



HAL
open science

Théorie des Perturbations Canonique et Dynamique Moléculaire Non-Linéaire

Dominique Sugny

► **To cite this version:**

Dominique Sugny. Théorie des Perturbations Canonique et Dynamique Moléculaire Non-Linéaire. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2002. Français. NNT : . tel-00005074

HAL Id: tel-00005074

<https://theses.hal.science/tel-00005074>

Submitted on 25 Feb 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

Discipline: PHYSIQUE THEORIQUE

par

Dominique Sugny

Théorie des Perturbations Canonique et Dynamique Moléculaire Non-Linéaire

Soutenue le 11 octobre 2002, devant le jury composé de Messieurs :

F. Brut	Examineur
B. Fourcade	Examineur
H-R. Jauslin	Rapporteur
M. Joyeux	Directeur de thèse
P. Labastie	Rapporteur

Thèse réalisée au Laboratoire de Spectrométrie Physique,
B.P. 87 - 38402 Saint Martin d'Hères Cedex, France

Remerciements

Je remercie, tout d'abord, Marc Joyeux, mon directeur de thèse. Pour l'avoir côtoyé pendant quatre années, j'ai eu l'occasion de découvrir l'énergie, la compétence et la détermination d'un chercheur passionné dont j'ai apprécié également la complète disponibilité.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à Maurice Lombardi pour ces coups de mains en physique et en informatique. J'ai apprécié, en particulier, toutes les discussions que nous avons pu avoir à propos de la mécanique semi-classique.

Je remercie également l'ensemble du laboratoire et plus particulièrement les chercheurs du rez-de-chaussée pour leur gentillesse et leur disponibilité.

Je remercie M. Jauslin et M. Labastie d'avoir rapporté sur mon manuscrit, M. Fourcade d'avoir accepté de faire partie du jury et enfin M. Brut d'avoir présidé ce jury.

D'un point de vue plus personnel, je tiens à remercier toutes les personnes de ma famille et en particulier mes parents qui m'ont toujours soutenu au cours de mes études. Je salue aussi tous les amis que j'ai pu croiser au laboratoire. Je citerai dans le désordre et en espérant n'oublier personne : Richard, Julien, Jérôme, Raphaël, Richard et bien sur Maia.... Bonne chance à vous tous !

Je tiens, enfin, à tirer un grand coup de chapeau à Sophie, mon amie, qui m'a toujours soutenu et fait voir la vie du bon côté. Je t'adore toutette ;-).

Pour tous les gens que j'ai oublié de mentionner, un grand merci à tous.

Grenoble, Septembre 2002

*Deux choses sont infinies : l'univers et la bêtise humaine.
En ce qui concerne l'univers, je n'en ai pas acquis la certitude absolue.*

Albert Einstein

Résumé

La théorie des perturbations canonique est un outil très intéressant en physique moléculaire. Elle consiste en une série de transformations canoniques (ou unitaires en mécanique quantique), qui ont pour but de réécrire l'Hamiltonien sous une forme plus simple (c'est-à-dire avec autant de constantes du mouvement ou de bons nombres quantiques que possible) sans modifier la dynamique de la molécule. Cependant, cette méthode ne pouvait s'appliquer, dans le domaine des états vibrationnellement excités, qu'aux mouvements autour d'un seul minimum. C'est pourquoi seules les molécules rigides décrites par une seule surface électronique non couplée avaient pu être étudiées.

Afin de dépasser les hypothèses restrictives nécessaires à ce formalisme, nous avons développé deux versions modifiées de la théorie des perturbations canonique, la première s'appliquant à des systèmes non-rigides avec plusieurs positions d'équilibre (la molécule HCN/CNH est donnée comme exemple) et la seconde à la dynamique non-adiabatique (i.e. non Born-Oppenheimer). Cette dernière procédure a été appliquée à un modèle simple de la molécule NO₂.

Finalement, nous montrons que les Hamiltoniens effectifs, obtenus par théorie des perturbations, simplifient grandement l'étude de la dynamique vibrationnelle en termes de bifurcations classiques et d'orbites périodiques. Les molécules HCN, HCP et HOCl sont données comme exemples. Le fait que la dynamique quantique peut être beaucoup plus régulière que son équivalent classique est aussi illustré dans le cas de la molécule HOCl.

Mots clés : Physique moléculaire, chaos quantique, Théorie des perturbations canonique, dynamique vibrationnelle, bifurcation, orbite périodique.

Canonical perturbation theory and non linear molecular dynamics

Canonical perturbation theory is a powerful tool in the field of molecular physics. It consists of a series of canonical transformations (or unitary ones in quantum mechanics), which are aimed at rewriting the Hamiltonian in a simpler form (that is, in terms of as many classical constants of the motion or good quantum numbers as possible) without modifying the dynamics of the molecule. Until recently, however, explicit high order calculation schemes have been known only for motion around a single minimum, so that only rigid molecules moving on an uncoupled Born-Oppenheimer electronic surface could be investigated.

In order to overcome the restrictive hypotheses of this formalism, we have derived two modified versions of canonical perturbation theory. The first one applies to floppy systems with several equilibrium positions (the HCN/CNH molecule is given as an example) and the second one to nonadiabatic dynamics (i.e. non Born-Oppenheimer dynamics). This later procedure has been applied to a simple model which mimicks the NO₂ molecule.

Finally, we show that the use of effective Hamiltonians, obtained from canonical perturbation theory, simplifies drastically the discussion of the highly excited vibrational dynamics in terms of classical bifurcations and periodic orbits. The HCN, HCP and HOCl molecules are discussed in detail. The fact that the quantum dynamics looks much more regular than the classical one is also illustrated for the HOCl molecule.

Table des matières

Introduction générale	5
Première partie : Généralités	11
1 Quelques mots de physique moléculaire	13
1.1 Hypothèse de Born-Oppenheimer	13
1.2 Construction d'un potentiel moléculaire	16
1.3 Résolution quantique exacte	17
2 Quelques rappels de dynamique classique	19
2.1 Equations de Hamilton	19
2.2 Transformation canonique	20
2.3 Intégrabilité et non-intégrabilité	23
2.4 Structure de l'espace des phases et bifurcations	24
Deuxième partie : Théorie des perturbations canonique	29
3 Théorie des perturbations canonique - Généralités	31
3.1 Introduction	31
3.2 Théories classiques: Birkoff-Gustavson et Dragt-Finn	32
3.3 Théorie quantique: Théorie des perturbations de Van Vleck	37
3.4 Classique ou quantique: que choisir?	39
3.5 Procédure standard: application à un polynôme	43
4 Théorie des perturbations canonique - Application aux molécules non-rigides	49
4.1 Introduction	49
4.2 Application de la théorie des perturbations canonique aux molécules non-rigides	51
4.3 Exemple de la molécule HCN	55
4.3.1 Hamiltonien initial et définition du MEP	55
4.3.2 Développement de l'Hamiltonien exact	57
4.3.3 Obtention de l'Hamiltonien effectif	60
4.3.4 Résultats	62

5	Théorie des perturbations canonique - Dynamique non Born-Oppenheimer	67
5.1	Introduction	67
5.2	Cas général	67
5.3	Application à un modèle de la molécule NO ₂	71
	Canonical Perturbation Theory for Highly Excited Dynamics	77
	Troisième partie : Dynamique vibrationnelle.	95
	Introduction	97
6	Dynamique vibrationnelle de la molécule HCN.	99
6.1	Introduction.	99
6.2	Analyse des fonctions d'onde.	100
6.3	Analyse des écarts entre niveaux consécutifs.	105
6.4	Conclusion	107
7	Dynamique vibrationnelle de la molécule HCP	109
7.1	Introduction	109
7.2	Hamiltonien de Fermi	110
7.3	Propriétés du spectre quantique	116
7.4	Points fixes et orbites périodiques	119
7.5	Orbites périodiques stables et états d'isomérisation	121
7.6	Trajectoires quantifiées	127
7.7	Orbites instables et niveaux voisins	132
8	Dynamique vibrationnelle de la molécule HOCl	135
8.1	Introduction	135
8.2	Orbites périodiques et bifurcations	138
8.3	Régularité quantique et chaos classique	143
8.4	Hamiltonien ab initio - Hamiltonien effectif	149
	Conclusion générale	151
	Annexe	154
A	Quantification semi-classique	155
A.1	Introduction	155
A.2	Calcul des niveaux d'énergie semi-classique	157
	A.2.1 Cas général	157
	A.2.2 Traitement des points tournants	159
A.3	Opérateurs intégraux de Fourier	163
	A.3.1 Première approche	163
	A.3.2 OIF unitaire	165
A.4	Quantification semi-classique	166
	A.4.1 Calcul des fonctions d'onde semi-classique	166
	A.4.2 Calcul des phases relatives	168

