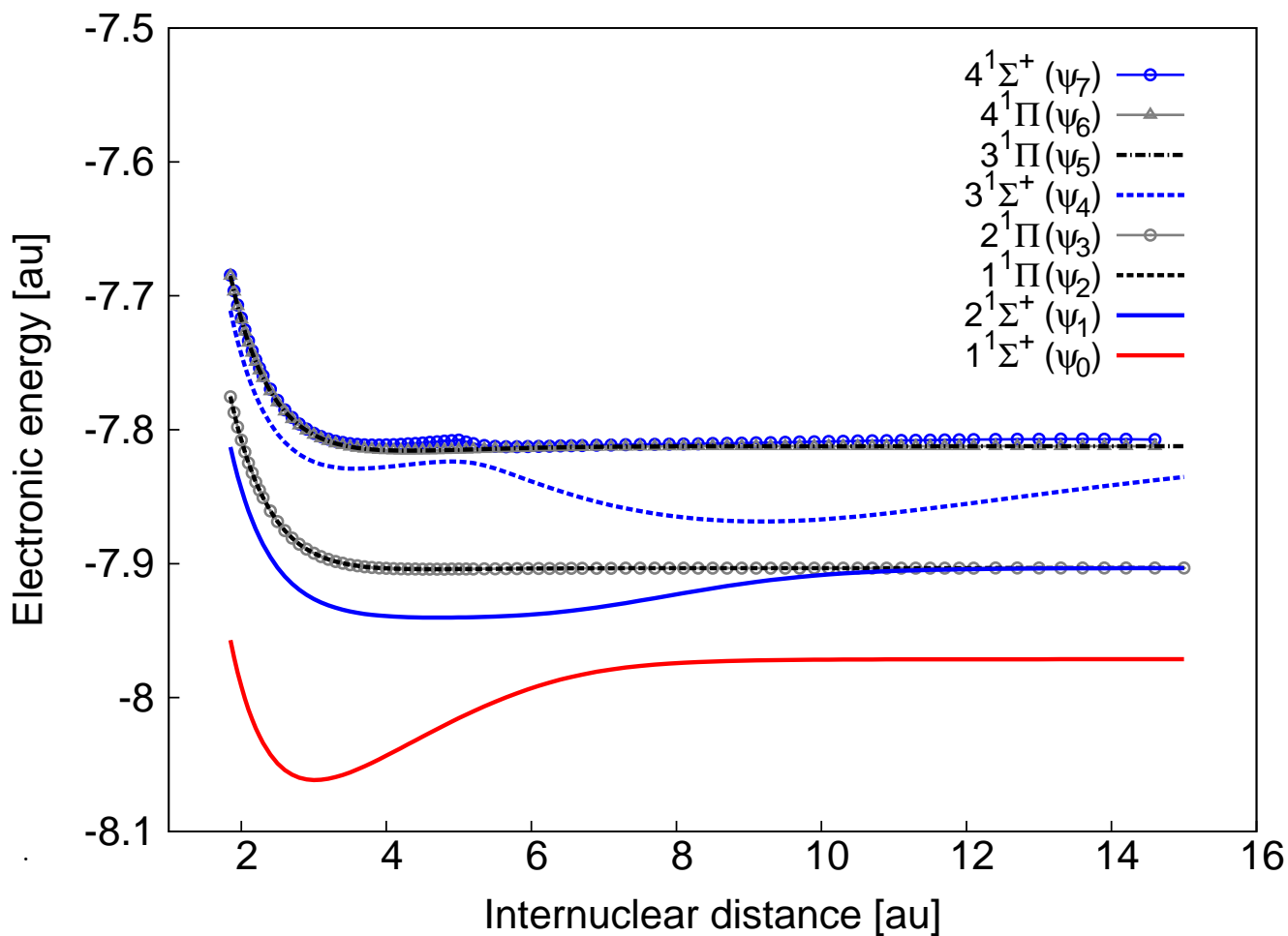


Commentaire :

Les couplages non-adiabatiques semblent dépendre très faiblement de la masse des isotopes, alors que la figure 3.4 montre des couplages non-adiabatiques d'amplitude différant d'un facteur 1.75.

L'explication vient de l'équation $\langle i | \frac{\partial}{\partial R} | j \rangle = \frac{m_{Li}}{m_{Li} + m_H} \langle i | \frac{\partial}{\partial z_H} | j \rangle - \frac{m_H}{m_{Li} + m_H} \langle i | \frac{\partial}{\partial z_{Li}} | j \rangle$. m_H étant petit devant m_{Li} , le terme $\frac{m_H}{m_{Li} + m_H}$ sera négligeable. C'est finalement le terme de couplage non-adiabatique selon la variable z_H qui domine dans la formule précédente. Enfin le terme $\langle i | \frac{\partial}{\partial z_H} | j \rangle$ est pondéré par $\frac{m_{Li}}{m_{Li} + m_H} = \frac{7}{8}(0.875)$, $\frac{7}{9}(0.778)$, $\frac{6}{7}(0.857)$ et $\frac{6}{8}(0.75)$ approximativement égaux pour les isotopologues ${}^7\text{LiH}$, ${}^7\text{LiD}$, ${}^6\text{LiH}$ et ${}^6\text{LiD}$.

FIGURE 3.7 – Courbes d'énergie potentielle des 8 premiers états électroniques calculées en utilisant la méthode MR-CISD/cc-pwCV5Z avec le CAS $8\sigma 3\pi 1\delta$.

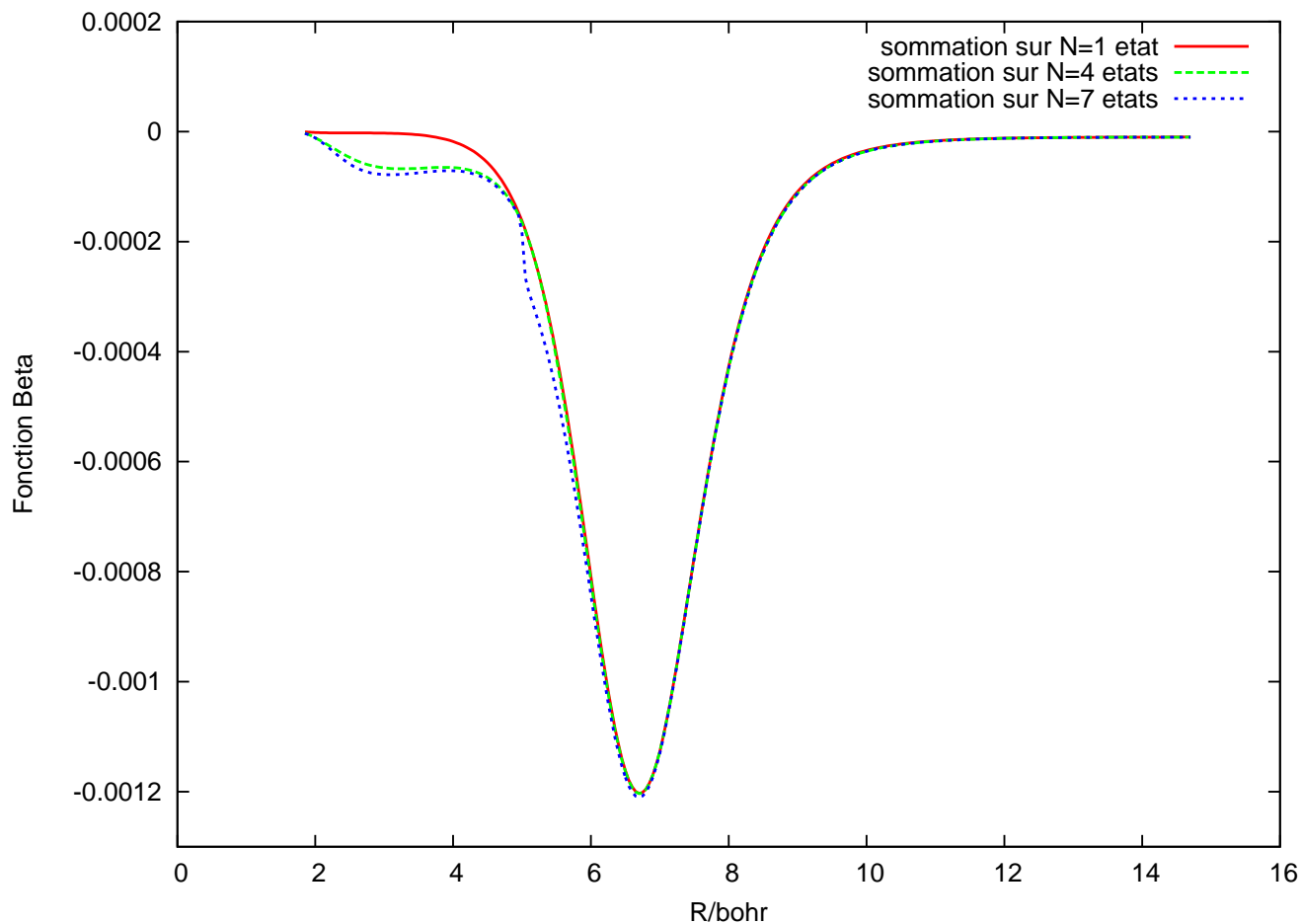


Commentaire :

La courbe d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental est bien séparée des autres courbes d'énergie potentielle. Le terme Δ_{0n} n'avoisine jamais 0 pour tout états électroniques et tout R , l'utilisation de la théorie des perturbations est effectivement possible.

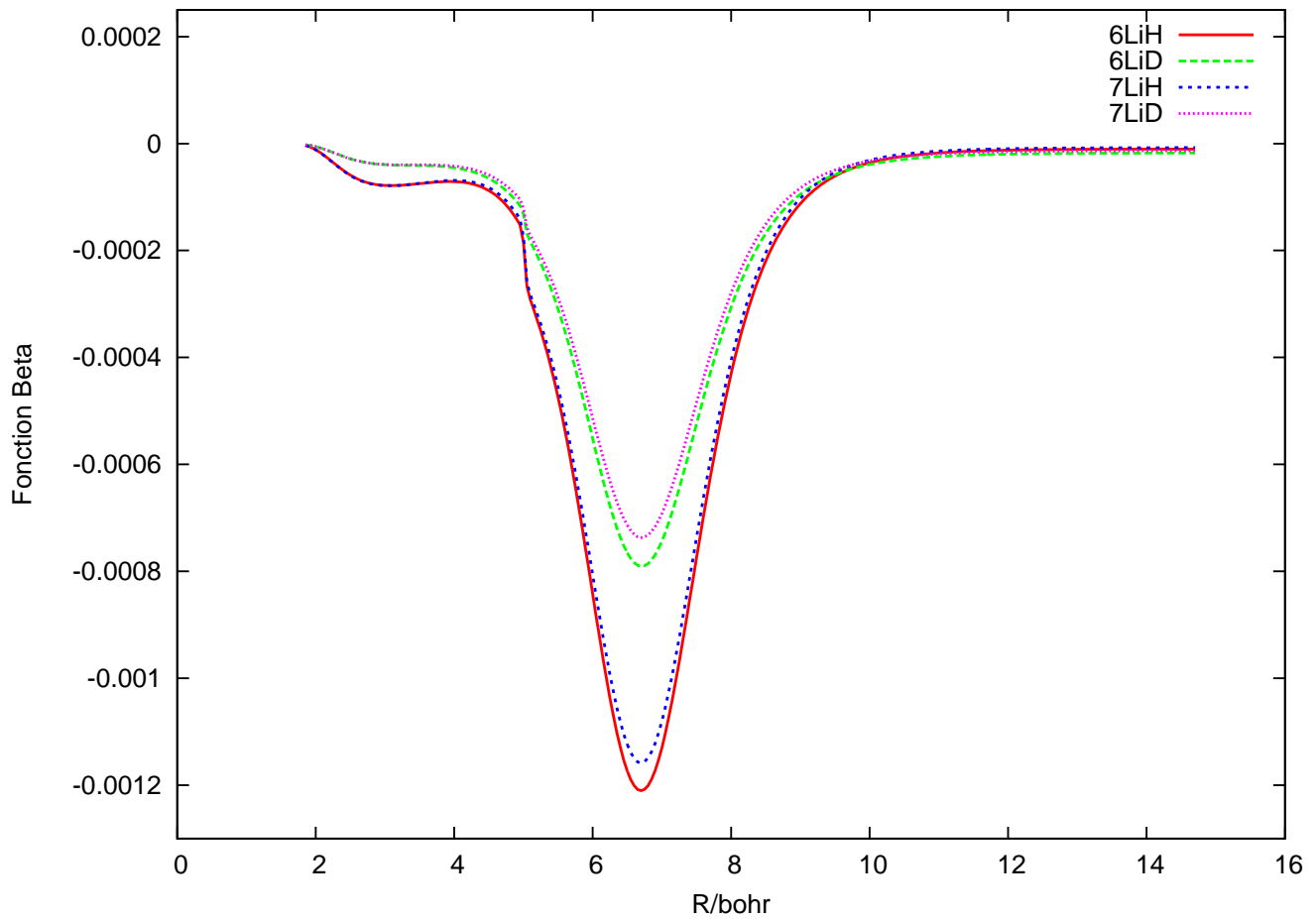
Gardons en tête que ce qui est vrai pour l'état fondamental électronique de la molécule LiH ne l'est pas forcément pour d'autres états électroniques de LiH ou plus généralement d'autres molécules.

FIGURE 3.8 – Fonction $\beta^N(R)$ calculée en utilisant la méthode MR-CISD/cc-pwCV5Z avec le CAS $8\sigma 3\pi 1\delta$ pour N égales à 1, 4 et 7 états électroniques.



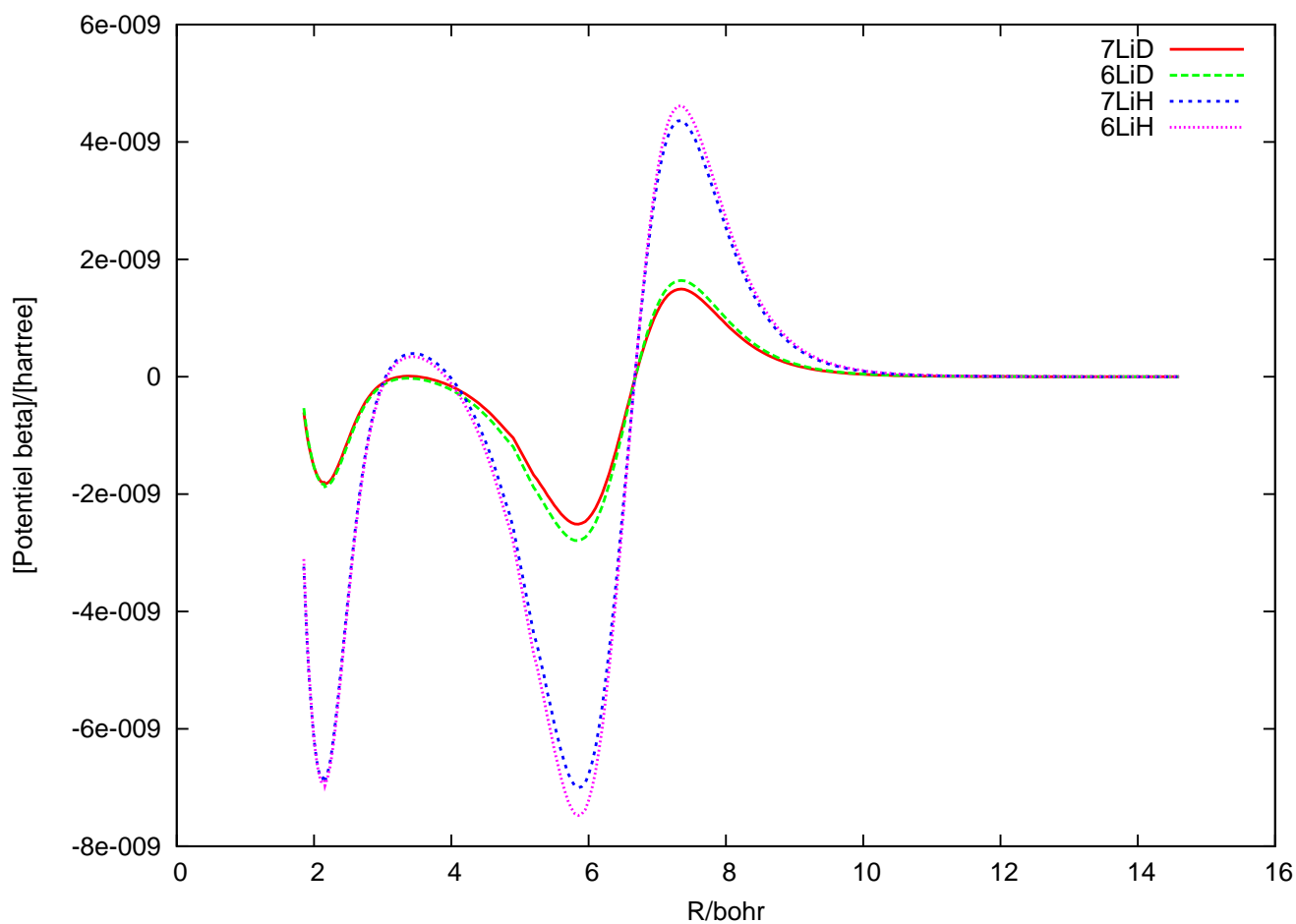
Commentaire :

Nous pouvons remarquer que la forme générale de la courbe est donnée principalement par le couplage entre l'état électronique fondamental et le premier état électronique excité, la convergence est ensuite assurée en partie par le terme Δ_{0n} .

FIGURE 3.9 – Courbe β calculée pour les isotopologues ^7LiH , ^7LiD , ^6LiH et ^6LiD .

Commentaire :

Nous avons vu que les couplages non-adiabatiques selon la variable R dépendent faiblement de l'isotopologue considéré. L'amplitude de la fonction β sera donc principalement déterminée par la masse réduite de l'isotopologue.

FIGURE 3.10 – Fonction $\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial \beta(R)}{\partial R}$ pour les isotopologues ${}^7\text{LiH}$, ${}^7\text{LiD}$, ${}^6\text{LiH}$ et ${}^6\text{LiD}$.Commentaire :

L'ordre de grandeur de cette fonction est 10^{-9} .

En comparaison avec la bosse à $R = 7$ Bohr de la fonction DBOC, les variations de cette fonction sont 10^3 fois moins intenses. L'influence de cette courbe sur les niveaux d'énergie vibrationnelle est très négligeable.