<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	3
A.4.3 Condition de quantification	170
A.5 Conclusion	171
Références	172

Introduction générale

La physique tire son origine des questions que se posent les hommes sur la nature et son agencement. L'une d'elles, et sans aucun doute l'une des plus fondamentales, fut de se demander pourquoi les étoiles et les planètes se meuvent avec une telle précision dans le ciel [1]. Isaac Newton apporta une réponse, il y a plus de 300 ans, à ce problème grâce à ses lois sur le mouvement et la théorie de la gravitation. Le succès spectaculaire de la mécanique classique pour expliquer les régularités du mouvement des astres et la simplicité de ces lois ont longtemps fait croire que la dynamique de tous les systèmes devait être aussi simple. Cette vue était fautive car de simples équations déterministes comme celles de Newton peuvent générer des mouvements très complexes, i.e. des mouvements chaotiques. Un système est dit chaotique lorsque son évolution est très sensible aux conditions initiales. Comme, expérimentalement, on ne possède qu'une précision finie sur ces dernières, on ne pourra plus, au bout d'un certain temps, prévoir l'évolution du système considéré.

Le chaos est à l'origine de la complexité de la nature; on le retrouve partout, parfois même dans les battements du cœur humain. Citons également, à titre d'exemple, le mouvement général de l'air : même si chaque particule obéit aux lois de Newton, le mouvement général a un comportement chaotique du fait de la complexité du système et de la multitude des influences possibles. Le chaos apparaît aussi dans des systèmes beaucoup plus simples, et en particulier dans des systèmes qui vont nous intéresser par la suite, les systèmes Hamiltoniens i.e. sans dissipation d'énergie. Historiquement, c'est sur un tel exemple que le chaos a été mis en évidence pour la première fois par le mathématicien français Henri Poincaré. Au 17^{ème} siècle, Newton avait montré que pour deux corps interagissant par l'in-

termédiaire de la force gravitationnelle, le mouvement relatif de l'un par rapport à l'autre est particulièrement simple puisqu'il s'agit d'une conique. En termes mathématiques, on dit aujourd'hui que le problème à deux corps est intégrable. Cette description n'est malheureusement pas suffisante si l'on veut décrire précisément la dynamique des planètes du système solaire. En effet, même si l'action du soleil est primordiale, celle des autres planètes a un effet mesurable. Poincaré fut ainsi le premier à apprécier le comportement complexe et chaotique résultant de l'interaction gravitationnelle de trois corps. On sait d'ailleurs désormais que le problème à n corps est en général non intégrable [2].

D'autre part, depuis les années 20, les physiciens se sont rendus compte que la mécanique classique n'est qu'une approximation de la mécanique quantique. Du fait de la construction même de cette dernière, il existe une relation profonde entre la mécanique classique et la mécanique quantique, liée au principe de correspondance [3]. Ces deux grandes révolutions de la physique du 20^{ème} siècle (chaos et mécanique quantique) ont permis, à partir des années 70, l'émergence de nouvelles questions à propos de ce que l'on appelle communément le chaos quantique. Ce terme reste tout de même ambigu car, du fait de sa quasi-périodicité, un système quantique ne peut pas, pour des temps assez longs, présenter de divergence chaotique. Il est donc plus juste de dire que l'on cherche en réalité les propriétés spéciales que pourrait avoir un système quantique quand le système classique correspondant est chaotique [4]. Par propriété, on entend propriété caractéristique que pourraient avoir les niveaux d'énergie ou les fonctions d'onde. D'après les travaux portant sur le chaos classique, il paraît clair que l'un des systèmes les plus simples à étudier dans le cadre du chaos quantique est celui de la dynamique des molécules triatomiques (plus précisément de la dynamique vibrationnelle). En effet, c'est un système décrit par la mécanique quantique dont l'analogue classique, le problème à trois corps, est en général non intégrable. Depuis 30 ans, de nombreux résultats ont été obtenus et de nombreux progrès ont été faits tant du point de vue théorique qu'expérimental sur ce sujet [2]. De plus, ces dernières années ont vu l'émergence d'ordinateurs de plus en plus puissants et de plus en plus rapides qui permettent de construire des potentiels *ab initio* ou semi-empiriques très précis et de considérer ainsi des modèles beaucoup plus proches de la réalité. Ces progrès permettent donc de quitter le cadre

exigu de la physique mathématique pour rejoindre celui plus large de la chimie théorique et de la spectroscopie expérimentale, deux thèmes en plein bouleversement actuellement. En conclusion, l'étude des molécules triatomiques est donc intéressante à la fois d'un point de vue purement théorique, dans le cadre de la compréhension du chaos quantique, mais aussi d'un point de vue plus expérimental, afin d'établir et interpréter des spectres moléculaires.

Ayant souligné l'intérêt de l'étude des molécules triatomiques dans ce qui précède, nous allons maintenant indiquer quelle contribution nous pouvons apporter à l'étude de tels systèmes. Malgré la puissance actuelle des ordinateurs et les progrès effectués pour construire, dans un premier temps, une surface d'énergie potentielle la plus proche possible de la réalité et pour résoudre, ensuite, l'équation de Schrödinger de ce système, le problème n'est pas complètement résolu. On obtient, en effet, une grande quantité d'informations qu'il est finalement très difficile d'interpréter. Notre travail s'inscrit dans ce cadre. Nous ne cherchons ainsi pas à concurrencer les théoriciens travaillant en chimie quantique mais plutôt à extraire des surfaces d'énergie potentielle l'information essentielle nous permettant de comprendre d'un point de vue classique la dynamique d'une telle molécule et d'un point de vue quantique les particularités que l'on peut observer pour les fonctions d'onde et les niveaux d'énergie.

Tout notre travail est basé sur la construction d'un Hamiltonien effectif, qui est une approximation globale de l'Hamiltonien réel (par réel nous entendons celui construit à partir du potentiel décrit ci-dessus). Globale s'oppose ici à locale, car les Hamiltoniens cherchés doivent reproduire l'essentiel de la dynamique de l'Hamiltonien initial. Les Hamiltoniens effectifs sont construits à partir d'une théorie très générale qui est le point central de ma thèse, la théorie des perturbations canonique [2, 5]. L'intérêt de tels Hamiltoniens, qui conservent les caractéristiques essentielles de l'Hamiltonien initial, est qu'ils font apparaître explicitement des constantes du mouvement ou leurs analogues quantiques (les bons nombres quantiques), simplifiant alors grandement les études classique et quantique.

L'essentiel de mon travail de thèse a donc été consacré à la construction et à l'étude

de tels Hamiltoniens effectifs. Il est rapidement apparu que l'application de la théorie des perturbations canonique en physique moléculaire était limitée jusqu'alors à un type très particulier de surface, typiquement, les surfaces possédant un seul minimum et un seul puits de potentiel. Nous avons, tout d'abord, montré que l'utilisation d'une version modifiée de la théorie des perturbations canonique permet de considérer des surfaces beaucoup plus complexes et notamment des surfaces avec plusieurs minima et donc plusieurs puits. Nous avons ensuite montré que l'application de cette théorie n'est pas limitée à des Hamiltoniens scalaires, mais qu'elle peut aussi s'appliquer à des Hamiltoniens matriciels et donc à des problèmes de surfaces couplées et de dynamique non Born-Oppenheimer. Le reste de mon travail a eu, enfin, pour but d'étudier de façon classique et quantique la dynamique de tels Hamiltoniens effectifs obtenus pour plusieurs molécules aux caractéristiques complètement différentes. Ces études ont permis, à partir d'arguments classiques et semi-classiques, d'interpréter les propriétés du spectre et des fonctions d'onde de ces différentes molécules.

Ce mémoire de thèse est organisé de la façon suivante : la première partie, composée de deux chapitres, récapitule l'essentiel des pré-requis nécessaires à la compréhension de mon travail. Le premier chapitre rappelle ainsi brièvement les étapes de la construction de surfaces d'énergie potentielle par les méthodes *ab initio* et les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger. Le chapitre suivant résume quelques notions de dynamique classique et quantique en liaison, en particulier, avec l'étude du chaos. La deuxième partie, composée de trois chapitres, présente tout d'abord de façon générale la théorie des perturbations canonique puis, après avoir rappelé la procédure habituellement utilisée, expose les modifications que nous y avons apportées afin de pouvoir l'appliquer à des surfaces complexes présentant plusieurs minima et à des surfaces électroniques couplées. Des exemples sont à chaque fois présentés pour illustrer notre propos : le sulfure d'hydrogène (H_2S) pour la procédure standard, le cyanure d'hydrogène (HCN) pour la théorie modifiée et un modèle du dioxyde d'azote (NO_2) pour le problème des surfaces couplées. Cette deuxième partie se conclut par un article de revue, qui présente de façon concise et unifiée (dans le cadre de la mécanique quantique) les principaux résultats que nous avons obtenus en ce

qui concerne le développement de la théorie des perturbations canonique [6]. La troisième partie est, quand à elle, consacrée à l'étude de la dynamique des Hamiltoniens effectifs d'un point de vue classique et quantique. Les exemples du cyanure d'hydrogène (HCN) et du phosphacétyne (HCP) sont traités dans les deux premiers chapitre de cette partie. Le dernier chapitre de cette dernière partie montre, à partir d'une étude directe de la dynamique de l'acide hypochlorique (HOCl), les avantages et les limitations des Hamiltoniens effectifs et précise, dans le cadre de la dynamique vibrationnelle, le lien entre les dynamiques classique et quantique. L'annexe permet, enfin, après quelques rappels de mécanique semi-classique de montrer aux amateurs avertis l'utilité des opérateurs intégraux de Fourier pour le calcul des niveaux d'énergie semi-classique. La quantification semi-classique à l'aide de tels opérateurs est utilisée, plus ou moins explicitement, tout au long de ce mémoire.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont fait l'objet de sept publications dans des revues internationales. Les références de ces articles sont, pour la partie théorie des perturbations canonique :

On the application of canonical perturbation theory to floppy molecules.

Sugny, D.; Joyeux, M. *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 31.

Investigation of the vibrational dynamics of the HCN/CNH isomers through high order canonical perturbation theory.

Sugny, D.; Joyeux, M.; Sibert, E.L. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 7165.

A new canonical perturbation procedure for studying nonadiabatic dynamics.

Sugny, D.; Joyeux, M. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 337, 319.

A local diabatic representation of non-Born-Oppenheimer dynamics.

Joyeux, M.; Sugny, D.; Lombardi, M. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 352, 99.

Canonical perturbation theory for highly excited dynamics.

Joyeux, M.; Sugny, D. *Canadian Journal of Physics* Sous presse.

et pour la partie dynamique :

Semiclassical study of the isomerization states of HCP.

Joyeux, M.; Sugny, D.; Tyng, V.; Kellman, M.E; Ishikawa, H.; Field, R.W.; Beck, C.; Schinke, R. *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 4162.

Vibrational dynamics up to the dissociation threshold: A case study of two-dimensional HOCl.

Joyeux, M.; Sugny, D.; Lombardi, M.; Jost, R.; Schinke, R.; Skokov, S.; Bowman, J. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 9610.

Première partie.

Généralités

Chapitre 1

Quelques mots de physique moléculaire

Le but de ce chapitre est de décrire brièvement les principales étapes qui permettent d'obtenir un Hamiltonien moléculaire [7]. Ce type d'Hamiltonien sera utilisé dans toute la suite de ce mémoire, car tous les exemples présentés sont tirés de ce domaine.

1.1 Hypothèse de Born-Oppenheimer

Une molécule est constituée par un certain nombre d'électrons et de noyaux. L'Hamiltonien total du système contient donc les interactions les plus générales entre ces entités. Toutefois, dans les systèmes moléculaires que nous étudions, on ne tient compte que de l'interaction électromagnétique, les autres interactions étant considérées comme négligeables. On écrit donc l'Hamiltonien moléculaire sous la forme :

$$H_m = T_e + T_N + V \tag{1.1}$$

où T_e et T_N sont, respectivement, l'énergie cinétique des électrons et des noyaux. V est la somme des potentiels d'interactions coulombiennes électrons-noyaux, noyaux-noyaux et électrons-électrons. Pour s'affranchir du mouvement de translation globale de la molécule, l'Hamiltonien H_m est exprimé dans le référentiel du centre de masse de cette dernière. Pour simplifier le problème, qui est pour l'instant encore extrêmement compliqué vu le grand nombre de particules en interaction, on utilise tout d'abord l'approximation de Born-Oppenheimer [7–9]. Rappelons, en premier lieu qualitativement, le principe de cette ap-

1.1. HYPOTHÈSE DE BORN-OPPENHEIMER

proximation. Elle utilise le fait que la masse des électrons est petite par rapport à celle des noyaux. On a, par exemple, le rapport célèbre entre la masse d'un électron et la masse d'un proton :

$$\frac{m_p}{m_e} \simeq 1836 \quad (1.2)$$

où m_p désigne la masse du proton et m_e la masse de l'électron. A cause de ce rapport de masse, les électrons vont se mouvoir, en général, avec une vitesse très grande par rapport à celle des noyaux. On peut donc considérer que leur mouvement ne dépend pas de celui des noyaux et que, inversement, les noyaux vont évoluer dans un champ électronique moyen constant.

Développons à présent de façon plus quantitative cette idée. On cherche tout d'abord à calculer les états électroniques dans le champ des noyaux fixes. L'Hamiltonien des électrons H_e s'écrit sous la forme :

$$H_e = T_e + V = H_m - T_N \quad (1.3)$$

Résolvons, ensuite, l'équation de Schrödinger dépendant paramétriquement de la position R (coordonnée collective) des noyaux :

$$(T_e + V(r,R))\phi_n(r,R) = U_n(R)\phi_n(r,R) \quad (1.4)$$

où r désigne la coordonnée collective décrivant le mouvement des électrons. $\phi_n(r,R)$ est une fonction d'onde électronique de l'état n . Cette fonction dépend de la position R des noyaux. $U_n(R)$ est la valeur propre associée à cette fonction d'onde.

Pour chaque valeur de R , $\{\phi_n(r,R)\}_n$ est une base complète de l'espace des fonctions d'onde électroniques. Toute fonction d'onde moléculaire ψ peut donc s'écrire sous la forme :

$$\psi(r,R) = \sum_n \chi_n(R)\phi_n(r,R) \quad (1.5)$$

$\chi_n(R)$ est l'amplitude de la fonction $\psi(r,R)$ sur la base $\phi_n(r,R)$. Cette base est appelée la base adiabatique.

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à négliger les termes de couplage entre les niveaux électroniques. Dans ce cadre, le développement précédent se réduit à un

seul terme :

$$\psi(r,R) \simeq \chi_n(R)\phi_n(r,R) \quad (1.6)$$

On peut montrer que l'équation de Schrödinger $H_m\psi = E\psi$ s'écrit alors pour chaque niveau électronique n :

$$(T_N + U_n(R))\chi_n(R) = E\chi_n(R) \quad (1.7)$$

Le potentiel effectif de chaque niveau est $U_n(R)$. Il s'agit du potentiel coulombien noyaux-noyaux qui est profondément modifié par la présence des électrons. Ce potentiel sera appelé par la suite l'énergie potentielle de la molécule.

L'hypothèse de Born-Oppenheimer est, en général, toujours valable, sauf dans le cas du croisement ou du croisement évité de deux surfaces d'énergie potentielle (problèmes de dynamique non-adiabatique). De tels systèmes, avec une dynamique non Born-Oppenheimer, peuvent être décrits de deux façons différentes : soit par la représentation adiabatique dont nous venons de parler, ou par la représentation diabatique. La représentation adiabatique [10,11] a, malheureusement, le désavantage de présenter des termes de couplages entre les surfaces d'origine cinétique, qui divergent au croisement de ces dernières. La représentation diabatique correspond à un choix de base différent pour les états électroniques, choix qui minimise la divergence du couplage cinétique et le remplace par un potentiel de couplage variant lentement.