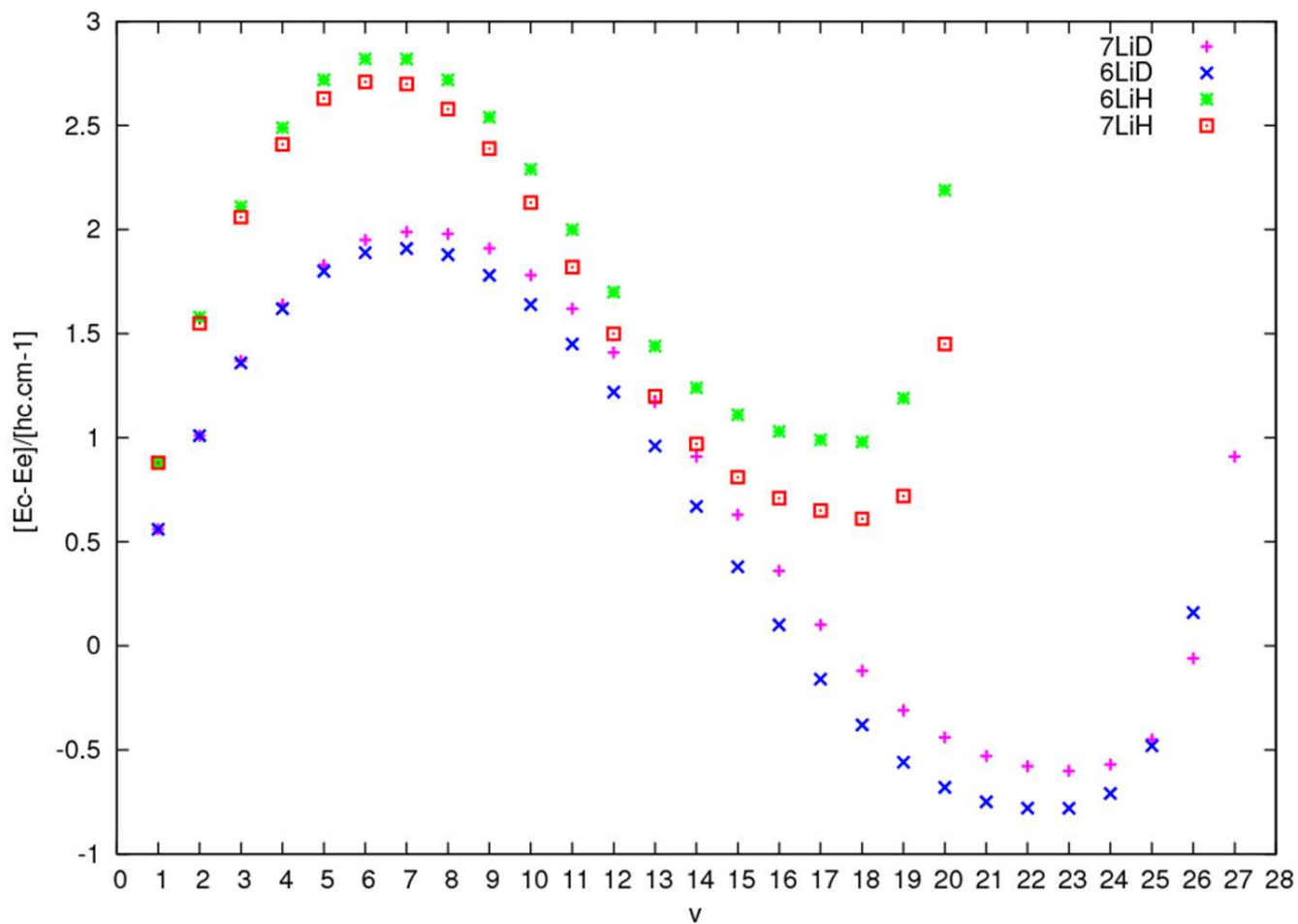
TABLE 3.4 – Niveaux d'énergie vibrationnelle calculés avec l'Hamiltonien effectif d'ordre 2 pour les isotopologues ${}^7\text{LiH}$, ${}^6\text{LiH}$, ${}^7\text{LiD}$ et ${}^6\text{LiD}$.

ν	${}^7\text{LiH}$	calc.-emp.	${}^6\text{LiH}$	calc.-emp.	${}^7\text{LiD}$	calc.-emp.	${}^6\text{LiD}$	calc.-emp.
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	1360.58	0.88	1374.24	0.88	1029.62	0.56	1048.07	0.56
2	2676.11	1.55	2702.53	1.58	2033.67	1.01	2069.62	1.01
3	3947.53	2.06	3985.81	2.10	3012.56	1.37	3065.10	1.36
4	5175.69	2.41	5224.95	2.48	3966.68	1.64	4034.91	1.62
5	6361.35	2.63	6420.76	2.72	4896.39	1.82	4979.43	1.79
6	7505.19	2.71	7573.89	2.82	5802.02	1.94	5899.01	1.88
7	8607.73	2.70	8684.91	2.82	6683.87	1.99	6793.97	1.91
8	9669.38	2.58	9754.19	2.73	7542.22	1.97	7664.58	1.87
9	10690.35	2.39	10781.95	2.55	8377.29	1.90	8511.09	1.78
10	11670.64	2.13	11768.18	2.31	9189.27	1.79	9333.68	1.64
11	12610.00	1.82	12712.56	2.02	9978.29	1.62	10132.47	1.45
12	13507.79	1.50	13614.41	1.73	10744.41	1.42	10907.53	1.23
13	14362.96	1.20	14472.55	1.46	11487.66	1.18	11658.85	0.98
14	15173.83	0.97	15285.19	1.26	12207.93	0.92	12386.32	0.70
15	15938.00	0.81	16049.67	1.14	12905.07	0.65	13089.71	0.42
16	16652.03	0.71	16762.29	1.07	13578.75	0.39	13768.67	0.14
17	17311.21	0.65	17417.92	1.03	14228.55	0.14	14422.67	-0.11
18	17909.13	0.61	18009.60	1.02	14853.81	-0.08	15050.98	-0.33
19	18437.20	0.72	18527.98	1.22	15453.70	-0.26	15652.61	-0.49
20	18884.19	1.45	18960.91	2.22	16027.10	-0.39	16226.28	-0.60

Commentaire :

L'écart entre Les niveaux vibrationnels calculés et les niveaux vibrationnels observés ne dépasse pas les 3 cm^{-1} pour l'isotopologue ${}^7\text{LiH}$. L'erreur moyenne se place à 1.5 cm^{-1} pour les isotopologues ${}^7\text{LiH}$ et ${}^6\text{LiH}$, et 1 cm^{-1} pour les isotopologues ${}^7\text{LiD}$ et ${}^6\text{LiD}$.

FIGURE 3.11 – Différences d'énergie des niveaux d'énergie vibrationnelle calculés à partir de l'Hamiltonien effectif d'ordre 2 avec les niveaux d'énergie vibrationnelle observés pour les isotopologues ${}^7\text{LiH}$, ${}^7\text{LiD}$, ${}^6\text{LiH}$ et ${}^6\text{LiD}$.



3.9 Conclusion

L'utilisation de la méthode de transformation de contact permet de construire un Hamiltonien traduisant le comportement effectif des noyaux d'une molécule. Sa mise en place demande un travail sur le plan théorique et nécessite le calcul de nombreux termes par méthode de chimie quantique. En dépit de ces difficultés, l'application de ce formalisme permet une qualité de prédiction sur les niveaux d'énergie vibrationnelle jamais atteinte pour la molécule LiH. Une large amélioration est observée pour l'utilisation de l'Hamiltonien effectif d'ordre 1. La prise en compte des couplages non-adiabatiques d'ordre 1 dans l'Hamiltonien effectif d'ordre 2 affine les résultats et agit plus particulièrement sur les niveaux très excités (voir remarque figure 3.12).

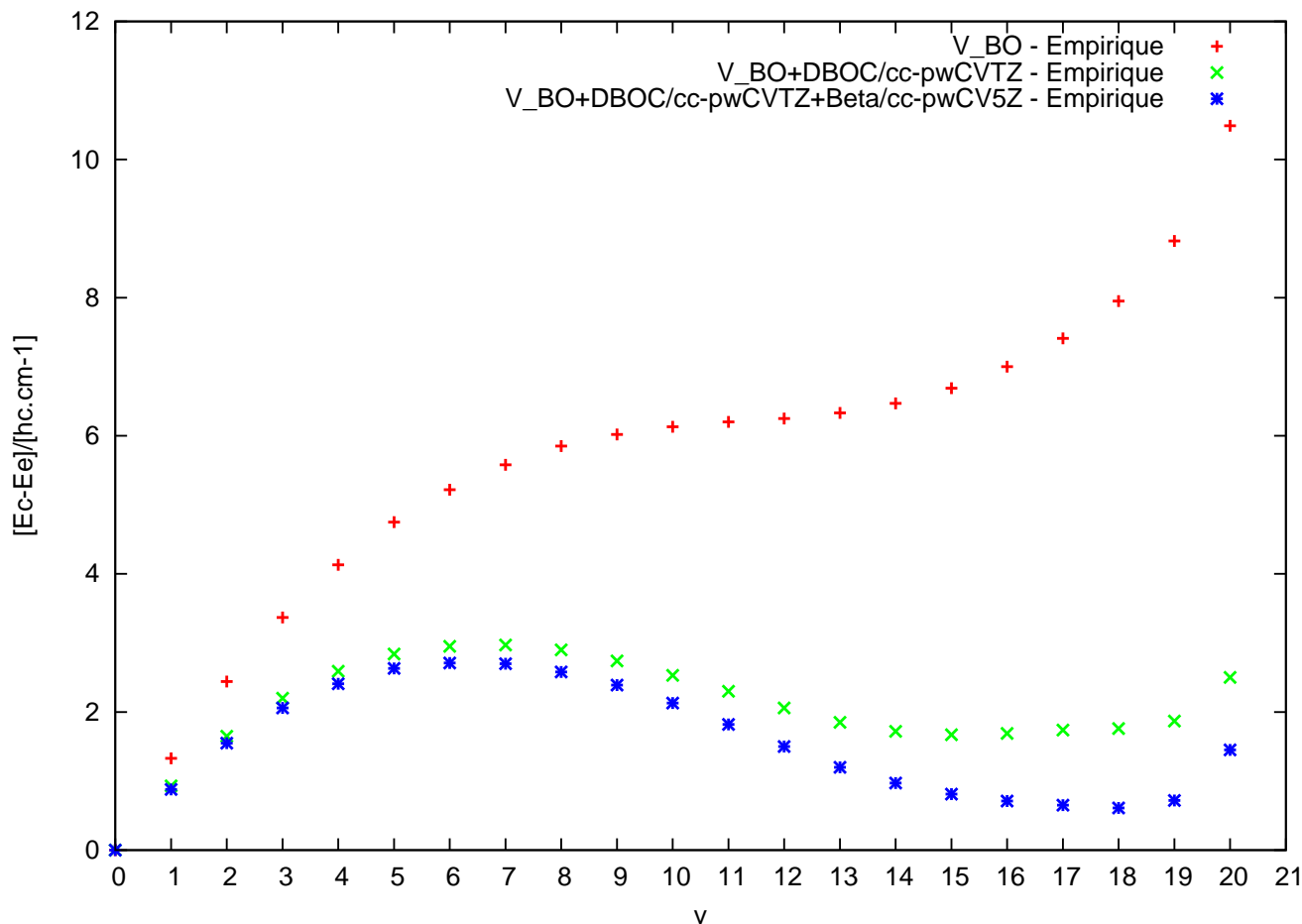
Pour conclure et mettre en avant l'évolution pour les différents ordres de l'Hamiltonien effectif, le tableau 3.5 et la figure 3.12 présentent les niveaux d'énergie vibrationnelle de ${}^7\text{LiH}$ calculés

- dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer,
- pour l'Hamiltonien effectif d'ordre 1 (approximation adiabatique) et
- pour l'Hamiltonien effectif d'ordre 2.

TABLE 3.5 – Niveaux d'énergie vibrationnelle calculés à partir à partir des termes V_{BO} , $V_{BO+DBOC}$ et $V_{BO+DBOC+\beta}$ pour l'isotopologue ${}^7\text{LiH}$.

ν	V_{BO}	$V_{BO+DBOC}$	$V_{BO+DBOC+\beta}$	emp.
0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	1361.03	1360.63	1360.58	1359.70
2	2677.00	2676.21	2676.11	2674.56
3	3948.84	3947.67	3947.53	3945.47
4	5177.40	5175.86	5175.69	5173.27
5	6363.47	6361.56	6361.35	6358.72
6	7507.69	7505.42	7505.19	7502.47
7	8610.61	8608.00	8607.73	8605.03
8	9672.64	9669.69	9669.38	9666.79
9	10693.98	10690.70	10690.35	10687.96
10	11674.65	11671.05	11670.64	11668.52
11	12614.38	12610.48	12610.00	12608.18
12	13512.54	13508.35	13507.79	13506.29
13	14368.08	14363.60	14362.96	14361.75
14	15179.33	15174.58	15173.83	15172.86
15	15943.88	15938.86	15938.00	15937.19
16	16658.32	16653.01	16652.03	16651.32
17	17317.97	17312.30	17311.21	17310.56
18	17916.47	17910.28	17909.13	17908.52
19	18445.30	18438.35	18437.20	18436.48
20	18893.24	18885.25	18884.19	18882.75

FIGURE 3.12 – Différence d'énergie des niveaux d'énergie vibrationnelle empiriques et des niveaux d'énergie vibrationnelle calculés à partir des termes V_{BO} , $V_{BO}+DBOC$ et $V_{BO}+DBOC+\beta$ pour l'isotopologue ^7LiH .



Commentaire :

Encore une fois, utilisons l'argument du comportement local de la courbe d'énergie potentielle pour expliquer les niveaux d'énergie vibrationnelle corrigés par la fonction β .

Pour cela, retravaillons l'équation

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial}{\partial R} (1 + \beta(R)) \frac{\partial}{\partial R} \phi + \tilde{V}(R)\phi = E\phi \quad (3.96)$$

En divisant cette équation par $1 + \beta(R)$ puis en réalisant un développement limité d'ordre 1 pour la fonction $\beta(R)$ négligeable devant 1, nous obtenons

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \phi - \frac{\hbar^2}{2\mu} (1 - \beta(R)) \frac{\partial \beta}{\partial R} \frac{\partial}{\partial R} \phi + \left(\tilde{V}(R) - \tilde{V}(R)\beta(R) \right) \phi = E (1 - \beta(R)) \phi \cong E\phi \quad (3.97)$$

Ce raisonnement qualitatif nous permet l'approximation $\frac{\partial \beta}{\partial R}$ pris comme négligeable, pour considérer uniquement le terme de potentiel $-\tilde{V}(R)\beta(R)$. Ce terme, de par le maximum de la fonction β , agit principalement dans la zone $R = 7$ Bohr.

En conclusion, les niveaux les plus influencés par la fonction β sont uniquement les niveaux correspondant à la zone proche de la dissociation.

Chapitre 4

Hamiltonien et surface d'énergie potentielle Born-Oppenheimer de la molécule PH₃

4.1 Introduction

La molécule PH₃ ne se trouve pas à l'état naturel sur notre planète, sa présence est uniquement due à l'apport de matière extraterrestre et durant le siècle dernier au secteur de l'industrie. Cette molécule à l'état de traces dans notre atmosphère, est parmi H₂O, CH₄, H₂S, NH₃, l'un des constituants des atmosphères de Jupiter et Saturne. Cet aspect décisif dans la compréhension de ces planètes a suscité les intérêts de nombreux chercheurs aboutissant à l'étude de son spectre infrarouge.

Du fait de la complexité du spectre infrarouge de PH₃ et notamment du manque d'informations expérimentales telles que les "bandes faibles" ou les "états noirs", un travail de prédiction à été entrepris s'appuyant sur les modèles d'Hamiltoniens effectifs[87, 89]. Lorsque ces modèles sont insuffisants, les prédictions théoriques sont nécessaires.

L'Hamiltonien \hat{H} des noyaux de la molécule PH₃ dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer est la somme de l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire \hat{T}_n et de la surface d'énergie potentielle V obtenus par résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire pour l'Hamiltonien électronique.

$$\hat{H}_e \xi_i(R, r) = V_i(R) \xi_i(R, r)$$

L'équation de Schrödinger stationnaire associée à l'état fondamental électronique s'écrit

$$\hat{T}_n \phi_v(R) + V(R) \phi_v(R) = E_v \phi_v(R)$$

Cette étude présente la construction de l'Hamiltonien \hat{H} de la molécule PH₃.

- Filip Holka et moi-même avons calculé la surface d'énergie potentielle CCSD(T)/cc-pVXZ avec X=T,Q,5 ainsi que la correction relativiste MVD/cc-pV5Z pour 11697 configurations géométriques.
- Le travail d'ajustement de la surface et le calcul des niveaux d'énergie vibrationnelle de PH₃, PH₂D et PHD₂ ont été réalisés par Andrei Nikitin et Vladimir Tyuterev.

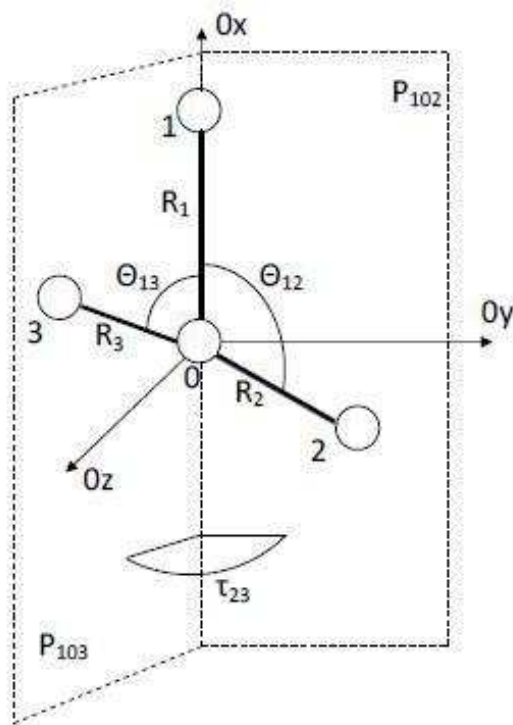
Les résultats de ces calculs ab-initio étendus jusqu'à 20000 cm^{-1} ont permis à notre équipe de construire une forme analytique de la courbe d'énergie potentielle de PH₃ plus précise par rapport à celles disponibles dans la littérature et d'effectuer les nouvelles prédictions théoriques publiées en 2009[88]. A ce travail j'ajoute mon calcul de l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire en coordonnées de valence basé sur le travail de Mladenovic[92, 93] et Makarewicz et Skalozub[94].

4.2 Opérateur d'énergie cinétique en coordonnées de valence

L'étude des symétries de l'Hamiltonien moléculaire \hat{H} révèle une invariance par symétrie de translation et rotation du système. L'approche la plus naturelle pour traiter les systèmes possédant ces symétries et une position d'équilibre avec un noyau central est l'utilisation des coordonnées de valence[92, 93, 94].

Soient X le système de coordonnées cartésiennes de 4 particules (x_i, y_i, z_i) , $i = 0, 1, 2, 3$ et V un système de coordonnées de valence $(X, Y, Z, \alpha, \beta, \gamma, R_1, R_2, R_3, \theta_{12}, \theta_{13}, \tau_{23})$ avec X, Y, Z les coordonnées cartésiennes du centre des masses, α, β, γ les trois angles d'Euler et R_1, R_2, R_3 les distances internucléaires, θ_{12}, θ_{13} les angles $(\hat{1}02)$ et $(\hat{1}03)$ dit interdistances et τ_{23} l'angle diédrale formé par les plan (102) et (103) .

FIGURE 4.1 – Système de coordonnées de valence représenté dans le repère fixe \tilde{R} .