La base diabatique est l'ensemble des fonctions d'onde électroniques pour une position des noyaux fixe que l'on notera R_0 . Toute fonction d'onde moléculaire peut s'écrire, dans cette base, sous une forme très similaire à l'équation (1.5) :

$$\psi(r,R) = \sum_n \chi_n(R)\phi_n(r,R_0) \quad (1.8)$$

L'équation de Schrödinger devient alors :

$$(\delta_{nl}T_N + V_{nl}(R))\chi_l(R) = E\chi_n(R) \quad (1.9)$$

où δ_{nl} est le symbole de Kronecker.

Remarquons aussi que les calculs dans la base diabatique sont plus simples que dans la base adiabatique. Ils ne nécessitent, en effet, que la connaissance des fonctions d'onde électroniques en un seul point R_0 [8,12,13]. Cette base est, dans la pratique, tronquée pour faciliter les calculs numériques. Nous utiliserons cette base tronquée dans le chapitre 5.

En conclusion, l'hypothèse de Born-Oppenheimer est très intéressante puisqu'elle permet de ne considérer que les mouvements vibrationnels et rotationnels des noyaux en s'affranchissant des degrés de liberté électronique. De plus, si l'on annule le moment cinétique total de la molécule, seuls les mouvements de vibration sont pris en compte.

L'hypothèse de Born-Oppenheimer permet enfin d'établir une analogie classique de ces problèmes. En effet, les noyaux peuvent être considérés comme des points massiques se déplaçant sur une surface d'énergie potentielle [2]. On comprend alors mieux l'intérêt de tels systèmes dans l'étude, que nous avons signalée en introduction, sur le chaos quantique, c'est-à-dire sur l'analogie classique-quantique dans les systèmes classiquement chaotiques.

1.2 Construction d'un potentiel moléculaire

Cette partie décrit brièvement les méthodes qui permettent de construire, en chimie quantique, un potentiel moléculaire. Nous supposons vérifiée, dans ce paragraphe, l'hypothèse de Born-Oppenheimer et nous nous intéressons seulement aux niveaux vibrationnels. La méthode théoriquement la plus rigoureuse consiste à travailler de façon purement *ab initio*, sans aucun lien avec l'expérience. On cherche, dans un premier temps, à calculer l'énergie de la molécule pour un certain nombre de géométries nucléaires (de l'ordre de 1000 géométries pour les molécules triatomiques ne possédant pas de symétrie) en tenant compte des interactions nucléaires et électroniques, puis à ajuster numériquement sur ces points une surface d'énergie potentielle la plus globale possible (globale s'opposant ici à locale) [14, 15]. La surface sera globale si elle couvre une large gamme d'énergie et un important intervalle de variation pour chaque coordonnée. Par exemple, la surface de la molécule HCP [16], prédit les points calculés avec une précision de 10 à 20 cm^{-1} pour une gamme d'énergie de 25000 cm^{-1} . On vérifie, ensuite, la précision de ces calculs *ab initio*

en utilisant les données expérimentales. On peut vérifier, par exemple, la pertinence des premiers niveaux et, en cas d'erreur, corriger légèrement la surface, en général à basse énergie, par un changement d'échelle sur une des coordonnées. Il est important que ces niveaux soient correctement reproduits, une petite erreur pouvant entraîner des erreurs beaucoup plus importantes lorsque l'on considère ensuite des états avec une énergie plus grande. Il existe d'autres manières de construire des surfaces, comme les méthodes semi-empiriques, qui se basent sur quelques données expérimentales (comme les fréquences fondamentales) puis utilisent des formes analytiques préétablies de potentiel. Ces méthodes sont toutefois de moins en moins utilisées car, l'augmentation de la puissance des ordinateurs aidant, on se tourne de plus en plus vers les méthodes *ab initio*.

1.3 Résolution quantique exacte

Une fois la surface d'énergie potentielle connue, on peut calculer les niveaux d'énergie vibrationnels et rotationnels de la molécule en résolvant l'équation de Schrödinger [17–19] :

$$(H_m - E)\psi = 0 \tag{1.10}$$

La résolution de tels problèmes, simple sur le principe, est en général complexe d'un point de vue numérique. La principale difficulté est de trouver une base appropriée pour calculer les éléments de la matrice Hamiltonienne. On utilise, en général, des produits tensoriels de bases à une dimension [18, 19], comme par exemple les harmoniques sphériques [20] pour les variables de pliage et la base propre de l'oscillateur de Morse pour les élongations. On peut aussi considérer des bases plus générales, qui sont définies par des grilles de points à plusieurs dimensions (discrete variable representation, DVR [21]). Dans chaque cas, pour calculer des niveaux avec une énergie importante, des bases très grandes (de l'ordre de 100000 éléments pour les molécules triatomiques) sont nécessaires. Ce problème peut être traité soit en utilisant des méthodes comme la «filter diagonalization» [22, 23] (celle-ci permet d'obtenir précisément les niveaux sur une fenêtre d'énergie donnée) ou en réduisant la taille de ces bases par des méthodes de troncation (on obtient alors une taille de l'ordre de 10000) [17, 24], permettant, ainsi, une diagonalisation directe de l'Hamiltonien.

1.3. RÉSOLUTION QUANTIQUE EXACTE

Actuellement, on ne peut guère dépasser, sans approximation, le calcul du spectre d'une molécule triatomique. La taille limitée de la base implique, de plus, une précision finie sur les niveaux, celle-ci diminuant lorsque l'énergie augmente.

La résolution de l'équation de Schrödinger fournit, non seulement, les niveaux d'énergie mais aussi les fonctions d'onde, qui sont les fonctions propres de l'Hamiltonien. A basse énergie, c'est-à-dire près du minimum absolu de la surface d'énergie potentielle, le spectre est, en général, très similaire au spectre d'oscillateurs harmoniques découplés [7]. L'organisation des états, les fonctions d'onde et la dynamique quantique sont alors régulières. Chaque niveau peut être labellé par un jeu de nombres quantiques correspondant aux nombres de quanta dans chaque mode harmonique ou aux nombre de noeuds de la fonction d'onde suivant les directions des coordonnées harmoniques [25]. Lorsque l'énergie augmente, les couplages entre modes augmentent aussi. Le spectre et les fonctions d'onde sont alors plus complexes. Il devient, ainsi, plus difficile et parfois impossible d'attribuer les états.

En conclusion, nous voyons que la résolution exacte de l'équation de Schrödinger fournit énormément d'informations sur la molécule, mais cette résolution, aussi précise soit-elle, ne garantit pas que la dynamique de la molécule soit bien comprise. D'autres méthodes d'analyse ont alors été développées pour répondre à cette question. Ces méthodes se basent, en général, sur l'étude classique et semi-classique de la dynamique moléculaire et seront l'objet des prochains chapitres.

Chapitre 2

Quelques rappels de dynamique classique

Ce chapitre récapitule les principales notions de mécanique classique qui seront utilisées dans la suite de ce mémoire [26–28].

2.1 Equations de Hamilton

Considérons un système à F degrés de liberté. Celui-ci est décrit par une fonction H , l’Hamiltonien du système, dépendant des $2F$ variables $\{p_i, q_i\}$, où les q_i sont les coordonnées généralisées et les p_i , les moments généralisés. Nous ne nous plaçons pas dans le cas le plus général, puisque l’Hamiltonien H ne dépend pas explicitement du temps.

Ce dernier peut s’écrire sous la forme :

$$H(\{p_i, q_i\}) = T(\{p_i, q_i\}) + V(\{q_i\}) \quad (2.1)$$

où T est l’énergie cinétique du système et V son énergie potentielle.

Toute la dynamique de cet Hamiltonien est décrite par un système de $2F$ équations du premier ordre de la forme :

$$\begin{cases} \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{cases} \quad (2.2)$$

Ces équations du mouvement sont les équations de Hamilton. Pour simplifier l’étude du système, on cherche à déterminer, si elles existent, des constantes du mouvement. Ce sont

2.2. TRANSFORMATION CANONIQUE

des fonctions C des variables p_i et q_i constantes dans le temps. Elles vérifient donc :

$$\frac{dC}{dt} = 0 \quad (2.3)$$

Utilisons ensuite l'équation de Liouville :

$$\frac{dC}{dt} = \{C, H\} + \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.4)$$

où $\{C, H\}$ est le crochet de Poisson de C et de H . Ce dernier est défini par :

$$\{C, H\} = \sum_i \left(\frac{\partial C}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial C}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \quad (2.5)$$

Si C ne dépend pas du temps, nous en déduisons donc que cette fonction sera une constante du mouvement si $\{C, H\} = 0$. Dans le cas particulier où nous nous plaçons, notons que H est une constante du mouvement égale à l'énergie totale E du système, qui est conservée.

2.2 Transformation canonique

Même si les constantes du mouvement existent (ce qui n'est pas toujours le cas), il est souvent très difficile, en pratique, de les déterminer. Le théorème de Noether [28] nous permet de déterminer les principales. Un système invariant par translation aura, par exemple, sa quantité de mouvement totale constante. Il existe d'autres cas intéressants comme celui des coordonnées cycliques. Pour ces dernières, l'Hamiltonien ne dépend que de l'une des deux coordonnées canoniquement conjuguées. Supposons, par exemple, que H ne dépende pas de q_1 , alors d'après les équations de Hamilton, $\frac{dp_1}{dt} = 0$. p_1 est donc une constante du mouvement.

Si aucune coordonnée n'est cyclique, on peut essayer, par des changements de coordonnées, de se ramener à ce cas particulier. Si l'on veut conserver la même dynamique, tous les changements de coordonnées ne sont pas possibles. Les transformations autorisées sont les transformations canoniques. Mathématiquement, ces transformations sont des applications différentiables de l'espace des phases dans lui-même qui conservent la 2-forme $\sum_i dp_i \wedge dq_i$. On peut alors montrer qu'une telle transformation canonique des coordonnées $(\{p_i, q_i\})$ vers les coordonnées $(\{P_i, Q_i\})$ conserve l'Hamiltonien du système étudié (équation (2.6)) et préserve la forme des équations de Hamilton (équation (2.7)).

On a donc :

$$H(\{p_i, q_i\}) = \tilde{H}(\{P_i, Q_i\}) \quad (2.6)$$

et

$$\begin{cases} \frac{dQ_i}{dt} = \frac{\partial \tilde{H}}{\partial P_i} \\ \frac{dP_i}{dt} = -\frac{\partial \tilde{H}}{\partial Q_i} \end{cases} \quad (2.7)$$

où \tilde{H} est le nouvel Hamiltonien du système.

Deux méthodes peuvent être utilisées pour résoudre ce problème, c'est-à-dire pour trouver effectivement ces changements de coordonnées. Elles sont basées sur la recherche d'une fonction, appelée fonction génératrice qui permet de définir simplement ces transformations.

Fonctions génératrices usuelles

Pour cette méthode, une transformation canonique est définie à partir d'une fonction génératrice dépendant d'un des jeux de variables initiales et d'un des jeux de variables finales. Il existe, ainsi, quatre types de fonctions génératrices $F_1(\{q_i, Q_i\})$, $F_2(\{q_i, P_i\})$, $F_3(\{p_i, Q_i\})$ et $F_4(\{p_i, P_i\})$. Ces fonctions génératrices sont reliées par des transformations de Legendre. Par exemple, F_1 et F_2 vérifient la relation :

$$F_2(\{q_i, P_i\}) = F_1(\{q_i, Q_i\}) + \sum_i P_i Q_i \quad (2.8)$$

Les fonctions génératrices permettent de faire le lien entre le nouveau et l'ancien jeu de coordonnées. Pour la fonction génératrice F_2 , on a par exemple :

$$\begin{cases} p_i = \left(\frac{\partial F_2}{\partial q_i} \right)_{\{P_j\}} \\ Q_i = \left(\frac{\partial F_2}{\partial P_i} \right)_{\{q_j\}} \end{cases} \quad (2.9)$$

Signalons, de plus, qu'il est souvent très difficile, par cette méthode, d'obtenir une transformation explicite des coordonnées initiales vers les coordonnées finales de la forme :

$$\begin{cases} Q_i = G_{iQ}(\{q_j, p_j\}) \\ P_i = G_{iP}(\{q_j, p_j\}) \end{cases} \quad (2.10)$$

Fonctions génératrices de Lie

Une autre approche, particulièrement intéressante pour ce problème, consiste à utiliser des fonctions génératrices de Lie.

Notons, tout d'abord, sous la forme de vecteurs colonnes à $2F$ composantes les coordonnées canoniquement conjuguées.

On a ainsi :

$$\begin{cases} x = (p_1, p_2, \dots, p_F, q_1, q_2, \dots, q_F) \\ X = (P_1, P_2, \dots, P_F, Q_1, Q_2, \dots, Q_F) \end{cases} \quad (2.11)$$

Introduisons, ensuite, le paramètre ε et la fonction $\omega(x, \varepsilon)$ solution des équations :

$$\frac{dX}{d\varepsilon} = \{X, \omega\} \quad (2.12)$$

Les équations (2.12) sont les équations de Hamilton pour un Hamiltonien ω et un temps ε . Elles génèrent donc une transformation canonique des variables x aux variables X quelle que soit la valeur de ε de la forme :

$$X = X(x, \varepsilon) \quad (2.13)$$

Soit T l'opérateur faisant correspondre à toute fonction g calculée en X une fonction f calculée au point x . On a ainsi si $f = Tg$ la relation suivante :

$$f(x) = g(X(x, \varepsilon)) \quad (2.14)$$

Définissons aussi l'opérateur de Lie L par :

$$L = \{\omega, \cdot\} \quad (2.15)$$

A l'aide des équations (2.12) et (2.14), on obtient alors :

$$\frac{dT}{d\varepsilon} = -TL \quad (2.16)$$

dont la solution formelle est :

$$T = \exp\left[-\int_{\varepsilon} L(u) du\right] \quad (2.17)$$

Pour toute transformation canonique appliquée à un Hamiltonien indépendant du temps et en particulier pour ω , le nouvel et l'ancien Hamiltonien vérifient :

$$\tilde{H}(X) = H(x) \quad (2.18)$$

On peut alors monter à partir de cette dernière expression que :

$$\tilde{H} = T^{-1}H \quad (2.19)$$

et donc que :

$$\tilde{H} = \exp\left[\int_{\varepsilon} L(u) du\right]H \quad (2.20)$$

L'intérêt essentiel de cette méthode est que la fonction génératrice ω ne dépend que des coordonnées initiales x . Les fonctions génératrices F_i introduites ci-dessus dépendaient, elles, d'un jeu de variables mixtes.

De plus, dans la suite de ce mémoire, la dépendance en ε des fonctions ω sera très simple puisque ces fonctions seront de la forme :

$$\omega(x, \varepsilon) = \varepsilon^i \omega_i(x) \quad (2.21)$$

où i est un nombre entier positif.

2.3 Intégrabilité et non-intégrabilité

Un système intégrable à F degrés de liberté est un système possédant F constantes du mouvement. Les Hamiltoniens intégrables sont particulièrement faciles à étudier car ils possèdent une dynamique régulière. On peut, en effet, montrer, de façon générale, que les trajectoires régulières de l'espace des phases (celui-ci possède $2F$ dimensions) sont confinées sur des tores à F dimensions.

Lorsque le nombre de constantes du mouvement est inférieur au nombre de degrés de liberté, l'Hamiltonien est dit non-intégrable. Le passage d'un système non-intégrable, qui présente des trajectoires chaotiques est assez complexe [26, 29]. Si un Hamiltonien non-intégrable diffère peu d'un Hamiltonien intégrable, alors les structures de l'espace des phases restent assez régulières, puisque tous les tores ne seront pas détruits. Cette régularité est

liée au théorème KAM [26, 29]. Les sections de Poincaré permettent de faire facilement la différence entre trajectoire régulière et chaotique. Une section de Poincaré est une façon commode de représenter une trajectoire complexe d'un espace des phases à deux degrés de liberté (ou F degrés de liberté si l'on connaît $F - 2$ constantes du mouvement). Cette section consiste en une surface (p, q) de coordonnées canoniquement conjuguées, sur laquelle on porte les intersections successives d'une ou plusieurs trajectoires. La section de Poincaré d'un système intégrable est constituée par un ensemble de points ou de courbes fermées, qui sont la trace des tores sur cette surface, alors que, pour une trajectoire chaotique, on observe un ensemble de points répartis aléatoirement sur une partie de la surface. En général, des sections de Poincaré tracées à une énergie donnée, présentent à la fois des trajectoires régulières et chaotiques.