En plaçant la particule 0 à l'origine du repère fixe \tilde{R} (sans translation, ni rotation), la particule 1 sur l'axe 0x et la particule 2 dans le plan x0y, les coordonnées des particules 0, 1, 2 et 3 s'expriment comme

$$\begin{aligned}
 (\tilde{x}_0, \tilde{y}_0, \tilde{z}_0) &= (0, 0, 0) \\
 (\tilde{x}_1, \tilde{y}_1, \tilde{z}_1) &= (R_1, 0, 0) \\
 (\tilde{x}_2, \tilde{y}_2, \tilde{z}_2) &= (R_2 \cos(\theta_{12}), R_2 \sin(\theta_{12}), 0) \\
 (\tilde{x}_3, \tilde{y}_3, \tilde{z}_3) &= (R_2 \sin(\theta_{13} \cos(\tau_{23})), R_2 \sin(\theta_{13}) \sin(\tau_{23}), R_2 \cos(\theta_{13}))
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

La rotation R par rapport à la particule 0 régie par les angles d'Euler est ensuite prise en compte. R_α et R_γ rotation autour de l'axe oz et R_β rotation autour de l'axe oy et $R = R_\gamma R_\beta R_\alpha$.

$$R_\alpha = \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & \sin(\alpha) & 0 \\ -\sin(\alpha) & \cos(\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$R_\beta = \begin{pmatrix} \cos(\beta) & 0 & \sin(\beta) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\beta) & 0 & \cos(\beta) \end{pmatrix}$$

$$R_\gamma = \begin{pmatrix} \cos(\gamma) & \sin(\gamma) & 0 \\ -\sin(\gamma) & \cos(\gamma) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Après l'ajout de la translation, nous pouvons relier les coordonnées de valence aux coordonnées cartésiennes.

$$\begin{aligned}
 x_0 &= X \\
 y_0 &= Y \\
 z_0 &= Z
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

$$\begin{aligned}
 x_1 &= X + [\cos(\alpha)\cos(\beta)\cos(\gamma) - \sin(\alpha)\sin(\gamma)] R_1 \\
 y_1 &= Y - [\cos(\alpha)\cos(\beta)\sin(\gamma) + \sin(\alpha)\cos(\gamma)] R_1 \\
 z_1 &= Z - \cos(\alpha)\sin(\beta) R_1
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

$$\begin{aligned}
 x_2 &= X + [\cos(\alpha)\cos(\beta)\cos(\gamma) - \sin(\alpha)\sin(\gamma)] \cos(\theta_{12}) R_2 \\
 &\quad + [\sin(\alpha)\cos(\beta)\cos(\gamma) + \cos(\alpha)\sin(\gamma)] \sin(\theta_{12}) R_2 \\
 y_2 &= Y - [\cos(\alpha)\cos(\beta)\sin(\gamma) + \sin(\alpha)\cos(\gamma)] \cos(\theta_{12}) R_2 \\
 &\quad - [\sin(\alpha)\cos(\beta)\sin(\gamma) - \cos(\alpha)\cos(\gamma)] \sin(\theta_{12}) R_2 \\
 z_2 &= Z - [\cos(\theta_{12})\cos(\alpha) + \sin(\theta_{12})\sin(\alpha)] \sin(\beta) R_2
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

$$\begin{aligned}
x_3 &= X + [\cos(\alpha)\cos(\beta)\cos(\gamma) - \sin(\alpha)\sin(\gamma)] \cos(\theta_{13})R_3 \\
&\quad + [\sin(\alpha)\cos(\beta)\cos(\gamma) + \cos(\alpha)\sin(\gamma)] \sin(\theta_{13})\cos(\tau_{23})R_3 \\
&\quad + \sin(\beta)\cos(\gamma)\sin(\theta_{13})\sin(\tau_{23})R_3 \\
y_3 &= Y - [\cos(\alpha)\cos(\beta)\sin(\gamma) + \sin(\alpha)\cos(\gamma)] \cos(\theta_{13})R_3 \\
&\quad - [\sin(\alpha)\cos(\beta)\sin(\gamma) - \cos(\alpha)\cos(\gamma)] \sin(\theta_{13})\cos(\tau_{23})R_3 \\
&\quad - \sin(\beta)\sin(\gamma)\sin(\theta_{13})\sin(\tau_{23})R_3 \\
z_3 &= Z - [\cos(\alpha)\sin(\beta)\cos(\theta_{13}) + \sin(\alpha)\sin(\beta)\sin(\theta_{13})\cos(\tau_{23})] R_3 \\
&\quad - \cos(\beta)\sin(\theta_{13})\sin(\tau_{23})R_3
\end{aligned} \tag{4.5}$$

La matrice jacobienne liée à cette transformation est calculée par dérivation des coordonnées cartésiennes par les coordonnées de valence. ex : $J_{x_2,\alpha} = \frac{\partial x_2}{\partial \alpha}$.

La matrice Jacobienne étant connue, nous pouvons calculer son déterminant

$$\det(J) = R_1^2 R_2^2 R_3^2 \sin(\beta) \sin(\theta_{12}) \sin(\theta_{13}) \tag{4.6}$$

Ainsi

$$d^9 X = |\det(J)| d^9 V \tag{4.7}$$

Nous pouvons ensuite construire l'opérateur d'énergie cinétique en coordonnées de valences.

En écrivant les dérivées sous forme de vecteurs $\partial_X^\dagger = (\frac{\partial}{\partial x_0}^\dagger, \frac{\partial}{\partial y_0}^\dagger, \dots, \frac{\partial}{\partial z_3}^\dagger)$ et $\partial_V^\dagger = (\frac{\partial}{\partial X}^\dagger, \frac{\partial}{\partial Y}^\dagger, \dots, \frac{\partial}{\partial \tau_{23}}^\dagger)$, alors

$$\partial_V = J \partial_X \tag{4.8}$$

ou

$$\partial_X = J^{-1} \partial_V \tag{4.9}$$

En nommant M la matrice

$$M = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_0} & 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_0} & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_0} & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_1} & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{1}{m_3} \end{pmatrix} \tag{4.10}$$

alors

$$\hat{T} = \frac{\hbar^2}{2} \partial_X^\dagger M \partial_X = \frac{\hbar^2}{2} \partial_V^\dagger J^{-1\dagger} M J^{-1} \partial_V \tag{4.11}$$

Nous obtenons finalement l'opérateur d'énergie cinétique en coordonnées de valence. La matrice $\tilde{M} = J^{-1\dagger} M J^{-1}$ possède 12*12 éléments. Ici sont présentés à titre d'exemple, uniquement les éléments possédant une expression compacte.

$$\tilde{M}_{R_i, R_i} = \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_0} \tag{4.12}$$

$$\tilde{M}_{R_1, R_j} = \frac{\cos(\theta_{1j})}{m_0}, j = 2, 3 \tag{4.13}$$

$$\tilde{M}_{R_i, \theta_{ij}} = -\frac{\sin(\theta_{ij})}{m_0 R_j}, i \neq j \tag{4.14}$$

$$\tilde{M}_{R_1, \tau_{23}} = 0 \tag{4.15}$$

4.3 Surface d'énergie potentielle

La molécule PH₃ est composée d'un atome de phosphore à 15 électrons et de 3 atomes d'hydrogène à 1 électron. De par le quantité d'électron de cette molécule, les déterminants (configurations) contribuant à la fonction d'onde électronique sont présents en grand nombre. Pour le calcul de cette surface d'énergie potentielle, nous devons choisir une méthode peu coûteuse par rapport au nombre de configurations explorées. En tenant compte de cette remarque, la méthode semblant la plus appropriée est la méthode Coupled Cluster permettant d'atteindre implicitement un grand nombre de configurations grâce à son ansatz exponentiel.

Plusieurs travaux ont été entrepris précédemment avec notamment celui de Wang[90] calculant cette surface en utilisant la méthode CCSD(T) avec les bases cc-pCVQZ et cc-pwCVQZ. En 2008, Ovsyannikov[91] la calculera en utilisant la méthode CCSD(T) avec la base aug-cc-pV(Q+d)Z pour l'atome P et la base aug-cc-pVQZ pour l'atome H et ceci pour 3017 géométries.

Dans le but d'améliorer la précision de la surface d'énergie potentielle de PH₃, comme les précédentes études nous utilisons la méthode CCSD(T) prenant en compte perturbativement les excitations triples, en réalisant les calculs avec la base cc-pV5Z plus large. Pour cela nous avons utilisé la version 2006.1 du logiciel de chimie quantique MOLPRO[38].

Le coût d'un tel calcul reste important. Pour le réduire, nous considérons uniquement les 5 orbitales de valences en gardant gelées les 5 premières orbitales complètes. Ce choix est confirmé par une étude des orbitales moléculaires.

Le grand nombre d'électrons met en jeu de grande quantité d'énergie susceptible de faire apparaître des effets relativistes. Pour prendre en compte ces effets dans la surface d'énergie potentielle, nous ajoutons à la surface la correction mass-velocity Darwin(MVD).

Les positions d'équilibre pour différentes méthodes et leurs énergies correspondantes sont présentées dans le tableau 4.1.

TABLE 4.1 – Distance internucléaire, angle interdistance et angle diédral à la position d'équilibre et énergie correspondant calculée avec la méthode CCSD(T) avec la base cc-pVQZ, cc-pV5Z et augmentée de la correction MVD.

Méthode	R_e (Å)	θ_e (deg)	τ_e (deg)	V_e (Hartree)
CCSD(T)/cc-pVQZ	1.41595	93.5587	93.7945	-342.707985
CCSD(T)/cc-pV5Z	1.41464	93.5656	93.8024	-342.713231
CCSD(T)/cc-pV5Z+MVD	1.41442	93.4814	93.7068	-343.525921

Une des étapes du travail est la modélisation des points d'énergie électronique par une fonction analytique. Cette étape est importante car un mauvais ajustement peut faire perdre toute la qualité obtenue lors du calcul ab-initio. Pour ce travail, 11697 points exprimés avec un système de coordonnées symétrisées et repartis selon des zones stratégiques de la surface ont été calculés.

La figure 4.4 présente la répartition des points selon les zones d'énergie.

La figure 4.3 présente la courbe d'énergie potentielle pour les configurations $\theta_{12} = \theta_{13} = \theta_e$, $\tau_{23} = \tau_e$ et $R_2 = R_3$.

Comme cité précédemment, le choix de la représentation de la surface est essentiel. L'étude suivante (figure 4.4) permet d'apprécier la qualité de ce choix.

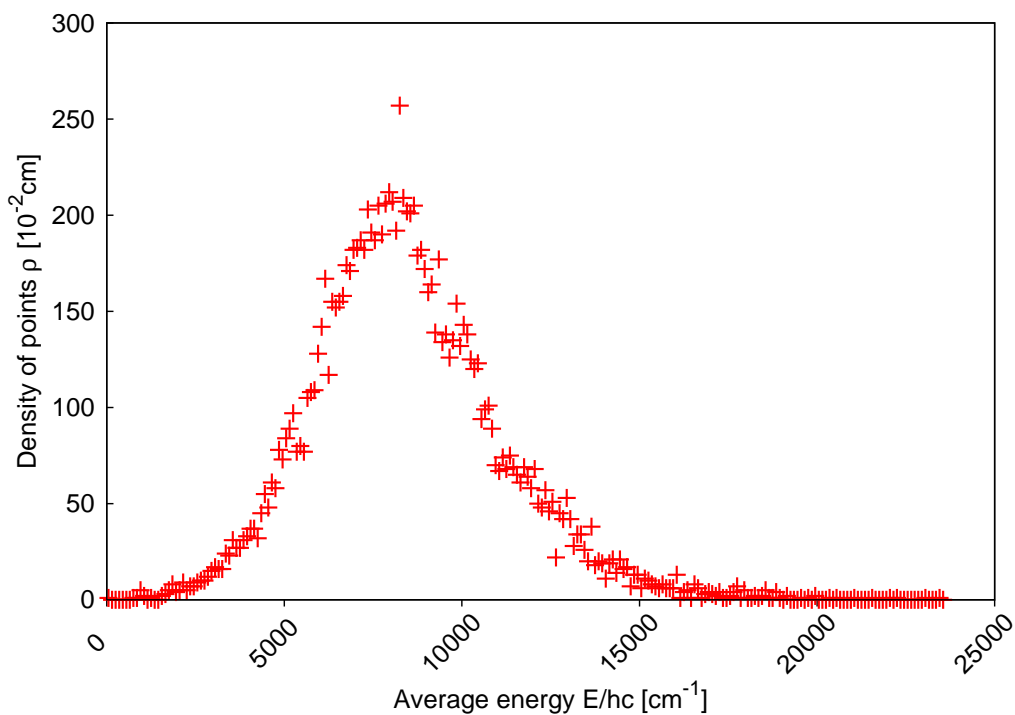
L'influence du nombre cardinale de la base sur la qualité de la surface est montrée dans la figure 4.6. De même, l'étude de la contribution de la correction mass-velocity Darwin est présentée dans la figure 4.5

4.4 Conclusion

Dans cette partie, une construction de l'Hamiltonien Born-Oppenheimer a été décrite. L'opérateur d'énergie cinétique vibrationnel a été recalculé pour les coordonnées de valence. La surface d'énergie potentielle a été calculée avec la méthode CCSD(T) en utilisant la base cc-pVXZ avec X=T,Q,5 et a été augmentée de la correction mass-velocity Darwin (MVD).

L'effort apporté lors du calcul de la surface d'énergie potentielle associé à une modélisation de la surface de haute qualité ont permis d'obtenir des niveaux d'énergie vibrationnelle présentant une faible erreur avec les niveaux observés (figure 4.7). Ce travail a été reproduit pour les molécules PH₃, PH₂D et PHD₂ donnant un écart type de l'erreur des niveaux calculés de 1.4 cm^{-1} , 0.4 cm^{-1} et 0.6 cm^{-1} sur l'ensemble des niveaux observés de ces isotopologues et a permis de prédire une quantité de bandes jusqu'à au moins 7000 cm^{-1} encore inobservées.

FIGURE 4.2 – Densité de configurations géométriques par zone d'énergie de la surface d'énergie potentielle de PH₃.



Commentaire :

Par ce procédé, l'accent est mis sur certaines zones stratégiques de la surface d'énergie potentielle.

FIGURE 4.3 – Surface d'énergie potentielle CCSD(T)/cc-pV5Z augmentée de la correction MVD/cc-pV5Z pour la molécule PH₃.

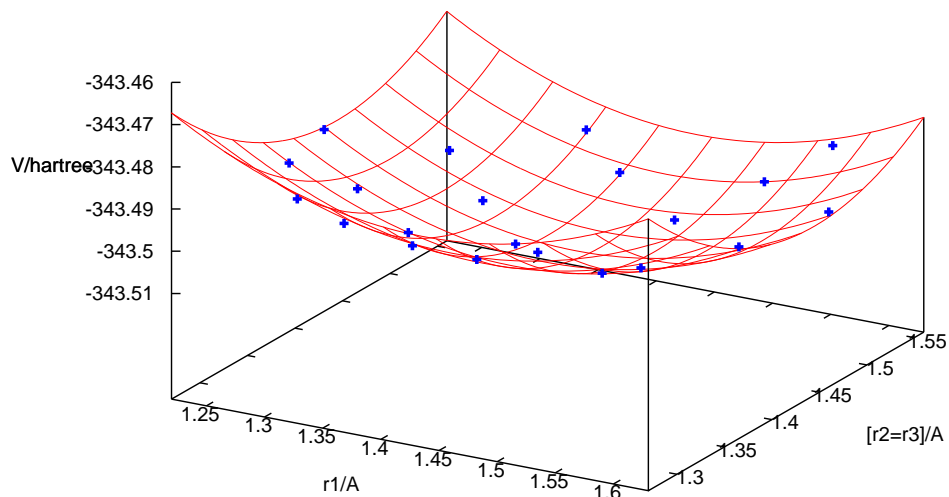
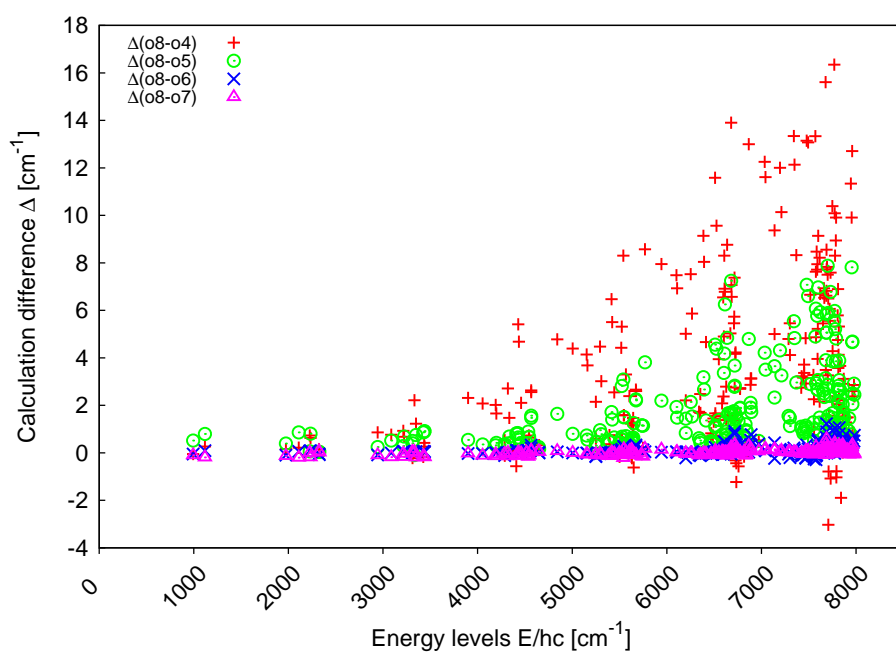


FIGURE 4.4 – Déviation des niveaux d'énergie vibrationnelle calculés pour une surface ajustée d'ordre 4, 5, 6 et 7 avec ceux calculés pour la surface fitté d'ordre 8. Selon l'article[88].

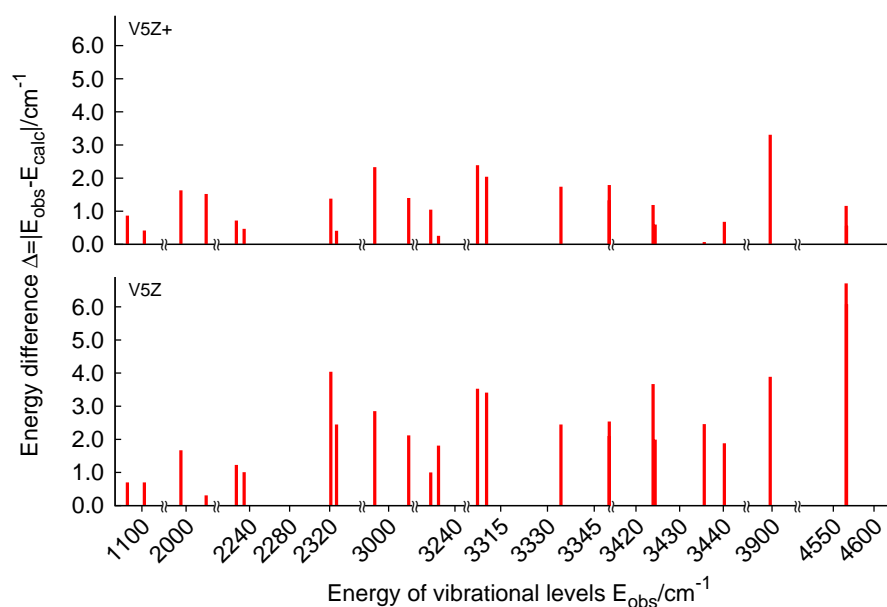


La forme analytique et le système de coordonnées symétrisé choisi pour l'ajustement sont expliqués en détaille dans le troisième article[88] fourni en annexe.

Commentaire :

Une convergence des niveaux d'énergie vibrationnelle est observé.

FIGURE 4.5 – Différence d'énergie entre les niveaux d'énergie vibrationnelle calculés[88] pour les surfaces CCSD(T)/cc-pV5Z avec et sans la correction mass-velocity Darwin par rapport aux niveaux observés de la molécule PH₃.



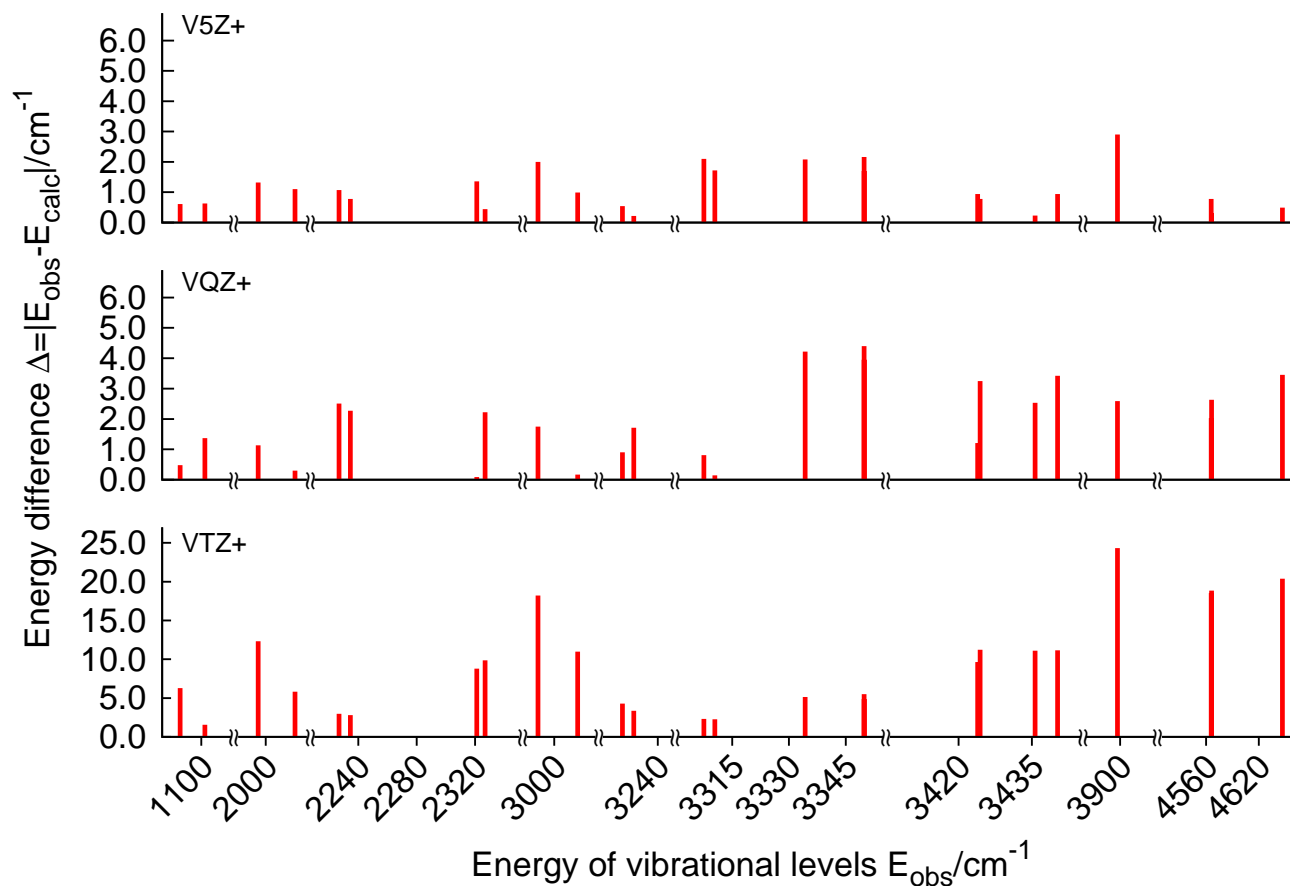
V5Z correspond aux niveaux d'énergie calculés à partir de la surface obtenue avec la méthode CCSD(T) en utilisant la base cc-pV5Z.

Le + indique la prise en compte de la correction mass-velocity Darwin.

Commentaire :

Comme pressentis, les effets relativistes apportent une contribution très significative aux niveaux d'énergie vibrationnelle.

FIGURE 4.6 – Différence d'énergie entre les niveaux d'énergie vibrationnelle calculés[88] pour les surfaces MVD+CCSD(T)/cc-pVXZ, X=T, Q, 5 et observés de la molécule PH_3 .



VXZ correspond aux niveaux d'énergie calculés à partir de la surface obtenue avec la méthode CCSD(T) en utilisant la base cc-pVXZ X=T,Q,5.

Le + indique la prise en compte de la correction mass-velocity Darwin.

Commentaire :

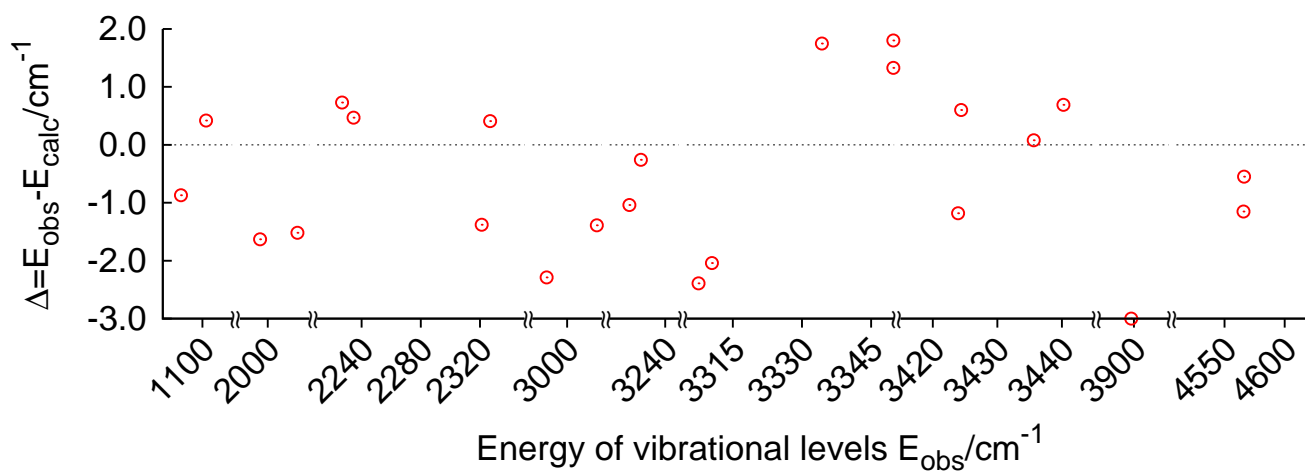
Les niveaux calculés pour la surface CCSD(T)/cc-pVTZ ajouté à la correction MVD présente une erreur allant jusqu'à 25 cm^{-1} .

Les bases cc-pVQZ et cc-pV5Z fournissent des erreurs raisonnables allant jusqu'à 3 cm^{-1} .

En accord avec le principe variationnel, la qualité de la surface est meilleure pour un nombre cardinal de la base plus grand.

Figure issue d'un poster précédant l'article

FIGURE 4.7 – Différence entre les niveaux d'énergie vibrationnelle calculés pour la surface CCSD(T)/cc-pV5Z avec la correction mass-velocity Darwin par rapport aux niveaux observés de la molécule PH_3 . Selon l'article[88].



Chapitre 5

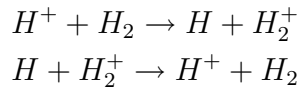
Etude de couplages non-adiabatiques de la molécule H_3^+

5.1 Introduction

Les processus de collision entre ions, atomes ou molécules jouent un rôle important dans différents domaines de la chimie et la physique des plasmas à basse énergie et des gaz ionisés. En particulier les réactions de transfert de charges apparaissant dans les phases condensées qui ont reçus ces dernières années une attention toute particulière de la part des biochimistes.

Ces réarrangements des électrons sont des phénomènes clairement non-adiabatiques puisqu'ils correspondent à des transitions entre états électroniques. Leurs études nécessitent la détermination des surfaces d'énergie potentielle des états électroniques et les couplages non-adiabatiques entre les états électroniques correspondants.

Le système H_3^+ est sujet aux plus fondamentales réactions de transfert de charges.



C'est probablement la raison pour laquelle cette molécule a attiré tant d'attention aussi bien sur le plan expérimental que théorique.

Après séparation des variables nucléaires R et électroniques r , la fonction d'onde peut s'exprimer comme une combinaison linéaire de fonctions d'onde électroniques.

$$\Psi(R, r) = \sum_{n=0}^{+\infty} \phi_n(R) \xi_n(R, r)$$

Il est bien sûr impossible de considérer une infinité d'états électroniques. Alors combien d'états électroniques la fonction d'onde Ψ doit-elle contenir pour transcrire les phénomènes observés?

Cette étude initiée par Alexander Alijah et moi-même a pour but d'apporter une partie de la réponse à cette question.

La molécule H_3^+ est sujet à des effets non-adiabatiques très forts, d'une part par la légèreté des noyaux qui la compose, d'autre part par les symétries de son Hamiltonien causant une intersection conique dans sa configuration D_{3h} entre son premier et second état électronique singulet excité. Une trace remarquable de ces effets est l'apparition d'une phase géométrique ou phase de Berry[95, 96] dans la fonction d'onde. Cette étude propose d'exploiter ce phénomène modélisé à travers le travail de Baer[97, 98, 99] pour justifier ou non l'emploi d'une fonction d'onde à deux états électroniques.

Dans ce chapitre, la transformation adiabatique-diabatique et les effets de phase géométrique seront présentés. Une méthode pour déduire le comportement local à l'intersection conique est proposée. Les coordonnées Hypersphériques particulièrement bien adaptées aux symétries du problème seront utilisées, l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire exprimé dans ces coordonnées hypersphériques ainsi que la matrice Jacobienne associée à la transformation de coordonnées seront dérivés. Les surfaces d'énergie potentielle des trois premiers états électroniques ainsi que leurs couplages non-adiabatiques seront calculés par méthodes de chimie quantique. Ces couplages cartésiens seront réexprimés en couplages hypersphériques grâce à la matrice Jacobienne pour finalement étudier les effets de phases géométriques.

5.2 Transformation adiabatique-diabatique et effets de phase géométrique

Pour traiter les effets non-adiabatiques des molécules en s'appuyant sur la séparation des variables nucléaires R et électroniques r , nous utilisons une fonction d'onde combinaison linéaire de $N+1$ fonctions propres de l'Hamiltonien électronique (fonctions adiabatiques).

$$\Psi(R, r) = \sum_{k=0}^N \phi_k(R) \xi_k(R, r) \quad (5.1)$$

avec

$$\hat{H}_e \xi_i(R, r) = V_i(R) \xi_i(R, r) \quad (5.2)$$

Pour simplifier les notations, $\nabla^\dagger = \left(\frac{i\hbar}{\sqrt{2m_1}} \frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{i\hbar}{\sqrt{2m_1}} \frac{\partial}{\partial y_1}, \frac{i\hbar}{\sqrt{2m_1}} \frac{\partial}{\partial z_1}, \dots, \frac{i\hbar}{\sqrt{2m_n}} \frac{\partial}{\partial z_n} \right)$ tel que $\hat{T}_n = \nabla^\dagger \cdot \nabla$, où n est le nombre de noyaux du système.

Ainsi l'Hamiltonien moléculaire s'écrit

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{H}_e = \nabla^2 + \hat{H}_e \quad (5.3)$$

En appliquant l'Hamiltonien moléculaire à cette fonction d'onde et en projetant sur la fonction d'onde électronique $\xi_i(R, r)$, l'équation de Schrödinger devient

$$\sum_{j=0}^N \langle \xi_i | \xi_j \rangle \nabla^2 \phi_j(R) + 2 \langle \xi_i | \nabla \xi_j \rangle \nabla \phi_j(R) + \langle \xi_i | \nabla^2 \xi_j \rangle \phi_j(R) + \langle \xi_i | \xi_j \rangle (V_i(R) - E) \phi_j(R) = 0 \quad (5.4)$$

Nous obtenons un système de $N+1$ équations linéaires couplées où $|\xi_i\rangle$ est l'état électronique i en notation de Dirac et l'intégration est réalisée sur les coordonnées électroniques.

En réécrivant ce système sous forme matriciel nous avons

$$I\nabla^2\phi + 2\tau^{(1)}\nabla\phi + (\tau^{(2)} + V - IE)\phi = 0 \quad (5.5)$$

Avec I la matrice identité, $\phi^\dagger = (\phi_0(R), \phi_1(R), \dots, \phi_N(R))$ et

$$\tau_{ij}^{(1)} = \langle \xi_i | \nabla \xi_j \rangle \quad (5.6)$$

$$\tau_{ij}^{(2)} = \langle \xi_i | \nabla^2 \xi_j \rangle \quad (5.7)$$

$$V_{ij} = V_i(R)\delta_{ij} \quad (5.8)$$

Jusqu'à présent la seule approximation faite est de considérer un nombre fini $N+1$ de fonctions d'onde électroniques dans le développement de la fonction d'onde moléculaire. Nous introduisons alors la deuxième approximation résidant dans l'emploi de la relation de fermeture (décomposition de l'unité) sur un nombre fini d'états.

Ainsi

$$(I\nabla + \tau^{(1)})^2\phi + (V - IE)\phi = 0 \quad (5.9)$$

Les dérivées de $\tau_{ij}^{(1)}$ et la relation de fermeture tronquée à $N+1$ états électroniques $I = \sum_{i=0}^N |\xi_i\rangle\langle\xi_i|$ sont utilisées.

$$\begin{aligned} \nabla \langle \xi_i | \nabla \xi_j \rangle &= \langle \nabla \xi_i | \nabla \xi_j \rangle + \langle \xi_i | \nabla^2 \xi_j \rangle \\ &\cong \sum_{k=0}^N \langle \nabla \xi_i | \xi_k \rangle \langle \xi_k | \nabla \xi_j \rangle + \langle \xi_i | \nabla^2 \xi_j \rangle \\ &\cong - \sum_{k=0}^N \langle \xi_i | \nabla \xi_k \rangle \langle \xi_k | \nabla \xi_j \rangle + \langle \xi_i | \nabla^2 \xi_j \rangle \end{aligned}$$

C'est à dire

$$\tau^{(2)} \cong \nabla\tau^{(1)} + \tau^{(1)}\tau^{(1)} \quad (5.10)$$

La transformation unitaire A , telle que $\phi = A\psi$, transforme l'équation 5.9 en

$$I\nabla^2\psi + (A^\dagger VA - E)\psi = 0 \quad (5.11)$$

Cette transformation nommée transformation adiabatique-diabatique[97] permet un couplage des états électroniques uniquement par les termes de potentiel et vérifie la condition

$$\nabla A + \tau^{(1)}A = 0 \quad (5.12)$$

Intéressons nous plus particulièrement au cas du système à 2 états électroniques en représentation diabatique.

En se plaçant sur un chemin $s = s(\theta)$ paramétrisé par la variable θ , il nous faut alors résoudre

$$\frac{\partial A}{\partial \theta} + \tau_\theta^{(1)}A = 0 \quad (5.13)$$

avec

$$\tau_\theta^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & \tau \\ -\tau & 0 \end{pmatrix} \quad (5.14)$$

et $\tau = \langle \xi_0 | \frac{\partial}{\partial \theta} \xi_1 \rangle$.

En utilisant la matrice diagonale D telle que $\tau_\theta^{(1)} = PDP^{-1}$ et $B = P^{-1}A$

$$D = \begin{pmatrix} i\tau & 0 \\ 0 & -i\tau \end{pmatrix} \quad (5.15)$$

et

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -i & i \end{pmatrix} \quad (5.16)$$

alors

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial \theta} &= -PDP^{-1}A \\ P^{-1} \frac{\partial A}{\partial \theta} &= \frac{\partial P^{-1}A}{\partial \theta} - \frac{\partial P^{-1}}{\partial \theta} A = -DP^{-1}A \\ \frac{\partial B}{\partial \theta} &= -DB + \frac{\partial P^{-1}}{\partial \theta} PB \end{aligned}$$

Les matrice P et P^{-1} étant constantes, alors

$$\frac{\partial B}{\partial \theta} = \begin{pmatrix} \frac{\partial B_{11}}{\partial \theta} & \frac{\partial B_{12}}{\partial \theta} \\ \frac{\partial B_{21}}{\partial \theta} & \frac{\partial B_{22}}{\partial \theta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -i\tau B_{11} & -i\tau B_{12} \\ i\tau B_{21} & i\tau B_{22} \end{pmatrix} = -DB \quad (5.17)$$

Cette équation se résout facilement

$$B = \begin{pmatrix} c_1 \exp\left(-i \int_0^\theta \tau(\theta') d\theta'\right) & c_2 \exp\left(-i \int_0^\theta \tau(\theta') d\theta'\right) \\ c_3 \exp\left(i \int_0^\theta \tau(\theta') d\theta'\right) & c_4 \exp\left(i \int_0^\theta \tau(\theta') d\theta'\right) \end{pmatrix} \quad (5.18)$$

Avec $A = PB$, l'unitarité de A impose $4c_1c_3 = 1$, $4c_2c_4 = 1$ et $c_1c_4 + c_2c_3 = 0$.

Puisque $A(-\phi)A(\phi) = I = A^\dagger(\phi)A(\phi)$ alors nous obtenons $c_1 = \frac{1}{2}$, $c_3 = \frac{1}{2}$, $c_2 = \frac{i}{2}$ et $c_4 = -\frac{i}{2}$.

Finalement

$$A = \begin{pmatrix} \cos\left(\int_0^\theta \tau(\theta') d\theta'\right) & -\sin\left(\int_0^\theta \tau(\theta') d\theta'\right) \\ \sin\left(\int_0^\theta \tau(\theta') d\theta'\right) & \cos\left(\int_0^\theta \tau(\theta') d\theta'\right) \end{pmatrix} \quad (5.19)$$

Remarquons que si en parcourant le chemin nous nous plaçons en $\theta = \beta$ dans la même configuration que $\theta = 0$, cette invariance du problème doit ce retrouver dans l'équation 5.11.