2.4 Structure de l'espace des phases et bifurcations

Une orbite périodique est une trajectoire de l'espace des phases qui revient exactement sur elle-même au bout d'un temps fini [2, 26, 29, 30]. Si l'énergie ou un autre paramètre du système varie, alors les orbites périodiques peuvent changer de façon quantitative et qualitative. L'étude des bifurcations des orbites périodiques et l'étude de leur organisation est d'un intérêt fondamental pour la compréhension des systèmes non-intégrables. Nous les utiliserons lors de l'étude de la dynamique des différentes molécules abordées dans ce mémoire (troisième partie).

Revenons à présent plus précisément sur le problème des bifurcations. Considérons, pour fixer les idées, un Hamiltonien H à deux degrés de liberté dépendant d'un paramètre ε .

$$H = H(\varepsilon, p_1, q_1, p_2, q_2) \tag{2.22}$$

Considérons aussi une section de Poincaré, dans le but de représenter l'espace des phases de cet Hamiltonien. La section de Poincaré est repérée par les coordonnées canoniquement conjuguées (J, ψ) . Soit T la transformation qui permet de passer d'un point d'intersection

M_i de cette section avec une trajectoire donnée au point suivant M_{i+1} :

$$M_{i+1} = T(M_i) \quad (2.23)$$

Si le point considéré appartient à une orbite périodique, alors ce point sera invariant sous T^n , où n est un entier naturel non nul. Ce point, noté O , est un point fixe de T^n .

Considérons, à présent, un point M_i de coordonnées (J_i, ψ_i) appartenant au voisinage de $O (J_0, \psi_0)$ et étudions le comportement de M_i sous l'action de T^n . Si on linéarise les équations du mouvement au voisinage de l'orbite périodique et si on intègre celles-ci sur une période, on obtient :

$$\begin{pmatrix} \delta J_{i+1} \\ \delta \psi_{i+1} \end{pmatrix} = M_\varepsilon \begin{pmatrix} \delta J_i \\ \delta \psi_i \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

où $\delta J_i = J_i - J_0$ et $\delta \psi_i = \psi_i - \psi_0$.

La matrice M_ε est appelée la matrice de monodromie. On peut montrer qu'il s'agit d'une matrice symplectique.

Si les deux valeurs propres de M_ε sont imaginaires pures et complexes conjuguées, le point fixe est dit elliptique et l'orbite périodique est dite stable car les points M_i tournent autour du point O et leur trajectoire est localement proche d'une ellipse. Si les valeurs propres sont réelles et inverses l'une de l'autre, le point fixe est dit hyperbolique et l'orbite périodique est dite instable car les points M_i s'éloignent de O et leur trajectoire est proche d'une hyperbole. Le cas limite, où les valeurs propres ont un module égale à 1, est un cas singulier qui ne se rencontre que pour des valeurs isolées de ε . Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe suivant.

Un point fixe O vérifie l'équation :

$$\begin{pmatrix} J_0 \\ \psi_0 \end{pmatrix} = M_\varepsilon \begin{pmatrix} J_0 \\ \psi_0 \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

A ε fixé, ce point fixe est non-dégénéré si :

$$\det(M_\varepsilon - \mathbb{I}) \neq 0 \quad (2.26)$$

où \mathbb{I} est la matrice 2*2 identité.

Si l'équation (2.26) est vérifiée, le point fixe et l'orbite périodique correspondante sont non dégénérés comme fonction du paramètre ε . Par contre, si l'équation (2.26) n'est pas vérifiée pour une valeur particulière de ε , que nous noterons ε_{crit} , l'équation (2.25) a alors plus d'une solution pour $\varepsilon = \varepsilon_{crit}$. Pour cette valeur particulière de ε , le caractère du point fixe ou la stabilité de l'orbite périodique correspondante ne sont pas définis. L'orbite périodique est, de plus, dite extrême, c'est-à-dire qu'elle ne peut pas être suivie comme fonction de ε , de façon continue, au voisinage de $\varepsilon = \varepsilon_{crit}$. Les deux solutions de l'équation (2.25) (pour un problème à deux degrés de liberté) existent, en fait, soit pour $\varepsilon \geq \varepsilon_{crit}$ ou pour $\varepsilon \leq \varepsilon_{crit}$. Pour résumer, on parle dans le cas que nous venons de voir, de bifurcation tangente. A cette bifurcation, une orbite périodique stable et une orbite périodique instable sont créées ou détruites simultanément.

Même si l'équation (2.26) est vérifiée, des singularités peuvent apparaître pour M_ε^k . La condition (2.26) devient alors :

$$\det(M_\varepsilon^k - \mathbb{I}) \neq 0 \tag{2.27}$$

où $k = 2, 3, \dots$

Limitons nous au cas $k = 2$. Notons, comme précédemment, ε_{crit} la valeur critique de ε . On se place, pour fixer les idées, au voisinage d'une orbite périodique stable pour $\varepsilon < \varepsilon_{crit}$. Lorsque ε augmente et passe par sa valeur critique, cette orbite ne disparaît pas, seule sa stabilité change. Cette orbite devient donc instable. Pour $\varepsilon > \varepsilon_{crit}$, l'application M_ε^2 a deux points fixes stables, image l'un de l'autre par M_ε . Ces deux points définissent une nouvelle orbite périodique stable, qui apparaît à la bifurcation, et dont la période est le double de la période de l'orbite périodique initiale. On parle dans ce cas de bifurcation par doublement de période. Il existe d'autres types de bifurcations, qui apparaissent soit pour des valeurs supérieures de k ou lorsque l'on tient compte d'un plus grand nombre de degrés de liberté. Nous ne rencontrerons, dans la suite de ce travail, que les deux types de bifurcations que nous venons d'introduire.

A un degré de liberté, pour un Hamiltonien dépendant du couple de variables conju-

guées (p, q) , on peut faire le même type de raisonnement en linéarisant les équations de Hamilton-Jacobi autour des coordonnées (p_0, q_0) du point fixe O. Pour les coordonnées (p, q) d'un point K proche du point O, on obtient alors :

$$\begin{pmatrix} \frac{d\delta p}{dt} \\ \frac{d\delta q}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{\partial^2 H}{\partial q \partial p} \Big|_{p_0, q_0} & -\frac{\partial^2 H}{\partial q^2} \Big|_{p_0, q_0} \\ \frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \Big|_{p_0, q_0} & \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial q} \Big|_{p_0, q_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta p \\ \delta q \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

où $\delta p = p - p_0$ et $\delta q = q - q_0$. Considérons ensuite deux points de la trajectoire, passant par le point K, que nous noterons $K(t)$ et $K(t + \delta t)$, où δt est un intervalle de temps suffisamment petit. La matrice M_ε (comparable dans ce cas à la matrice de monodromie) définie par :

$$\begin{pmatrix} \delta p(t + \delta t) \\ \delta q(t + \delta t) \end{pmatrix} = M_\varepsilon \begin{pmatrix} \delta p(t) \\ \delta q(t) \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

s'écrit, à partir de l'équation (2.28), sous la forme :

$$M_\varepsilon = \begin{pmatrix} 1 - \frac{\partial^2 H}{\partial q \partial p} \Big|_{p_0, q_0} \delta t & -\frac{\partial^2 H}{\partial q^2} \Big|_{p_0, q_0} \delta t \\ \frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \Big|_{p_0, q_0} \delta t & 1 + \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial q} \Big|_{p_0, q_0} \delta t \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

La condition (2.26) s'écrit alors :

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial q \partial p} \Big|_{p_0, q_0} \right)^2 - \frac{\partial^2 H}{\partial q^2} \Big|_{p_0, q_0} \frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \Big|_{p_0, q_0} \neq 0 \quad (2.31)$$

En conclusion, signalons que nous reviendrons sur la recherche des points fixes et des bifurcations dans les chapitres consacrés à l'étude des molécules HCP (chapitre 7) et HOCl (chapitre 8). Pour la molécule HCP, le paramètre ε correspondra aux constantes du mouvement de l'Hamiltonien effectif utilisé pour étudier cette molécule.

2.4. STRUCTURE DE L'ESPACE DES PHASES ET BIFURCATIONS

Deuxième partie.