Avec $A(\theta = 0) = I$ et en notant $\Phi(\theta) = \int_0^\theta \tau(\theta') d\theta'$, cette condition impose,

$$A(\theta = \beta)^\dagger V A(\theta = \beta) = A(\theta = 0)^\dagger V A(\theta = 0) = V \quad (5.20)$$

$$\begin{pmatrix} V_1 \cos^2(\Phi(\beta)) + V_2 \sin^2(\Phi(\beta)) & (V_2 - V_1) \cos(\Phi(\beta)) \sin(\Phi(\beta)) \\ (V_2 - V_1) \cos(\Phi(\beta)) \sin(\Phi(\beta)) & V_1 \sin^2(\Phi(\beta)) + V_2 \cos^2(\Phi(\beta)) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_1 & 0 \\ 0 & V_2 \end{pmatrix}$$

En d'autres termes $\cos(\Phi(\beta)) = \pm 1$, $\sin(\Phi(\beta)) = 0$ et $\cos(\Phi(\beta))\sin(\Phi(\beta)) = 0$.

En conclusion, cette simple invariance est la cause de la quantification du couplage non-adiabatique

$$\Phi(\beta) = \int_0^\beta \tau(\theta') d\theta' = \pm k\pi \quad (5.21)$$

C'est cette condition que nous exploiterons pour confirmer ou réfuter l'approximation de la fonction d'onde à 2 états électroniques pour la molécule H_3^+ .

5.3 Comportement local à l'intersection conique

Soit un hamiltonien \hat{H} dépendant paramétriquement d'une variable Q . Soient Ψ_a, Ψ_b les 2 uniques états propres dégénérés d'énergie ϵ de l'Hamiltonien \hat{H} .

$$\hat{H}\Psi_a(Q) = \epsilon\Psi_a(Q) \quad (5.22)$$

$$\hat{H}\Psi_b(Q) = \epsilon\Psi_b(Q) \quad (5.23)$$

Si la variable Q est telle que $\frac{\partial \hat{H}}{\partial Q} = 0$ alors en différenciant les équations aux valeurs propres des états Ψ_a, Ψ_b nous obtenons

$$\hat{H} \frac{\partial \Psi_a(Q)}{\partial Q} = \epsilon \frac{\partial \Psi_a(Q)}{\partial Q} \quad (5.24)$$

$$\hat{H} \frac{\partial \Psi_b(Q)}{\partial Q} = \epsilon \frac{\partial \Psi_b(Q)}{\partial Q} \quad (5.25)$$

$\frac{\partial \Psi_a(Q)}{\partial Q}$ et $\frac{\partial \Psi_b(Q)}{\partial Q}$ sont états propre d'énergie ϵ et peuvent par conséquent s'exprimer comme combinaison linéaire des états Ψ_a, Ψ_b .

Ainsi,

$$\frac{\partial \Psi_a(Q)}{\partial Q} = C_{a,a}\Psi_a(Q) + C_{a,b}\Psi_b(Q) \quad (5.26)$$

$$\frac{\partial \Psi_b(Q)}{\partial Q} = C_{b,a}\Psi_a(Q) + C_{b,b}\Psi_b(Q) \quad (5.27)$$

Soient r les variables non-paramétriques de \hat{H} et définissons le produit scalaire associé à l'espace de Hilbert des fonctions continues à valeur réelle défini comme $\langle f|g \rangle = \int (f \cdot g) dr$.

Pour un ensemble d'état propre $\phi_n(Q)$ réel, orthogonaux et normalisés à 1, une intégration par partie donne

$$\tau_{m,n} = \left\langle \phi_m(Q) \left| \frac{\partial \phi_n(Q)}{\partial Q} \right. \right\rangle = - \left\langle \phi_n(Q) \left| \frac{\partial \phi_m(Q)}{\partial Q} \right. \right\rangle = -\tau_{n,m} \quad (5.28)$$

ce qui implique $\tau_{n,n} = 0$.

En projetant les équations 5.26 et 5.27 sur les sous-espaces engendrés par Ψ_a Ψ_b , nous déduisons $C_{a,a} = \tau_{a,a} = 0$, $\tau_{b,b} = C_{b,b} = 0$ et $C_{a,b} = \tau_{b,a} = -\tau_{a,b} = -C_{b,a}$. En notant $\tau_{b,a} = \tau$ nous obtenons

$$\frac{\partial \Psi_a(Q)}{\partial Q} = \tau \Psi_b(Q) \quad (5.29)$$

$$\frac{\partial \Psi_b(Q)}{\partial Q} = -\tau \Psi_a(Q) \quad (5.30)$$

Par ailleurs, la projection de les équations 5.26 et 5.27 sur un état Ψ_i différent de Ψ_a et Ψ_b impose $\tau_{i,a} = 0$ et $\tau_{i,b} = 0$ pour tout état Ψ_i .

La résolution de ce système d'équations en imposant les conditions d'orthonormalisation de Ψ_a et Ψ_b donne les solutions

$$\Psi_a(Q) = C^{te} \cos(\tau Q) \quad (5.31)$$

$$\Psi_b(Q) = -C^{te} \sin(\tau Q) \quad (5.32)$$

De plus, une transformation $Q' = Q + \beta$ laissant inchangé l'Hamiltonien laisse aussi inchangée la probabilité de présence des fonctions d'onde. Cette condition impose alors

$$\cos(2\tau\beta) = 1 \quad (5.33)$$

$$\sin(2\tau\beta) = 0 \quad (5.34)$$

C'est a dire $\tau\beta = k\pi$.

Si k est impair, le parcours du chemin jusqu'à β change le signe de la fonction d'onde électronique. k pair ne change pas le signe.

En résumé, en ce point particulier ou $\frac{\partial \hat{H}}{\partial Q} = 0$, deux états propres dégénérés sont nécessairement découplés de tous les autre états propres pour la variable Q et le couplage non-adiabatique τ entre ces deux états dégénérés doit nécessairement vérifier la condition $\tau = \frac{k\pi}{\beta}$. Cette démonstration se généralise facilement à N états dégénérés.

Application :

Les deux premiers états excités de la molécule H_3^+ dans sa configuration D_{3h} sont dégénérés. La variable ϕ hypersphérique fixe (décrite par la suite) évolue de 0 à $\beta=2\pi$. Par conséquent, le couplage non-adiabatique associé à la variable ϕ à l'intersection conique vérifiant d'ailleurs la condition $\frac{\partial \hat{H}}{\partial Q} = 0$ et produisant un changement de signe dans la fonction d'onde doit nécessairement être égale à $\tau = \frac{\pi}{\beta} = \frac{1}{2}$.

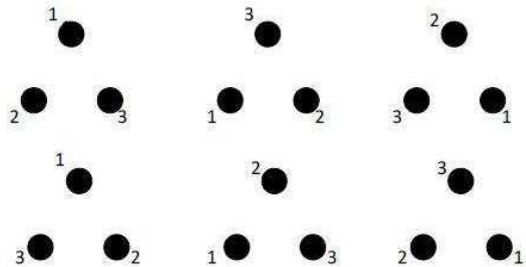
Les termes de couplages compliqués à calculer, deviennent en ce point très particulier qu'est l'intersection conique évaluable par de simple considération de symétrie.

5.4 Coordonnées hypersphériques

Nous avons démontré précédemment que des propriétés aussi fondamentales que les invariances par opération de symétrie sont la cause de phénomènes tout à fait singuliers.

H_3^+ est une molécule particulièrement symétrique. Elle possède bien sûr les invariances par translation et rotation, mais aussi possède 5 configurations de ses noyaux équivalentes à 123 obtenue par permutation de 2 protons, 213, 321, 132 et par permutation cyclique 312 et 231. Pour étudier cette molécule ou les molécules possédant les mêmes symétries telles que O_3 , nous devons choisir un système de coordonnées bien adapté et traduisant toutes ces symétries.

FIGURE 5.1 – Configurations équivalentes obtenues par permutation de 2 protons ou par permutation cyclique de 3 protons.



Les symétries de permutations sont des symétries ponctuelles et ne correspondent à aucune variable à l'instar des opérations de symétrie continue de translation et rotation. Il est toutefois possible de construire un système de coordonnées nommé hypersphérique[100, 101] transcrivant grâce à ces coordonnées θ et ϕ les permutations de deux particules et permutations cycliques.

Nous utiliserons ce système de coordonnées pour étudier la molécule H_3^+ .

La transformation des couplages non-adiabatiques cartésiens en hypersphériques nécessite l'utilisation de la matrice Jacobienne associée à cette transformation de coordonnées. La littérature propose uniquement l'opérateur d'énergie cinétique, nous recalculerons donc dans ce qui suit pour les coordonnées hypersphériques d'un système de 3 particules de masse m : la matrice Jacobienne associée à cette transformation de coordonnées, son déterminant et l'opérateur d'énergie cinétique.

Soient X le système de coordonnées cartésiennes de 3 particules $(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, x_3, y_3, z_3)$ et H un système de coordonnées hypersphériques $(X, Y, Z, \alpha, \beta, \gamma, \rho, \theta, \phi)$ avec X, Y, Z les coordonnées cartésiennes du centre des masses, α, β, γ les trois angles d'Euler et ρ, θ, ϕ les rayon et angles hypersphériques.

La transformation des coordonnées cartésiennes vers les coordonnées de Jacobi cartésiennes permet de découpler toutes les variables dans l'opérateur d'énergie cinétique.

$$\mu = \frac{\sqrt{3}}{3}m \quad (5.35)$$

$$d3 = \sqrt{\frac{2}{\sqrt{3}}} \quad (5.36)$$

$$P_{Cart-Jaco} \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ -\frac{d_3}{2} & -\frac{d_3}{2} & d_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X_i \\ R_i \\ r_i \end{pmatrix} \quad (5.37)$$

Ainsi l'opérateur d'énergie cinétique en coordonnées de Jacobi cartésiennes s'écrit

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2(3m)} \nabla_X^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} (\nabla_r^2 + \nabla_R^2) \quad (5.38)$$

La rotation R par rapport au centre des masses régie par les angles d'Euler est ensuite prise en compte.

R_α et R_γ rotation d'axe oz et R_β rotation d'axe oy et $R = R_\gamma R_\beta R_\alpha$.

$$R_\alpha = \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & \sin(\alpha) & 0 \\ -\sin(\alpha) & \cos(\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$R_\beta = \begin{pmatrix} \cos(\beta) & 0 & \sin(\beta) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\beta) & 0 & \cos(\beta) \end{pmatrix}$$

$$R_\gamma = \begin{pmatrix} \cos(\gamma) & \sin(\gamma) & 0 \\ -\sin(\gamma) & \cos(\gamma) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Et ρ, θ, ϕ sont liés aux coordonnées de Jacobi cartésiennes fixe (sans rotation) tel que le produit d'inertie $I_{xy} = \sum_i m_i x_i y_i = 0$ i.e.

$$\begin{aligned} R_x &= \rho \cos\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\phi}{2}\right) \\ R_y &= -\rho \sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\phi}{2}\right) \\ r_x &= \rho \cos\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\phi}{2}\right) \\ r_y &= \rho \sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\phi}{2}\right) \end{aligned} \quad (5.39)$$

Finalement, nous pouvons relier les coordonnées hypersphériques aux coordonnées cartésiennes.

$$\begin{aligned} x_i &= X + \frac{\sqrt{2}\sqrt[4]{3}}{3} \rho \cos(\alpha) \cos(\beta) \cos(\gamma) \sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\phi}{2} + \frac{2i\pi}{3}\right) \\ &+ \frac{\sqrt{2}\sqrt[4]{3}}{3} \rho \sin(\alpha) \cos(\beta) \sin(\gamma) \cos\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\phi}{2} + \frac{2i\pi}{3}\right) \\ &- \frac{\sqrt{2}\sqrt[4]{3}}{3} \rho \sin(\alpha) \sin(\gamma) \sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\phi}{2} + \frac{2i\pi}{3}\right) \\ &+ \frac{\sqrt{2}\sqrt[4]{3}}{3} \rho \cos(\alpha) \sin(\gamma) \cos\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\phi}{2} + \frac{2i\pi}{3}\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
y_i = & Y - \frac{\sqrt{2}\sqrt[4]{3}}{3}\rho\cos(\alpha)\cos(\beta)\sin(\gamma)\sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\theta}{2}\right)\cos\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\phi}{2} + \frac{2i\pi}{3}\right) \\
& - \frac{\sqrt{2}\sqrt[4]{3}}{3}\rho\sin(\alpha)\cos(\beta)\sin(\gamma)\cos\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\theta}{2}\right)\sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\phi}{2} + \frac{2i\pi}{3}\right) \\
& - \frac{\sqrt{2}\sqrt[4]{3}}{3}\rho\sin(\alpha)\sin(\gamma)\sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\theta}{2}\right)\cos\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\phi}{2} + \frac{2i\pi}{3}\right) \\
& + \frac{\sqrt{2}\sqrt[4]{3}}{3}\rho\cos(\alpha)\cos(\gamma)\cos\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\theta}{2}\right)\sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\phi}{2} + \frac{2i\pi}{3}\right) \\
z_i = & Z - \frac{\sqrt{2}\sqrt[4]{3}}{3}\rho\cos(\alpha)\sin(\beta)\sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\theta}{2}\right)\cos\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\phi}{2} + \frac{2i\pi}{3}\right) \\
& - \frac{\sqrt{2}\sqrt[4]{3}}{3}\rho\sin(\alpha)\sin(\beta)\cos\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\theta}{2}\right)\sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\phi}{2} + \frac{2i\pi}{3}\right)
\end{aligned}$$

Nous remarquons que la transformation $\phi \rightarrow \phi + \frac{4\pi}{3}$ réalise une permutation cyclique des 3 particules.

La matrice jacobienne associée à cette transformation est calculée par dérivation des coordonnées cartésiennes par les coordonnées hypersphériques. ex : $J_{x_2,\alpha} = \frac{\partial x_2}{\partial \alpha}$. La matrice Jacobienne étant connue, nous pouvons calculer son déterminant

$$\det(J) = \frac{1}{8}\rho^5 \sin(\beta)\cos(\theta)\sin(\theta) \quad (5.40)$$

Ainsi

$$dx_1 dx_2 dx_3 dy_1 dy_2 dy_3 dz_1 dz_2 dz_3 = \frac{1}{8}\rho^5 \sin(\beta)\cos(\theta)\sin(\theta) dX dY dZ d\alpha d\beta d\gamma d\rho d\theta d\phi \quad (5.41)$$

En possession de la matrice J, les couplages non-adiabatiques hypersphériques s'expriment simplement

$$\left\langle i \left| \frac{\partial}{\partial \phi} j \right. \right\rangle = \frac{\partial x_1}{\partial \phi} \left\langle i \left| \frac{\partial}{\partial x_1} j \right. \right\rangle + \frac{\partial y_1}{\partial \phi} \left\langle i \left| \frac{\partial}{\partial y_1} j \right. \right\rangle + \dots + \frac{\partial z_3}{\partial \phi} \left\langle i \left| \frac{\partial}{\partial z_3} j \right. \right\rangle \quad (5.42)$$

Pour cette étude, seules les symétries de permutation cyclique nous intéressent, nous placerons donc la molécule dans le plan xoy du référentiel du centre des masses tel que $X = Y = Z = 0$ et $\alpha = \beta = \gamma = 0$. Finalement, nous obtenons la formule liant les couplages non-adiabatiques cartésiens au couplage non-adiabatique de la variable ϕ

$$\begin{aligned}
\left\langle i \left| \frac{\partial}{\partial \phi} j \right. \right\rangle = & \frac{\sqrt{2}\sqrt[4]{3}}{6}\rho \sum_{k=1}^3 (-1)^k \sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\phi}{2} + \frac{2k\pi}{3}\right) \left\langle i \left| \frac{\partial}{\partial x_k} j \right. \right\rangle \\
& + \frac{\sqrt{2}\sqrt[4]{3}}{6}\rho \sum_{k=1}^3 \cos\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\phi}{2} + \frac{2k\pi}{3}\right) \left\langle i \left| \frac{\partial}{\partial y_k} j \right. \right\rangle \\
& + \frac{\sqrt{2}\sqrt[4]{3}}{6}\rho \sum_{k=1}^3 0 \cdot \left\langle i \left| \frac{\partial}{\partial z_k} j \right. \right\rangle
\end{aligned} \quad (5.43)$$

Nous pouvons ensuite construire l'opérateur d'énergie cinétique en coordonnées hypersphériques.

En écrivant les dérivées sous forme de vecteurs $\partial_X^\dagger = (\frac{\partial}{\partial x_1}^\dagger, \frac{\partial}{\partial y_1}^\dagger, \dots, \frac{\partial}{\partial z_3}^\dagger)$ et $\partial_H^\dagger = (\frac{\partial}{\partial X}^\dagger, \frac{\partial}{\partial Y}^\dagger, \dots, \frac{\partial}{\partial \phi}^\dagger)$, alors

$$\partial_H = J\partial_X \quad (5.44)$$

ou

$$\partial_X = J^{-1}\partial_H \quad (5.45)$$

En nommant M la matrice

$$M = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_1} & 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_1} & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_1} & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_2} & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{1}{m_3} \end{pmatrix} \quad (5.46)$$

Alors

$$\hat{T} = \frac{\hbar^2}{2}\partial_X^\dagger M\partial_X = \frac{\hbar^2}{2}\partial_H^\dagger J^{-1\dagger}MJ^{-1}\partial_H \quad (5.47)$$

Nous obtenons finalement l'opérateur d'énergie cinétique vibrationnel

$$\hat{T} = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\partial}{\partial \rho}^\dagger \frac{\sqrt{3}}{m} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\partial}{\partial \theta}^\dagger \frac{4\sqrt{3}}{m\rho^2} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial}{\partial \phi}^\dagger \frac{4\sqrt{3}}{m\rho^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (5.48)$$

En utilisant l'intégration par partie suivante avec $[\psi \frac{\partial}{\partial q} \psi |J|] = 0$,

$$\begin{aligned} \int \left(\psi \frac{\partial}{\partial q}^\dagger \right) \left(\frac{\partial}{\partial q} \psi \right) |J| dq &= \int \left(\frac{\partial}{\partial q} \psi \right) \left(\frac{\partial}{\partial q} \psi \right) |J| dq \\ &= - \int \psi \left(\frac{\partial^2}{\partial q^2} \psi + \frac{\frac{\partial |J|}{\partial q}}{|J|} \frac{\partial}{\partial q} \psi \right) |J| dq \end{aligned} \quad (5.49)$$

et $\frac{\frac{\partial |J|}{\partial \rho}}{|J|} = \frac{5}{\rho}$, $\frac{\frac{\partial |J|}{\partial \phi}}{|J|} = 0$ et $\frac{\frac{\partial |J|}{\partial \theta}}{|J|} = \frac{\cos^2(\theta) - \sin^2(\theta)}{\cos(\theta)\sin(\theta)}$, l'opérateur d'énergie cinétique vibrationnel se réécrit

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2\sqrt{3}}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{5}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos^2(\theta) - \sin^2(\theta)}{\cos(\theta)\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\rho^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (5.50)$$

5.5 Couplages non-adiabatiques et phase géométrique de la molécule H_3^+

Nous utiliserons dans cette partie un type de coordonnées hypersphériques légèrement modifié re-dressant la molécule en appliquant une rotation d'angle $\frac{\phi}{2}$ au système. Les figures 5.2 et 5.3 présentent les chemins pour les deux types de coordonnées.

Nous allons dans cette partie appliquer la formule $\Phi(\beta) = \int_0^\beta \tau(\theta') d\theta' =_{\pm} k\pi$, le long de chemins "hypersphériques fixe" décrits pour les variables ρ , θ constantes et ϕ parcourant 2π présenté dans la figure 5.3.

Les 3 premiers états électroniques de H_3^+ sont calculés en utilisant la méthode de chimie quantique MR-CISD proposé dans le logiciel COLUMBUS[37]. Le système étudié ne possède que 2 électrons, les single et double excitations suffisent à explorer toutes les configurations accessibles pour une base donnée. La méthode employée est donc FullCI.

Des surfaces d'énergie potentielle de très haute qualité pour H_3^+ ont été calculées par Viegas, Alijah et Varandas[102], mais le but de cette étude est d'observer le comportement des effets non-adiabatiques tel qu'il l'a été fait pour H_3 [103] ou H_3^+ [104], ainsi l'utilisation de la base cc-pVQZ est suffisante pour ce travail.

73 énergies ont été calculés pour chaque configuration $\rho = 3$ Bohr, $\theta = 1^\circ, 5^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 40^\circ, 50^\circ, 60^\circ$. Les surfaces d'énergie potentielle obtenues sont présentées dans les figures 5.4 et 5.5. Les couplages non-adiabatiques(NADc) d'ordre 1 sont calculés à l'aide du logiciel COLUMBUS[37] utilisant les techniques de gradient analytiques[86]. Ces couplages sont calculés pour les gradients cartésiens. Ceux-ci peuvent être réexprimés en gradient hypersphérique de variable ϕ . Avec la formule établie précédemment

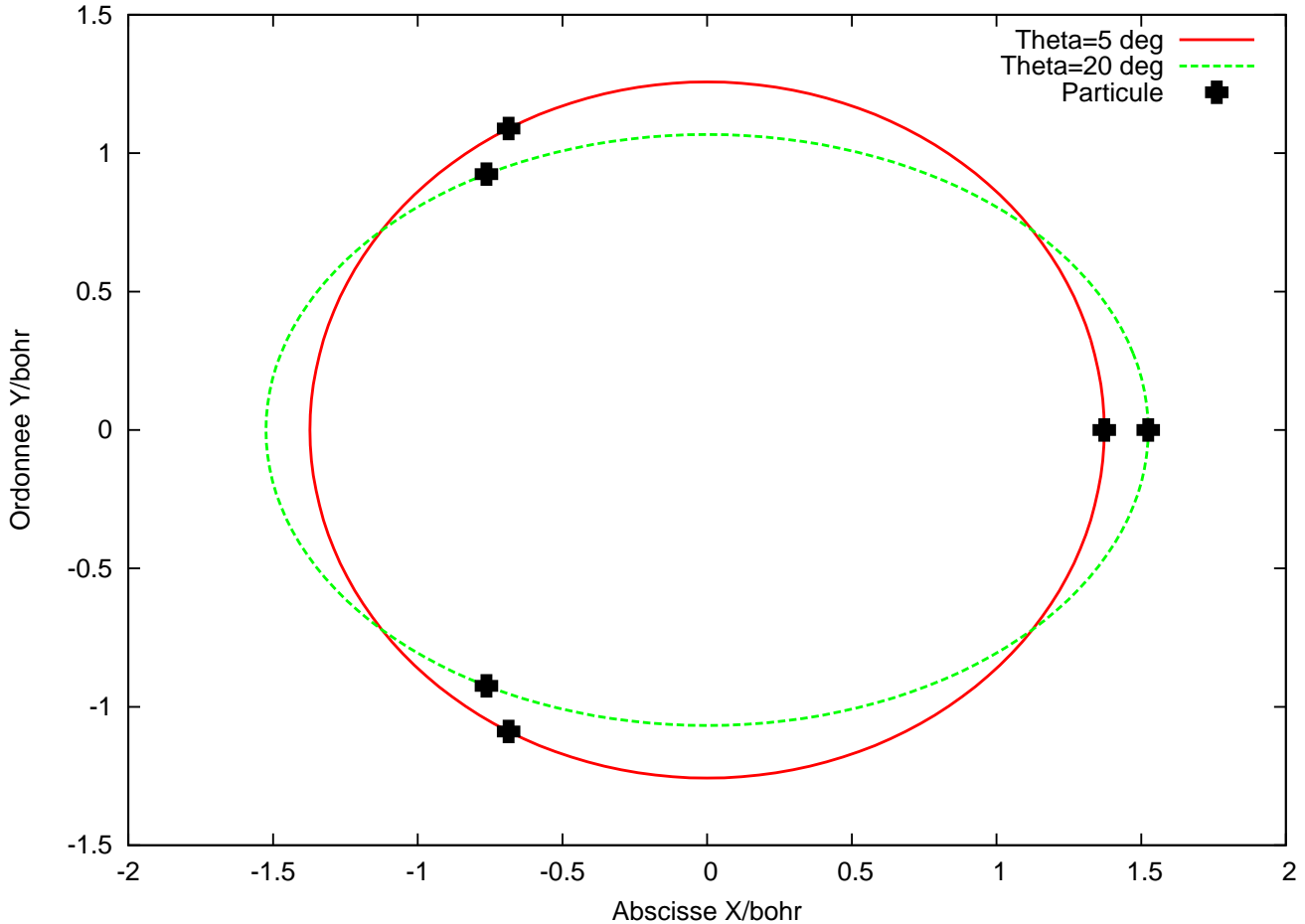
$$\begin{aligned} \left\langle i \left| \frac{\partial}{\partial \phi} j \right. \right\rangle &= \frac{\sqrt{2}\sqrt[4]{3}}{6} \rho \sum_{k=1}^3 (-1)^k \cdot \sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\phi}{2} + \frac{2k\pi}{3}\right) \left\langle i \left| \frac{\partial}{\partial x_k} j \right. \right\rangle \\ &+ \frac{\sqrt{2}\sqrt[4]{3}}{6} \rho \sum_{k=1}^3 \cos\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\phi}{2} + \frac{2k\pi}{3}\right) \left\langle i \left| \frac{\partial}{\partial y_k} j \right. \right\rangle \\ &+ \frac{\sqrt{2}\sqrt[4]{3}}{6} \rho \sum_{k=1}^3 0 \cdot \left\langle i \left| \frac{\partial}{\partial z_k} j \right. \right\rangle \end{aligned}$$

De la même manière, ceux-ci vont être réexprimés en gradient hypersphérique fixe de variable ϕ puis utilisés. Nous obtenons après avoir fixé une phase, les couplages présentés dans les figures 5.6, 5.7 et 5.8.

Nous appliquons à présent la formule 5.21 avec $\beta = 2\pi$ sur les chemins avec θ constant. Les integrales sont présentées dans les figures 5.9, 5.10 et 5.11.

La condition de quantification du couplage non-adiabatique imposée par la symétrie de la molécule est mise en défaut lorsque l'on s'éloigne de la configuration D_{3h} . Il semblerait qu'une transition partant du premier état électronique excité pour arriver au second (et inversement), mette en jeu un nombre d'états électroniques supérieur à 2.

FIGURE 5.2 – Chemins “hypersphériques” décrits par les trois particules pour $\rho = 3$ Bohr, $\theta = \frac{\pi}{36}, \frac{\pi}{9}$ et ϕ parcourant $\frac{4\pi}{3}$.



Commentaire :

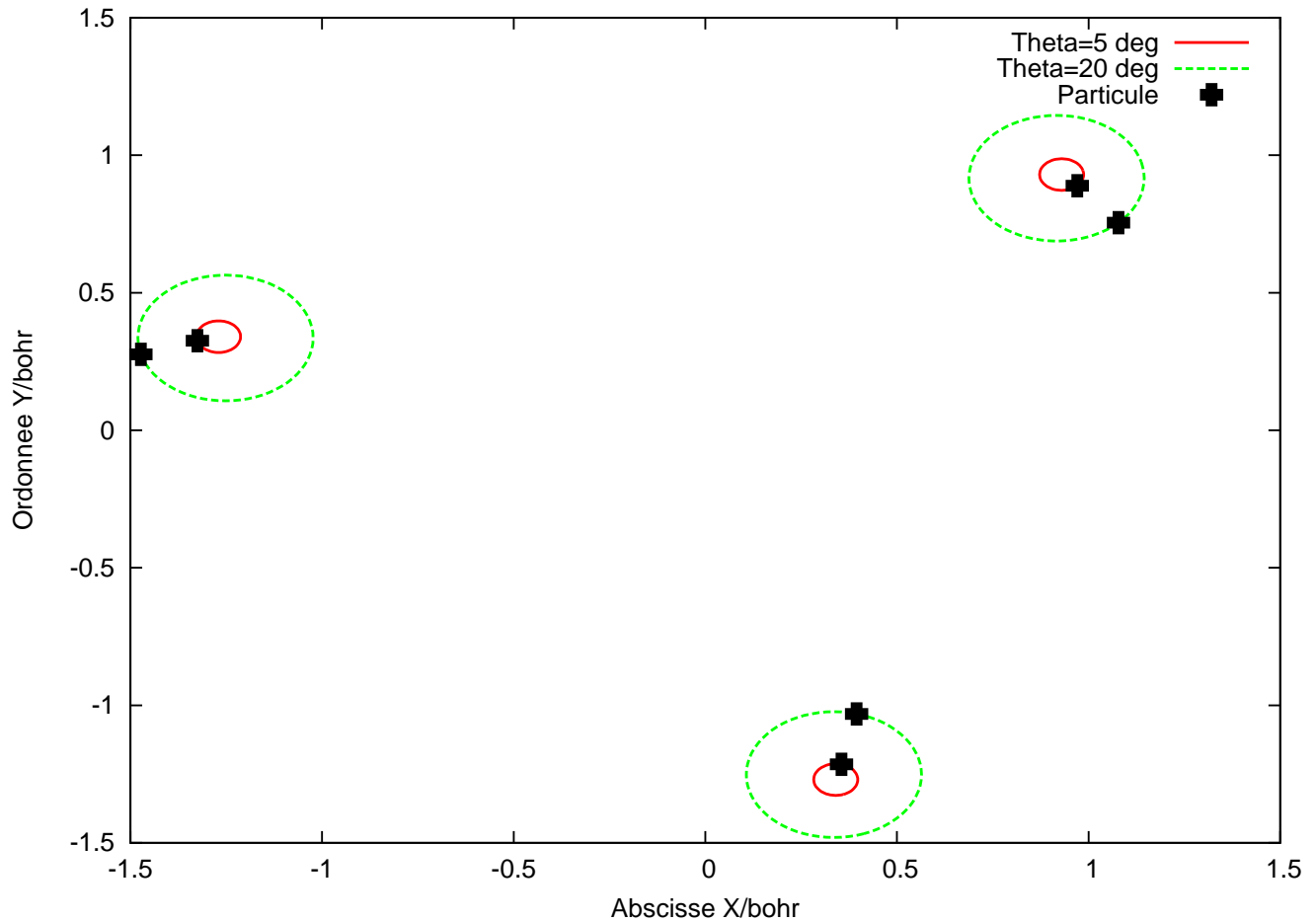
Comme le montre la formule de distance entre particules illustrée par cette figure,

$$R_{ij} = \frac{\rho}{\sqrt[4]{3}} \sqrt{1 + \sin(\theta) \sin\left(\phi + \frac{2(i+j)\pi}{3}\right)} \quad (5.51)$$

les trois particules forment un triangle équilatéral pour $\theta = 0$. Cette configuration de symétrie D_{3h} de la molécule H_3^+ présente une intersection conique entre ses premier et second états électroniques singulets excités.

Nous pouvons aussi observer que les configurations ϕ , $\phi + \frac{4\pi}{3}$ et $\phi - \frac{4\pi}{3}$ sont équivalentes et correspondent aux 2 symétries de permutations cycliques. Celles-ci sont à ne pas confondre avec les configurations $\phi + \frac{2\pi}{3}$, $\phi + \frac{6\pi}{3}$ et $\phi - \frac{2\pi}{3}$ équivalentes en terme d'énergie potentielle, mais non en terme de fonction d'onde électronique.

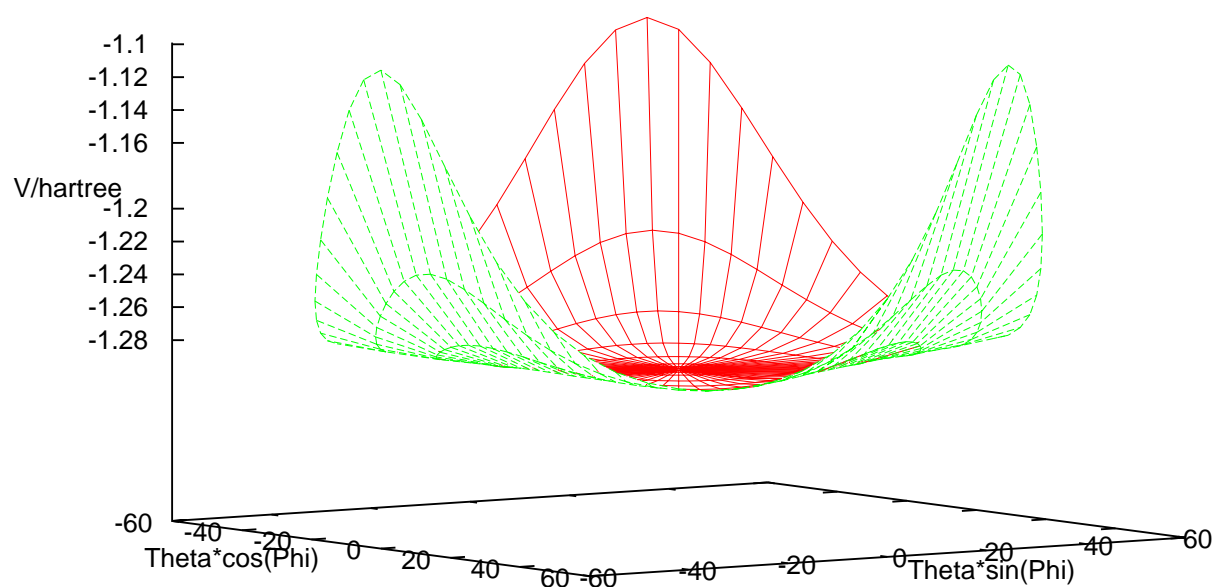
FIGURE 5.3 – Chemins “hypersphériques fixe” décrits par les trois particules pour $\rho = 3$ Bohr, $\theta = \frac{\pi}{36}, \frac{\pi}{9}$ et ϕ parcourant 2π .



Commentaire :

Les particules explorent la zone proche de l'intersection conique sans jamais l'atteindre. Les particules se repositionnent en leurs positions initiales quand $\phi = 2\pi$. Ainsi nous appliquerons la formule 5.21 en prenant $\beta = 2\pi$.

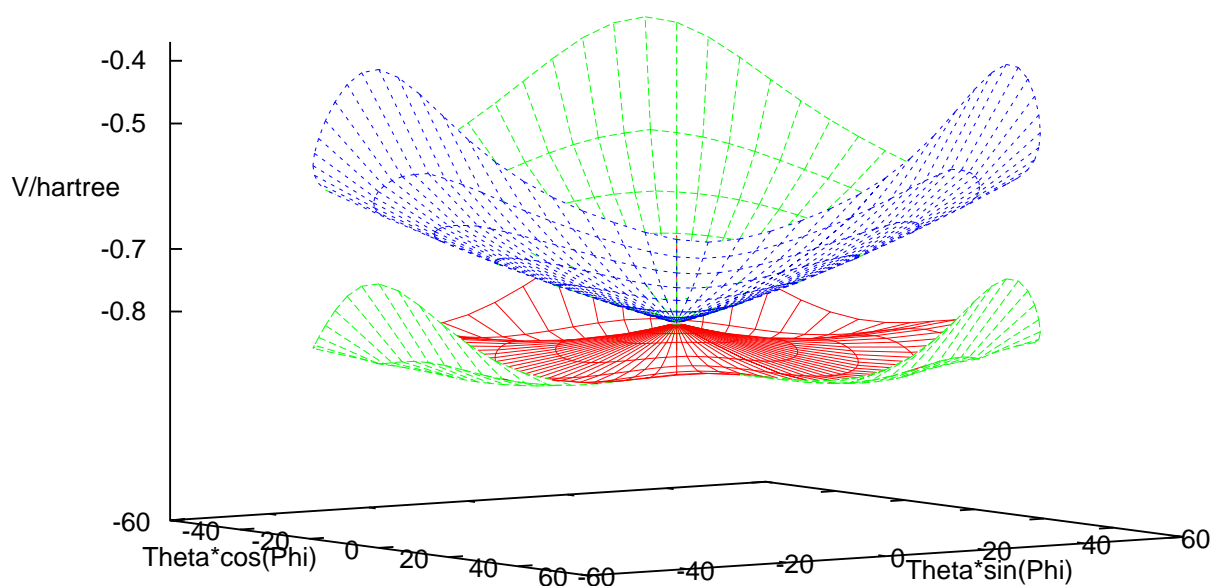
FIGURE 5.4 – Surface d'énergie potentielle de l'état fondamental électronique calculée avec la méthode FullCI/cc-pVQZ. Figure tracée en coordonnées cartésiennes ($X=\theta\sin(\phi)$, $Y=\theta\cos(\phi)$).



Commentaire :

Pour $\theta = 0$, la configuration de la molécule est de symétrie D_{3h} , invariante avec ϕ . La courbe d'énergie potentielle est donc constante en $\theta = 0$ et correspond au minimum.

FIGURE 5.5 – Intersection conique des courbes d'énergie potentielle des 1^{er} et 2nd états électroniques singulets excités calculées avec la méthode FullCI/cc-pVQZ. Figure tracée en coordonnées cartésiennes ($X=\theta\sin(\phi), Y=\theta\cos(\phi)$).



Commentaire :

Dans la configuration D_{3h} , les 1^{er} et 2nd états électroniques excités sont dégénérés, les surfaces d'énergie potentielle présentent donc une intersection conique en $\theta=0^\circ$.

FIGURE 5.6 – Surface de couplages non-adiabatiques $\langle 2 | \frac{\partial}{\partial \phi} 1 \rangle$ calculés avec la méthode FullCI/cc-pVQZ.

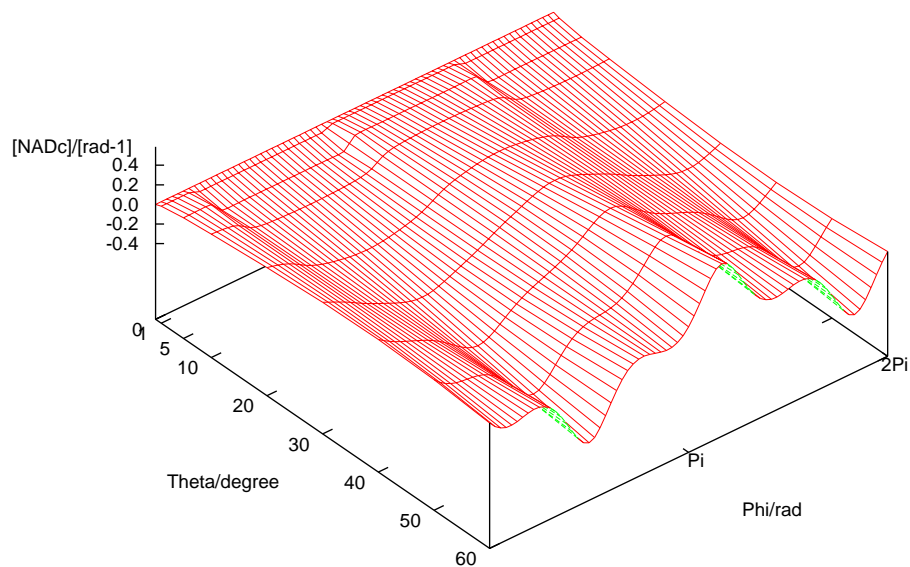


FIGURE 5.7 – Surface de couplages non-adiabatiques $\langle 3 | \frac{\partial}{\partial \phi} 1 \rangle$ calculés avec la méthode FullCI/cc-pVQZ.