Théorie des perturbations canonique

Chapitre 3

Théorie des perturbations canonique - Généralités

3.1 Introduction

Que ce soit en mécanique quantique ou en mécanique classique, seulement très peu de problèmes sont solubles de façon exacte. On a donc dès les premiers balbutiements de la mécanique classique (en particulier de la mécanique céleste) cherché à développer des méthodes approximatives pour déterminer certaines solutions [2]. Ces méthodes fonctionnent, de façon générale, lorsque l'Hamiltonien du problème étudié ne diffère que légèrement d'un Hamiltonien qui peut être résolu de façon exacte. Le problème complet est alors une perturbation du problème soluble. La théorie des perturbations consiste précisément en des techniques pour obtenir une solution approximative basée sur la petitesse de la perturbation rajoutée à l'Hamiltonien soluble [27].

Les théories que nous allons décrire par la suite sont canoniques, c'est-à-dire basées soit sur des transformations canoniques soit sur leurs équivalents quantiques, les transformations unitaires. Ce chapitre restera très général puisque ces méthodes peuvent s'appliquer a priori à tous les types de problèmes en physique.

Signalons aussi que ces méthodes n'ont rien de novateur et sont appliquées dans de nombreux domaines depuis longtemps [31]. Ce qui sera novateur dans notre étude est

le fait que nous ne chercherons pas seulement à appliquer localement les Hamiltoniens perturbés obtenus. Nous voulons obtenir, comme nous l'avons mentionné en introduction, une approximation valable, par exemple pour la mécanique classique, sur une grande partie de l'espace des phases. Localement, la précision de l'approximation considérée ne pose, en général, pas de problème. Pour l'améliorer, il suffit, en effet, de prendre en compte un voisinage de plus en plus petit autour du point étudié. Nous verrons, en revanche, que lorsque l'on cherche une approximation globale il est beaucoup plus difficile d'obtenir un Hamiltonien perturbé précis. Les exemples que nous donnerons par la suite seront des exemples tirés de la physique moléculaire.

Ce chapitre est organisé comme suit. Les parties (3.2) et (3.3) récapitulent l'essentiel des méthodologies des théories des perturbations classique et quantique. Le paragraphe (3.4), à l'aide de l'exemple de la molécule H_2S , détaille et compare les résultats obtenus par ces deux méthodes. La partie (3.5) est, quant à elle, consacrée à la présentation de l'utilisation standard de cette théorie, qui s'applique à un Hamiltonien polynomial.

3.2 Théories classiques : Birkoff-Gustavson et Dragt-Finn

Plaçons-nous tout d'abord dans le cadre de la mécanique classique et considérons un Hamiltonien classique dépendant des $2F$ variables canoniquement conjuguées (\vec{p}, \vec{q}) , où $\vec{p}=(p_1, p_2, \dots, p_F)$ et $\vec{q}=(q_1, q_2, \dots, q_F)$. Cet Hamiltonien est de la forme :

$$H = \sum_{i=0}^{+\infty} \varepsilon^i H_i(\vec{p}, \vec{q}) \quad (3.1)$$

L'Hamiltonien non perturbé H_0 est, en général, un Hamiltonien intégrable dont la dynamique est régulière et l'espace des phases très simple. Les termes perturbatifs H_i , où $i \geq 1$, sont non-intégrables et leur dynamique est beaucoup plus complexe [5]. Le coefficient ε est un coefficient placé de façon arbitraire et qui permet de déterminer l'ordre de chaque terme. On suppose aussi, pour se placer dans le domaine de validité de la théorie, que les termes décroissent en valeur absolue avec la puissance de ε . Le but de la théorie des perturbations canonique est, par une série de transformations canoniques, d'obtenir un Hamiltonien transformé K dépendant de nouvelles coordonnées conjuguées (\vec{P}, \vec{Q}) et ne

contenant que certains termes de H jusqu'à une certaine puissance de ε . Par certains termes, on entend, par exemple, des termes dépendant de coordonnées cycliques (chapitre 2).

$$K = \sum_{i=0}^{i_{max}} \varepsilon^i K_i(\vec{P}) \quad (3.2)$$

Les termes d'ordre supérieur à $\varepsilon^{i_{max}}$ sont ensuite négligés, ce qui implique que l'Hamiltonien considéré n'est qu'une approximation de l'Hamiltonien initial. Tronquer le développement de l'Hamiltonien perturbatif obtenu revient à lisser sa dynamique classique. De la même façon, une série de Fourier tronquée ne tient pas compte des hautes fréquences [32].

Suivant le problème considéré, on peut rechercher différentes formes pour l'Hamiltonien transformé. Dans les cas les plus simples, K ne dépend plus que des moments conjugués \vec{P} comme dans l'équation (3.2). Nous verrons toutefois plus loin que ce n'est plus le cas s'il faut prendre en compte des résonances. Dans les deux cas, on obtient cependant une approximation intégrable d'un système qui ne l'est pas; on simplifie ainsi grandement l'étude de la dynamique de l'Hamiltonien initial.

Revenons à l'Hamiltonien initial (3.1). Par une série de transformations canoniques, nous cherchons donc à modifier cet Hamiltonien. Toute l'idée de la théorie des perturbations est de considérer des transformations de plus en plus petites en terme de puissances de ε et de modifier au fur et à mesure chaque terme de l'Hamiltonien.

Il pourrait sembler évident que plus l'ordre de la théorie des perturbations considéré est élevé et plus l'Hamiltonien obtenu est précis. Ce raisonnement est correct avec une théorie des perturbations habituelle mais pas avec une théorie des perturbations canonique. En effet, la série obtenue (l'Hamiltonien final) n'est pas une série convergente mais une série asymptotique. Une série asymptotique est une série divergente mais qui, si un nombre fini de ses termes est pris en compte, donne une valeur approchée de la fonction considérée [31, 33]. Elle permet donc d'obtenir le résultat désiré avec une certaine précision. Le problème avec ce type de série est qu'on ne sait pas a priori à quel ordre elle va commencer à diverger et quelle précision on peut attendre. Pour les séries obtenues par théorie des perturbations, on applique des transformations canoniques ou unitaires jusqu'à

ce que l'Hamiltonien effectif diverge. Ce point sera illustré dans la partie (3.5) (figure (3.1)).

Deux grandes approches sont employées pour écrire les transformations canoniques (chapitre 2), qui conduisent à deux grandes méthodes de théorie des perturbations canonique classique : celle de Birkoff-Gustavsson [34–37], liée à l'emploi de fonctions génératrices classiques, et celle de Dragt-Finn [38–40], liée à l'utilisation des fonctions génératrices de Lie. Même s'il n'est, en général, pas possible de trouver simplement un lien entre ces deux types de transformations, à part pour des transformations infinitésimales [27], elles conduisent, comme nous l'avons vérifié, à des résultats comparables sur le plan numérique [41].

Théorie des perturbations de Birkoff-Gustavson

La théorie des perturbations de Birkoff-Gustavson consiste en l'application d'une succession de transformations canoniques. Notons $H^{(i)}$ les Hamiltoniens obtenus après ces différentes transformations. $H^{(0)}$ est l'Hamiltonien initial.

Supposons que la $s^{\text{ième}}$ transformation canonique, du jeu de coordonnées conjuguées (\vec{p}, \vec{q}) vers le jeu de coordonnées (\vec{P}, \vec{Q}) , soit définie à partir d'une fonction génératrice de type 2 (chapitre 2) par l'équation suivante :

$$F_2(\vec{P}, \vec{q}) = \vec{P}\vec{q} + \varepsilon^s W^{(s)}(\vec{P}, \vec{q}) \quad (3.3)$$

On obtient, d'après la définition de la fonction génératrice, la relation suivante entre les différents jeux de coordonnées :

$$\begin{cases} Q_k = q_k + \varepsilon^s \frac{\partial W^{(s)}}{\partial P_k} \\ p_k = P_k + \varepsilon^s \frac{\partial W^{(s)}}{\partial q_k} \end{cases} \quad (3.4)$$

Les Hamiltoniens $H^{(s-1)}$ et $H^{(s)}$ sont exprimés en une série de puissances de ε :

$$\begin{aligned} H^{(s-1)}(\vec{p}, \vec{q}) &= \sum_n \varepsilon^n H_n^{(s-1)}(\vec{p}, \vec{q}) \\ H^{(s)}(\vec{P}, \vec{Q}) &= \sum_n \varepsilon^n H_n^{(s)}(\vec{P}, \vec{Q}) \end{aligned} \quad (3.5)$$