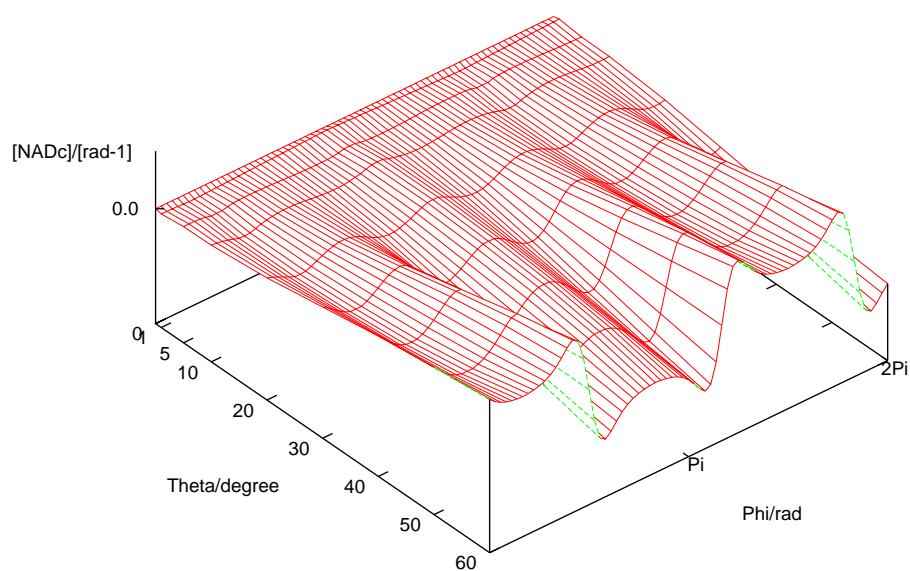
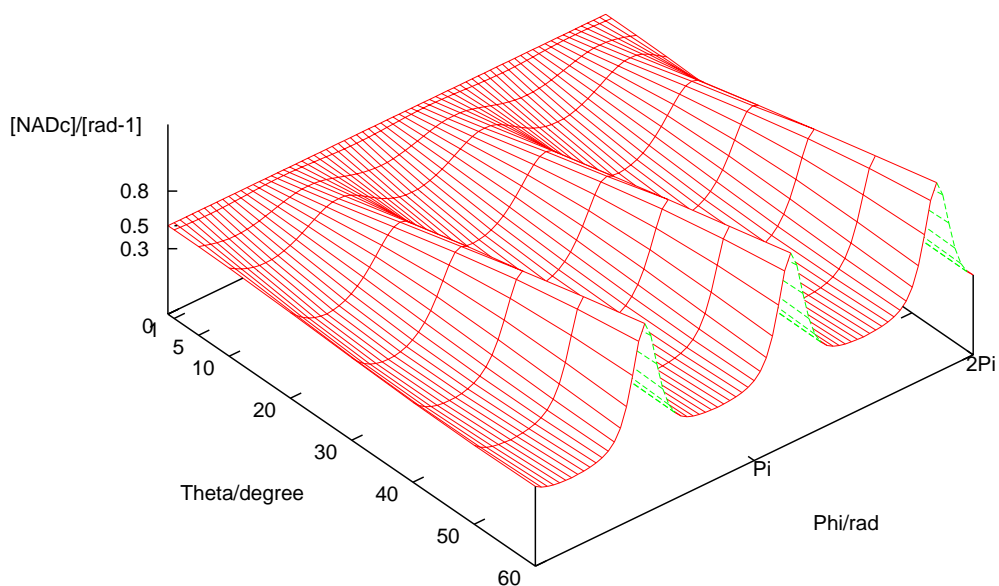


FIGURE 5.8 – Surface de couplages non-adiabatiques $\left\langle 2 \left| \frac{\partial}{\partial \phi} \right| 3 \right\rangle$ calculés avec la méthode FullCI/cc-pVQZ.



Commentaire :

Comme nous l'avons prédit, lorsque la molécule est en configuration D_{3h} ($\theta=0$), les deux états dégénérés sont complètement découplés de l'état fondamental (figure 5.6 et 5.7) et sont couplés entre eux par un terme égale à $\frac{1}{2}$.

Remarquons que les couplages ne sont pas de période 2π pour les deux premiers couplage (figure 5.6 et 5.7), ce qui reste tout à fait correcte puisque la détermination des couplages se fait toujours à un signe près et que seul le module carré de ces termes compte.

FIGURE 5.9 – Phase géométrique pour les systèmes à deux états formés des états électroniques fondamental et premier excité.

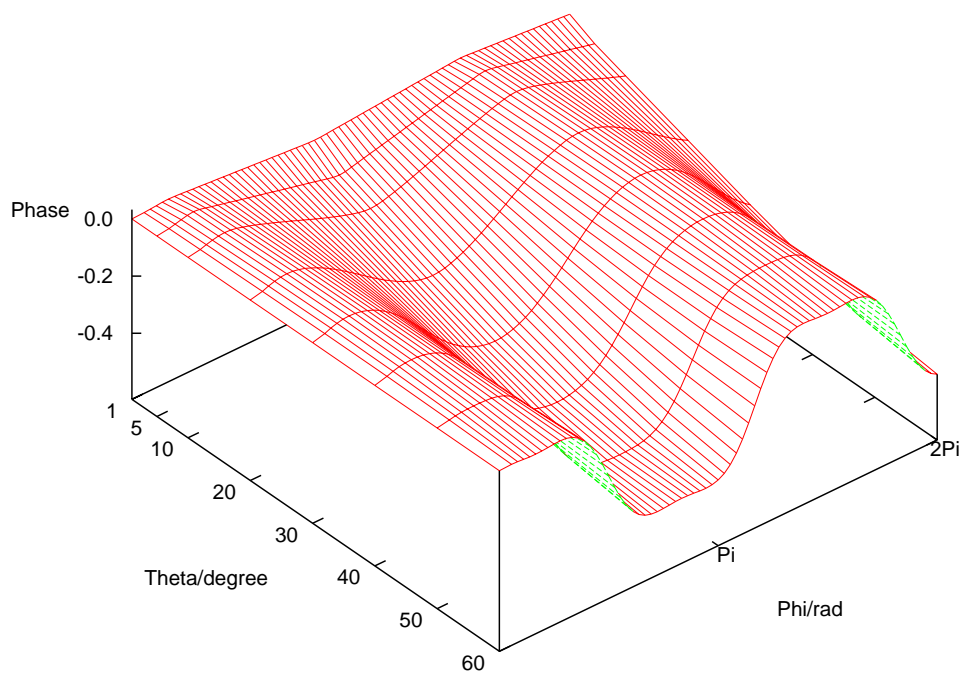


FIGURE 5.10 – Phase géométrique pour les systèmes à deux états formés des états électroniques fondamental et second excité.

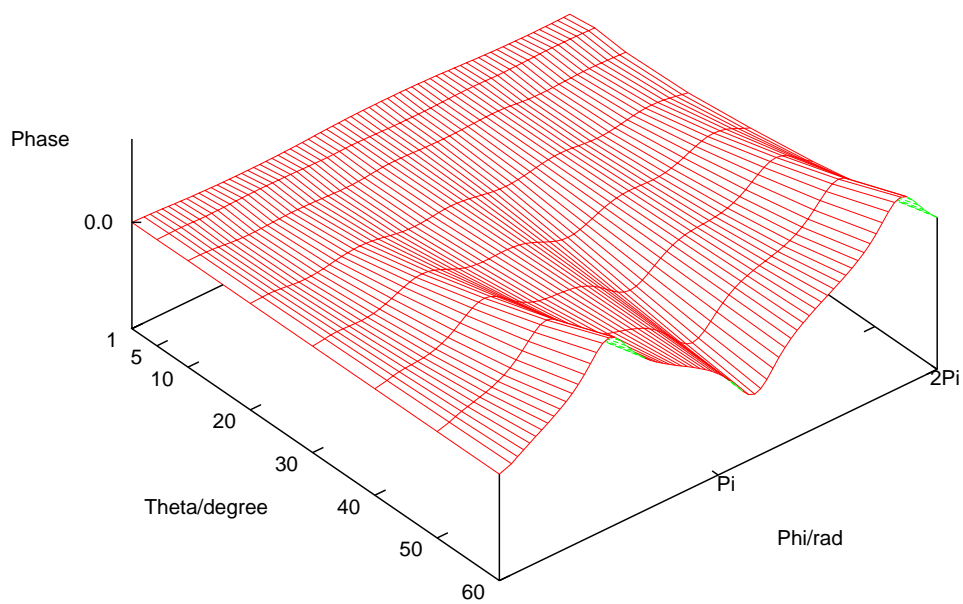
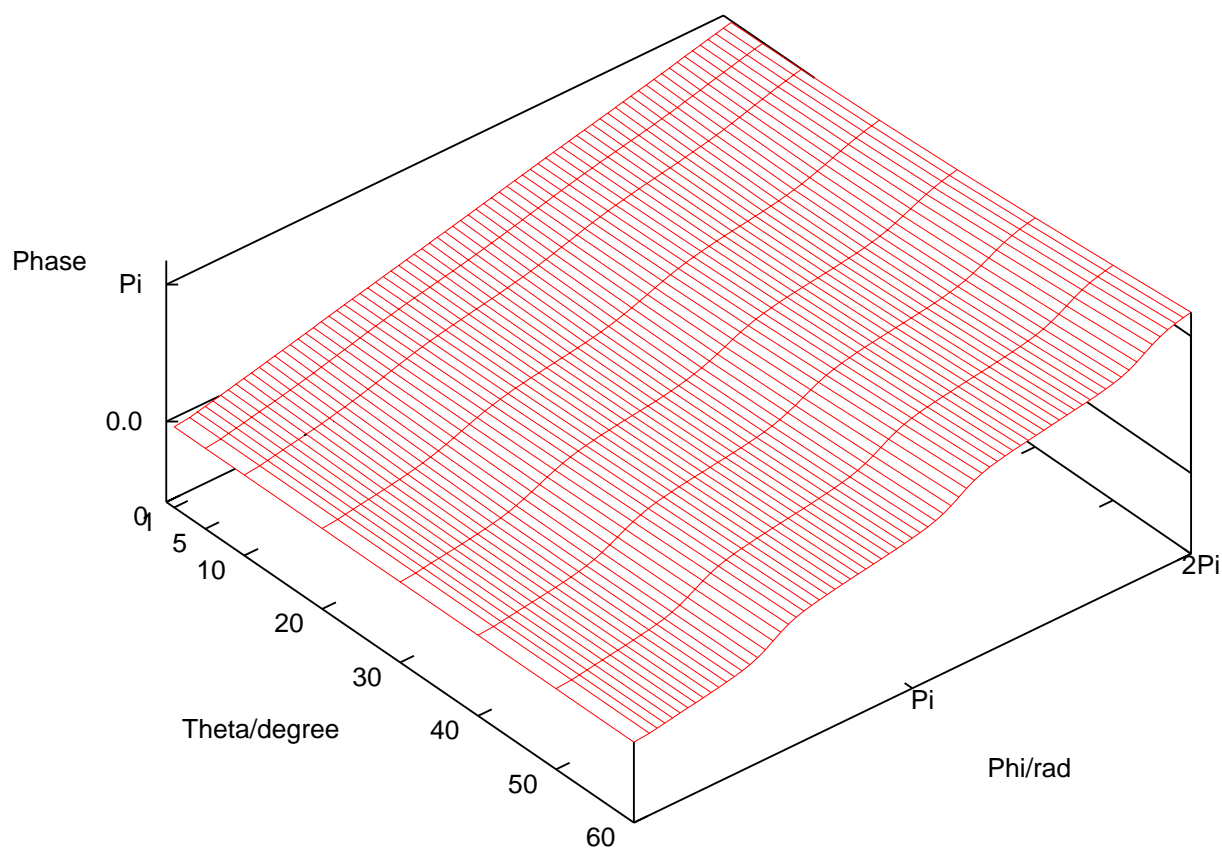


FIGURE 5.11 – Phase géométrique pour les systèmes à deux états formés des deux premier états électroniques excités.



Commentaire :

Comme le montre cette figure, la phase accumulée après avoir parcouru 2π proche de l'intersection conique ($\theta = 1$) est égale à π ce qui indique que ces deux états forme un système à deux états (en accord avec la méthode locale).

Lorsque nous nous écartons de l'intersection conique pour explorer d'autres configurations, la phase accumulée diffère de π . Cette erreur traduit la nécessité d'inclure de nouveaux états électroniques dans l'expansion de Born-Oppenheimer prise comme fonction d'onde moléculaire.

5.6 Conclusion

Les couplages non-adiabatiques cartésiens ont été calculés par méthodes de chimie quantique. Ceux-ci ont été réexprimés en couplages non-adiabatiques hypersphériques grâce à la matrice Jacobienne associée à la transformation de coordonnées. Les symétries de la molécule H_3^+ imposent une quantification de la phase géométrique, la formule établie précédemment a été appliquée aux systèmes à 2 états formés avec les 3 premiers états singulet électroniques excités de la molécule. Pour cela, les chemins décrits par les coordonnées hypersphériques fixe $\rho = 3$ Bohr, $\theta = 1^\circ, 5^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 40^\circ, 50^\circ, 60^\circ$ et ϕ parcourant 2π ont été utilisés.

Il résulte de cette étude, en s'appuyant sur la formule 5.21 pour discriminer un système de deux états, que les processus de transition entre états électroniques sont beaucoup plus complexes qu'ils ne le laissent supposer. Il semblerait qu'une simple transition entre les premier et second états électroniques de la molécule H_3^+ ne peut être modélisée uniquement avec ces 2 seuls états.

Conclusion et perspectives

Les récentes avancées des méthodes de chimie quantique et leur implémentation dans de nombreux logiciels ont fait de ces techniques un outil fiable et accessible pour la physique moléculaire. Il est présenté dans le premier chapitre une brève revue des méthodes utilisées dans ce travail de thèse et ayant pour but dans le cadre de la séparation des variables électroniques et nucléaires et de l'approximation adiabatique de résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire associée à l'Hamiltonien électronique.

Le second chapitre a pour objectif d'étudier différentes corrections et technique d'extrapolation pour le calcul de fonctions d'énergie potentielle jusqu'à la dissociation. La précision dite spectroscopique (inférieur à 1 cm^{-1}) pour l'ensemble des niveaux d'énergie vibrationnelle a été atteinte jusqu'à maintenant par calcul *ab initio* uniquement pour les systèmes à un ou deux électrons tels que H_2^+ , HD^+ , H_2 , HD ou H_3^+ . Nous nous sommes intéressés à la question : est-il possible d'arriver à des prédictions vibrationnelles jusqu'à la limite de la dissociation avec des précisions proches de la précision spectroscopique pour des molécules à plus grand nombre d'électrons à commencer par la molécule LiH à quatre électrons ?

Dans ce chapitre, le choix de la méthode MR-CISD avec la correction Pople est validé par une comparaison des résultats avec ceux obtenus avec la méthode FullCI. La contribution de la correction MVD est étudiée et un travail d'extrapolation est entrepris.

Les bases cc-pwCVQZ et cc-pwCV5Z surévaluent largement les niveaux d'énergie avec des erreurs allant jusqu'à de 45 cm^{-1} et 18 cm^{-1} . Les fonctions d'énergie potentielle extrapolées sont formées par l'association de l'énergie non-corrélée calculée avec la base cc-pwCV6Z et de l'énergie de corrélation extrapolée vers la limite CBS par la loi $\frac{1}{X^3}$. L'extrapolation s'appuyant sur les deux bases cc-pwCVXZ $X = Q$ et 5 fournit une courbe trop "ouverte" à partir des distances $R = 6-7$ Bohr, ce qui a comme conséquence une sous-estimation des niveaux d'énergie vibrationnelle allant jusqu'à -10 cm^{-1} pour les niveaux $\nu=10$ à 15 . D'autre part la base cc-pwCV6Z à elle seule n'est pas suffisante et surestime le niveaux de 10 cm^{-1} pour les mêmes niveaux. L'extrapolation de l'énergie de corrélation s'appuyant sur les deux bases cc-pwCVXZ $X = 5$ et 6 permet finalement une convergence de la courbe d'énergie potentielle et fournit une distance internucléaire à l'équilibre $R_e^{abinitio}=3.01390$ Bohr en accord à 6 chiffres significatifs avec la valeur empirique $R_e^{\text{empirique}}=3.01394$ Bohr.

Les résultats présentés dans le chapitre 3 montrent que malgré la convergence des niveaux avec l'extrapolation de la courbe d'énergie potentielle vers la limite CBS, la connaissance de celle-ci n'est pas suffisante pour arriver à la précision spectroscopique pour l'ensemble des niveaux d'énergie vibrationnelle de LiH . Les limites imposées par l'approximation de Born-Oppenheimer nous empêche l'accès aux précisions spectroscopiques. Pour franchir ces limites, la fonction d'onde moléculaire ne peut se restreindre à un seul état électronique et doit nécessairement prendre en compte les couplages entre états électroniques introduits lors des déplacements des noyaux.

Au début du chapitre nous présentons la méthode de transformation de contact utilisée par Bunker, Moss et Schwenke dans leurs travaux [75, 79, 106, 107]. La dérivation de cette méthode est présentée en coordonnées cartésiennes puis généralisée pour n'importe quelle molécule en coordonnées quelconques offrant ainsi la possibilité de recalculer les corrections adiabatiques et non-adiabatiques pour d'autres molécules à condition d'être en mesure de calculer les surfaces d'énergie potentielle associées

aux états électroniques et les couplages non-adiabatiques d'ordre 1 et 2 entre deux états i et j pour les coordonnées q , $\langle i \frac{\partial}{\partial q} j \rangle$ et $\langle i \frac{\partial^2}{\partial q^2} j \rangle$.

Dans le cas de LiH, la correction adiabatique (DBOC) s'avère être importante avec une contribution aux niveaux vibrationnels allant jusqu'à 10 cm^{-1} pour le 20^{eme} niveau vibrationnel. Les couplages non-adiabatiques d'ordre 1 ont été calculés, ce qui a permis pour la première fois de caractériser pour LiH la fonction $\beta(R)$ décrivant les effets non-adiabatiques dans l'équation effective radiale de Bunker-Moss[75]. Les résultats finaux pour les niveaux d'énergie vibrationnelle pour les quatre isotopologues ^7LiH , ^6LiH , ^7LiD et ^6LiD sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux compilés par Coxon et Dickinson[58](tableau 5.1).

TABLE 5.1 – Récapitulatif de l'écart-type de la déviation entre valeurs ab initio et empirique des niveaux d'énergie vibrationnelle.

	^7LiH	^6LiH	^7LiD	^6LiD
v_{max}^a	20	21	27	26
E_{max}^b	19582	19998	19641	19484
D_e^c	20292	20292	20300	20300
E_{max}/D_e	96.5	98.6	96.8	96.0
potentiel ab initio ^c	RMS(cm^{-1})			
BO	6.26	6.95	2.80	2.76
BO+DBOC	2.24	2.66	1.29	1.19
BO+DBOC+ β	1.79	2.14	1.18	1.15

^a Nombre quantique vibrationnel maximum issue d'extrapolation empirique de Coxon et Dickinson[58].

^b Energie vibrationnelle correspondante.

^c Etude ab initio issue de ce travail[121, 122].

Notons que les précédents meilleurs résultats de prédictions ab initio calculés par Li et Paldus donnaient des erreurs pour les niveaux d'énergie vibrationnelle allant jusqu'à 35 cm^{-1} .

Nos résultats ne dépassent jamais les 3 cm^{-1} d'erreur et sont aussi en très bon accord avec le comportement isotopique, avec une erreur moyenne pour l'Hamiltonien effectif d'ordre 2 avoisinant les $1\text{-}2 \text{ cm}^{-1}$ pour l'ensemble des isotopologues(tableau 5.1) et notamment pour les limites de dissociation $D_e^{^7\text{LiH}} = 20292 \text{ cm}^{-1}$ et $D_e^{^7\text{LiD}} = 20300 \text{ cm}^{-1}$ obtenues dans notre travail en comparaison à celles obtenues par extrapolation empirique de Vidal et Stwalley $D_e^{^7\text{LiH}} = 20287 \text{ cm}^{-1}$ et $D_e^{^7\text{LiD}} = 20293 \text{ cm}^{-1}$.

Nous pensons qu'il devrait être possible à l'avenir d'attendre ce type de prédictions ab initio pour d'autres molécules avec un plus grand nombre d'électron à l'exception des états présentant une intersection conique nécessitant d'autres approches. Une extension de ces méthodes aux molécules polyatomiques permettrait des avancées considérables des applications en chimie, spectroscopie et dynamique moléculaire.

Ces résultats sont obtenus dans le cadre d'une collaboration entre notre équipe PMT du GSMA de Reims, P. Szalay de l'université de Budapest et K. Peterson de l'université de Washington. Signalons que la base cc-pwCV6Z de l'atome Li n'était pas disponible auparavant et a été spécialement conçue par K. Peterson pour cette étude.

La formation d'un Hamiltonien dans la cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer nécessite d'une part le calcul d'une surface d'énergie potentielle précise, et d'autre part la construction de l'opérateur d'énergie cinétique pour un système de coordonnées appropriées. Dans le quatrième chapitre, l'Hamiltonien BO pour la molécule de phosphine est décrit avec l'opérateur d'énergie cinétique en coordonnées de valences.

Le rôle des contribution liées à l'augmentation de la base cc-pVXZ avec $X=T,Q,5$ et la contribution relativiste est étudiée dans ce chapitre. La validité de la surface d'énergie potentielle pour cette molécule a été confirmée par les prédictions vibrationnelles pour les isotopologues PH_3 , PH_2D , PHD_2 . Cette collaboration de notre équipe de Reims avec l'institut d'optique atmosphérique de Tomsk en Russie a permis une prédiction théorique de l'ensemble de niveaux vibrationnels pour ces variétés isotopiques avec une erreur RMS égale ou inférieure à 1 cm^{-1} . Notons que contrairement à LiH les niveaux connus sont encore loin de la limite de dissociation.

La présence d'une intersection conique des surfaces potentielles entre deux états électroniques a des conséquences importantes pour le calcul des spectres rovibrationnels ou de sections efficaces de collision. De tels liens entre états électroniques sont la cause de l'apparition d'une phase topologique, connue sous le nom de phase de Berry ou phase géométrique. Encore une fois, la fonction d'onde moléculaire ne peut être décrite avec un unique état électronique. Une combinaison linéaire de fonction d'onde électronique nommée expansion de Born-Oppenheimer est généralement utilisée comme fonction d'onde moléculaire. Pour connaître le nombre d'états électroniques nécessaires dans cette expansion, les conditions de quantifications des couplages non-adiabatiques sont utilisées.

H_3^+ dans son état singulet de spin électronique est un excellent candidat pour le développement de nouvelle théorie et de méthodes numériques. Dans le chapitre 5, les coordonnées hypersphériques ont été étudiées, avec la construction de l'opérateur d'énergie cinétique en coordonnées hypersphériques et la matrice Jacobienne associée à cette transformation de coordonnées permettant de convertir les couplages cartésiens calculés en couplages hypersphériques. Les effets de phase géométrique de la molécule H_3^+ ont finalement été étudiés.

Cette étude proposée pour la molécule H_3^+ pourrait être généralisée à d'autres molécules comme O_3 encore très mal comprise. Les mécanismes de dynamique nucléaire mettant en jeu des états électroniques présentant une intersection conique demande d'être approfondie et restent un domaine d'étude ouvert.

Les trois années passées m'ont permis d'acquérir les trois compétences suivantes : calcul de potentiels et couplages par méthode de chimie quantique, dérivation d'opérateurs d'énergie cinétique, transformation de coordonnées et construction d'Hamiltonien effectif par transformation de contact. Ces trois aptitudes sont les clefs pour mettre au point les Hamiltoniens effectifs nécessaires pour accéder à des calculs de haute précision. J'envisage donc d'élaborer les Hamiltoniens effectifs de molécules diatomiques pour ensuite étendre ces théories aux molécules polyatomiques d'intérêt atmosphérique et astrophysique.

Bibliographie

- [1] H. Partridge and D. W. Schwenke, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 4618-4639.
- [2] N. F. Zobov , S. V. Shirin , O. L. Polyansky , R. J. Barber , J. Tennyson , P.-F. Coheur, P. F. Bernath, M. Carleer, R. Colin, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2006, **237**, 115-122.
- [3] S. N. Mikhailenko ,G. Ch. Mellau, E. N. Starikova, S. A. Tashkun , Vl. G. Tyuterev, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2005, **233**, 32-59.
- [4] K. Tereszchuk, P. F. Bernath, N. F. Zobov, S. V. Shirin, O. L. Polyansky, N. I. Libeskind, J. Tennyson, and L. Wallace, *The Astrophysical Journal*, 2002, **577**, 496-500.
- [5] R. Schinke, S. Yu. Grebenshchikov, M.V. Ivanov, and P. Fleurat-Lessard, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2006, **57**, 625.
- [6] R. Marquardt, M. Quack, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 10628.
- [7] S. N. Yurchenko, R. J. Barber, A. Yachmenev, W. Thiel, P. Jensen and J. Tennyson, *J. Phys. Chem.*, 2009, **113**, 11845-11855.
- [8] M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, 1927, **84**, 457-484.
- [9] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge. Philos. Soc.*, 1928, **24**, 88-132.
- [10] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 1293-1322.
- [11] V. Fock, *Z. Phys.*, 1930, **61**, 126-148.
- [12] E. A. Hylleraas, *Z. Phys.*, 1928, **48**, 469-494.
- [13] S. Weinbaum, *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 593-596.
- [14] I. Shavitt, *Methods of Electronic Structure Theory*, 1977.
- [15] E. R. Davidson and D. W. Silver, *Chem. Phys. Lett.*, 1977, **52**, 403-406.
- [16] J.A. Pople, R. Seeger and R. Krishnan, *Int. J. Quantum Chem.*, 1977, **S11**, 149.
- [17] C. Moller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 618-622.
- [18] J. Frenkel, *Wave Mechanics, Advanced General Theory*, 1934.
- [19] A. C. Wahl and G. Das, *Modern Electronic Structure Theory*, 1977.
- [20] P. Jorgensen and J. Simons, *Second Quantization-Based Methods in Quantum Chemistry*, 1981.
- [21] J. Cisek, *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**, 4256-4266.
- [22] R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 1989, **93**, 1697-1708.
- [23] R. J. Bartlett, *Modern Electronic Structure Theory*, 1995.
- [24] R. J. Bartlett, *Recent Advances in Coupled-Cluster Methods*, 1997.
- [25] J. Paldus, *Algebraic approach to coupled cluster theory*, 1994.
- [26] T. D. Crawford and H. F. Schaefer, *Rev. Comput. Chem.*, 1999, **14**, 33-136.
- [27] G. E. Scuseria and T. J. Lee, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**, 5851-5855.
- [28] D. R. Yarkony, *Modern Electronic Structure Theory*, 1995.
- [29] P. G. Szalay, T. Muller and H. Lischka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **02**, 2067-2073.
- [30] S. F. Boys, *Proc. R Soc. London Ser.*, 1950, **200**, 542-554.
- [31] J. A. Pople, J. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quantum. Chem. Symp.*, 1976, **10**, 1-19.
- [32] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 1293-1302.
- [33] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, 2823-2833.

- [34] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007-1023.
- [35] R. A. Kendall, T. H. Dunning and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6796-6806.
- [36] D. E. Woon and T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1358-1371.
- [37] COLUMBUS, an ab initio electronic structure program, release 5.9.1 (2006) written by H. Lischka, R. Shepard, I. Shavitt, R.M. Pitzer, M. Dallos, Th. Müller, P.G. Szalay, F.B. Brown, R. Ahlrichs, H.J. Böhm, A. Chang, D.C. Comeau, R. Gdanitz, H. Dachsel, C. Ehrhardt, M. Ernzerhof, P. Hëhtl, S. Irlé, G. Kedziora, T. Kovar, V. Parasuk, M.J.M. Pepper, P. Scharf, H. Schiffer, M. Schindler, M. Schüler, M. Seth, E.A. Stahlberg, J.-G. Zhao, S. Yabushita, Z. Zhang, M. Barbatti, S. Matsika, M. Schuurmann, D.R. Yarkony, S.R. Brozell, E.V. Beck, and J.-P. Blaudeau. See <http://www.univie.ac.at/columbus>.
- [38] MOLPRO version 2006.1, a package of ab initio programs written by H.-J. Werner, P.J. Knowles, R. Lindh, F.R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, G. Rauhut, R.D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, A.W. Lloyd, S.J. McNicholas, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, U. Schumann, H. Stoll, A.J. Stone, R. Tarroni and T. Thorsteinsson.
- [39] W. Kolos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, 3663.
- [40] L. Wolniewicz and J.D. Poll, *J. Mol. Spectrosc.*, 1978, **72**, 264.
- [41] L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**, 6173.
- [42] L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, 1995 **103**, 1792 .
- [43] D.W. Schwenke, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 1693.
- [44] H. Partridge and S.R. Langhoff, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 2361.
- [45] B. Jönsson, B.O. Roos, P.R. Taylor and P.E.M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 4566.
- [46] D.M. Bishop and L.M. Cheung, *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**, 1396.
- [47] J.O. Jensen and D.R. Yarkony, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 975.
- [48] A. Boutalib and F.X. Gadéa, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 1144.
- [49] F.X. Gadéa, F. Gemperle, H. Berriche, P. Villarreal and G. Delgado Barrio, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 1997, **30**, L427.
- [50] W. Zrafi, B. Oujia, H. Berriche and F.X. Gadéa, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 2006, **777**, 87.
- [51] F.X. Gadéa and T. Leininger, *Theor. Chem. Acc.*, 2006, **116**, 566-575.
- [52] X. Li and J. Paldus, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 2470.
- [53] H. Muller, R. Franke, S. Vogtner, R. Jaquet, W. Kutzelnigg, *Theor. Chem. Acta.*, 1998 **100**, 85-102.
- [54] L. Bytautas, T. Nagata, M. S. Gordon, and K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.*, 2007 **127**, 164317.
- [55] J. Noga, D. Tunega, W. Klopper, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.*, 1995 **103**, 309.
- [56] M. Rey, Vl.G. Tyuterev, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 2538-2548.
- [57] M. Rey, F. Michelot, Vl.G. Tyuterev, *Phys. Rev. A*, 2008, **78**, 022511.
- [58] J.A. Coxon and C.S. Dickinson, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 9378.
- [59] J.A. Coxon, P.G. Hajigeorgiou, *J. Mol. Spectrosc.*, 2000, **203** 49-64.
- [60] H. Uehara, J.F. Ogilvie, *J. Mol. Spectrosc.*, 2001, **207** 143-152.
- [61] J.K.G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.*, 2004, **223**, 39.
- [62] J. A. Coxon and M. Molski, *J. Mol. Spectrosc.*, 2004, **223**, 51.
- [63] C.R. Vidal, W.C. Stwalley, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 883.
- [64] P.G.Szalay in : *Configuration Interaction : Corrections for Size-Consistency*; (Eds. : P. von Ragué Schleyer, H.F. Schaefer III, P.R. Schreiner, W.L. Jorgensen, W. Thiel, R.C. Glen); *Encyclopedia of Computational Chemistry* (online edition); Chichester : Wiley, 2005.; DOI : 10.1002/0470845015.cn0066
- [65] E.R. Davidson in : *The World of Quantum Chemistry*; (Eds. : R. Daudel, B. Pullman); Reidel : Dodrecht, 1974.
- [66] S.R. Langhoff and E.R. Davidson, *Int. J. Quantum Chem.*, 1974, **8**, 61.
- [67] MRCC, a string-based quantum chemical program suite written by M. Kállay. See <http://www.mrcc.hu>.

- [68] CFOUR, a quantum chemical program package written by J.F. Stanton, J. Gauss, M.E. Harding, P.G. Szalay with contributions from A.A. Auer, R.J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D.E. Bernholdt, Y.J. Bomble, O. Christiansen, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, K. Klein, W.J. Lauderdale, D.A. Matthews, T. Metzroth, D.P. O'Neill, D.R. Price, E. Prochnow, K. Ruud, F. Schiffmann, S. Stopkowitz, A. Tajti, J. Vázquez, F. Wang, J.D. Watts and the integral packages MOLECULE (J. Almlöf and P.R. Taylor), PROPS (P.R. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H.J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, and J. Olsen), and ECP routines by A.V. Mitin and C. van Wüllen. See <http://www.cfour.de>.
- [69] H.-J. Werner, P.J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 5803-5814.
- [70] P.J. Knowles, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **145**, 514-522.
- [71] D. Feller, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6104.
- [72] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 9639.
- [73] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **286**, 243.
- [74] R.M. Herman, A. Asgharian, *J. Mol. Spectrosc.*, 1966, **19**, 305-321.
- [75] P.R. Bunker and R.E.Moss, *Mol. Phys.*, 1977, **33**, 417.
- [76] J.K.G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.*, 1980, **80**, 411-421.
- [77] J.K.G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.*, 2003, **217**, 157-161.
- [78] R. M. Herman and J. F. Ogilvie, *Adv. Chem. Phys.* 1998, **103**, 187.
- [79] D.W. Schwenke, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 2352.
- [80] D.W. Schwenke, *Spectrochimica Acta A*, 2002, **58**, 849.
- [81] H. Nakashima and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 224104.
- [82] Y. Hijikata, H. Nakashima and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 024102.
- [83] H. Nakai, Interscience, 2007, **107**, 2850.
- [84] Y.C. Chan, D.R. Harding, W.C. Stwalley and C.R. Vidal, *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**, 2436.
- [85] J. Gauss, A. Tajti, M. Kállay, J.F. Stanton and P.G. Szalay, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 144111.
- [86] R. Shepard, H. Lischka, P. G. Szalay, T. Kovar, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 2085-2098.
- [87] L. R. Brown, R. L. Sams, I.Kleiner, C. Cottaz and L. Sagui, *J. Mol. Spectrosc.*, 2002, **215**, 178.
- [88] A. Nikitin, F. Holka, V. Tyuterev et J. Frémont, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 1082.
- [89] A. V. Nikitin, J. P. Champion, R. A. H. Butler, L. R. Brown and I. Kleiner, *J. Mol. Spectrosc.*, 2009.
- [90] D. Wang, Q. Shi, and Q.-S. Zhu, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 9624.
- [91] R. Ovsyannikov, S. N. Yurchenko, M. Carvajal, W. Thiel, and P. Jensen, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 044309.
- [92] M. Mladenovic, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 1070.
- [93] M. Mladenovic, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 1082.
- [94] J. Makarewicz and A. Skalozub, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2002, **58**, 601.
- [95] M. Berry, *Geometric Phases in Physics*, 1989, 7-28.
- [96] M. Berry, *Anomalies, Phases, Defects*, 1990, 125-181.
- [97] M. Baer, *Physics Reports*, 2002, **358**, 75-142.
- [98] M. Baer and A. Alijah, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **319**, 489-493.
- [99] A. Alijah and M. Baer, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 389-396.
- [100] B. R. Johnson, *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, 10.
- [101] B. R. Johnson, *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, 4.
- [102] L. P. Viegas, A. Alijah and A. Varandas, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 074309.
- [103] R. Abrol, A. Shaw, A. Kuppermann and D. Yarkony *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 10.
- [104] P. Barragan, L. F. Errea, A. Macias, L. Mendez, I. Rabadan, A. Riera, J. M. Lucas and A. Aguilar, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 11629.
- [105] P.R. Bunker and R.E.Moss, *Mol. Phys.*, 1977, **33**, 417.
- [106] D.W. Schwenke, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 1693.

- [107] D.W. Schwenke, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 2352.
- [108] N. C. Handy, Y. Yamaguchi and H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, 1986, **84**, 4481-4484.
- [109] W. Kutzelnigg, *Mol. Phys.*, 1997, **90**, 909-916.
- [110] H. Lischka, M. Dallos, P. G. Szalay, D. R. Yarkony and R. Shepard, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 7322-7329.
- [111] M. Dallos, H. Lischka, R. Shepard, D. R. Yarkony and P. G. Szalay, *J. Chem. Phys.*, 2004 **120**, 7330-7339.
- [112] W. Kutzelnigg, *Mol. Phys.*, 1997, **90**, 909.
- [113] A. Tajti, P.G. Szalay and J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 014102.
- [114] A. Tajti, P.G. Szalay, A.G. Császár, M. Kállay, J. Gauss, E.F. Valeev, B.A. Flowers, J. Vázquez and J.F. Stanton, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 11599.
- [115] P.G. Szalay and R.J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **214**, 481.
- [116] T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007.
- [117] H. Lischka, M. Dallos, P. G. Szalay, D. R. Yarkony, and R. Shepard, *J. Chem. Phys.*, 2004 **120**, 7322-7329.
- [118] M. Dallos, H. Lischka, R. Shepard, D. R. Yarkony and P. G. Szalay, *J. Chem. Phys.*, 2004 **120**, 7330-7339.
- [119] W. Kutzelnigg, *Mol. Phys.*, 2007, **105**, 2627-2647.
- [120] M.Rey, J.Frémont, F.Holka, P.G. Szalay, and Vl.G.Tyuterev, to be published
- [121] F.Holka, P.G. Szalay, J.Frémont, M.Rey, K. Peterson, and Vl.G.Tyuterev, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, accepted
- [122] F.Holka, P.G. Szalay, J.Frémont, M.Rey, K. Peterson, and Vl.G.Tyuterev, *J. Chem. Phys.*, to be published