A partir de l'égalité de Hamilton-Jacobi, on obtient alors :

$$H^{(s-1)}(\{P_k + \varepsilon^s \frac{\partial W^{(s)}}{\partial q_k}, q_k\}) = H^{(s)}(\{P_k, q_k + \varepsilon^s \frac{\partial W^{(s)}}{\partial P_k}\}) \quad (3.6)$$

Le développement en série de puissances de ε autour des variables $(\{P_k, q_k\}_k)$ implique une relation entre l'ancien et le nouvel Hamiltonien. En identifiant chaque terme en fonction des puissances de ε , on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} H_n^{(s)}(\{P_k, q_k\}) = H_n^{(s-1)}(\{P_k, q_k\}), \quad n < s \\ DW^{(s)}(\{P_k, q_k\}) = H_s^{(s)}(\{P_k, q_k\}) - H_s^{(s-1)}(\{P_k, q_k\}) \\ H_n^{(s)}(\{P_k, q_k\}) = H_n^{(s-1)}(\{P_k, q_k\}) + \sum_{(i_1, i_2, \dots, i_F)} \frac{1}{\prod_k i_k!} \left\{ \frac{\partial^i H_{n-is}^{(s-1)}}{\prod_k \partial P_k^{i_k}} \prod_{k=1}^F \left(\frac{\partial W^{(s)}}{\partial q_k} \right)^{i_k} \right. \\ \left. - \frac{\partial^i H_{n-is}^{(s)}}{\prod_k \partial q_k^{i_k}} \prod_{k=1}^F \left(\frac{\partial W^{(s)}}{\partial P_k} \right)^{i_k} \right\}, \quad n > s \end{array} \right. \quad (3.7)$$

où F est le nombre de coordonnées de position, (i_1, i_2, \dots, i_F) est un F -uplet d'entiers positifs, i est défini par $i = i_1 + i_2 + \dots + i_F$ et les indices (i_1, i_2, \dots, i_F) de la dernière équation prennent toutes les valeurs telles que $1 \leq i \leq \frac{n}{s}$. L'opérateur D est défini de plus comme $D = -\{H_0, \cdot\}$.

Il est important de remarquer que les termes d'ordre inférieur à s du nouvel Hamiltonien ne sont pas modifiés par les transformations d'ordre supérieur ou égal à s . De plus, le terme d'ordre s est donné par l'expression suivante :

$$H_s^{(s)} = H_s^{(s-1)} + DW^{(s)} = H_s^{(s-1)} + \{W^{(s)}, H_0^{(0)}\} \quad (3.8)$$

La fonction $W^{(s)}$ se calcule à partir de l'équation (3.8), dite équation cohomologique. Nous cherchons donc dans un premier temps à résoudre cette dernière pour obtenir la fonction $W^{(s)}$ puis, dans un second temps, nous pouvons à partir de celle-ci calculer les ordres suivants du nouvel Hamiltonien en utilisant les relations (3.7) exprimées précédemment.

Appliquer la théorie des perturbations canonique à un Hamiltonien revient donc à appliquer cette procédure pour des valeurs de s allant de 1 à une valeur maximale S . A chaque étape, l'Hamiltonien transformé $H^{(s)}$ est considéré comme l'Hamiltonien de départ de l'étape suivante. L'étape finale d'une théorie des perturbations consiste enfin, après S

itérations, à négliger les termes $H_n^{(S)}$ tels que $n > S$.

Théorie des perturbations de Dragt-Finn

La théorie des perturbations de Dragt-Finn est basée sur un schéma complètement identique, si ce n'est que les transformations canoniques ne sont plus exprimées à l'aide d'une fonction génératrice mais par une transformation de Liouville :

$$(\vec{P}, \vec{Q}) = \exp(L_g)(\vec{p}, \vec{q}) \quad (3.9)$$

L_g est l'opérateur de Lie défini par :

$$L_g = \{g, \cdot\} = \sum_k \left(\left(\frac{\partial g}{\partial p_k} \right) \frac{\partial}{\partial q_k} - \left(\frac{\partial g}{\partial q_k} \right) \frac{\partial}{\partial p_k} \right) \quad (3.10)$$

Il faut, de plus, noter que l'opérateur $\exp(L_g)$ se calcule par un développement classique en série entière de termes de la forme L_g^n où $L_g^n = \{g, \{g, \{g, \dots \{g, \cdot\}\}\}\}$. L'avantage de cette méthode, par rapport à la précédente, est qu'elle permet d'écrire sous forme compacte la série d'opérations qu'elle réalise. En utilisant les mêmes notations que précédemment, après S étapes, l'Hamiltonien final s'écrit :

$$H^{(S)} = \exp(\varepsilon^S L_S) \exp(\varepsilon^{S-1} L_{S-1}) \dots \exp(\varepsilon L_1) H^{(0)} \quad (3.11)$$

où $L_s = \{g^{(s)}, \cdot\}$. $g^{(s)}$ est l'analogue dans ce formalisme de la fonction génératrice $W^{(s)}$ de la méthode précédente.

L'équation à l'ordre s , $H^{(s)} = \exp(\varepsilon^s L_s) H^{(s-1)}$ devient, en développant les différents termes en puissances de ε :

$$\sum_n \varepsilon^n H_n^{(s)} = \sum_n \sum_i \frac{1}{i!} \varepsilon^{n+i} (L_n)^i H_n^{(s-1)} \quad (3.12)$$

D'où, en identifiant les puissances de ε , on aboutit à la relation de récurrence :

$$H_n^{(s)} = \sum_{i=0}^{\text{int}(n/s)} \frac{1}{i!} (L_n)^i H_{n-si}^{(s-1)} \quad (3.13)$$

où $\text{int}(n/s)$ est la partie entière du nombre $\frac{n}{s}$. On remarque que, comme pour la théorie de Birkoff-Gustavson, les termes d'ordre inférieur à s du nouvel Hamiltonien ne sont pas

modifiés par les transformations d'ordre supérieur ou égal à s . De plus, le terme d'ordre s est donné par l'expression suivante :

$$H_s^{(s)} = H_s^{(s-1)} + L_s H_0^{(s-1)} = H_s^{(s-1)} + L_s H_0^{(0)} \quad (3.14)$$

En réécrivant cette dernière expression, on obtient :

$$H_s^{(s)} = H_s^{(s-1)} + \{g^{(s)}, H_0^{(0)}\} \quad (3.15)$$

Il s'agit de la même expression que précédemment (3.8); c'est pour cela que l'on peut faire une analogie complète entre les fonctions W de la théorie de Birkoff-Gustavson et les fonctions g de la théorie de Dragt-Finn. Remarquons aussi que l'on n'obtient finalement pas le même Hamiltonien, même si les fonctions génératrices des deux méthodes sont calculées de la même manière, car les transformations canoniques sont différentes [27].

Nous voyons donc que tout le problème pour pouvoir appliquer de telles théories des perturbations revient à résoudre l'équation cohomologique. En général, pour un terme $H_0^{(0)}$ quelconque, cette dernière est très difficile, en pratique, à résoudre numériquement.

3.3 Théorie quantique : Théorie des perturbations de Van Vleck

La théorie de Van Vleck est une théorie quantique : on ne considère donc plus un Hamiltonien classique mais un Hamiltonien quantique, opérateur d'un certain espace de Hilbert. L'idée à la base de cette théorie est exactement la même que celle des théories précédentes et la forme sera de plus très similaire [42, 43]. Historiquement, c'est même cette théorie qui a été, dès les années 30 et les premiers balbutiements de la mécanique quantique, introduite en physique par Van Vleck pour être appliquée à certains systèmes quantiques. Elle est, de plus, encore utilisée pour calculer les niveaux vibrationnels de molécules ayant au moins quatre atomes.

Comme il s'agit d'une théorie quantique, on ne considère plus des transformations canoniques mais des transformations unitaires. La limite classique de la théorie de Van Vleck est la théorie de Dragt-Finn. On passe de l'une à l'autre en remplaçant simplement

3.3. THÉORIE QUANTIQUE : THÉORIE DES PERTURBATIONS DE VAN VLECK

les crochets de Poisson par des commutateurs (méthode habituelle du principe de correspondance [3]). On écrit donc pour la $s^{\text{ième}}$ transformation :

$$H^{(s)} = \exp(i[\varepsilon^s S^{(s)}, \cdot]) H^{(s-1)} \quad (3.16)$$

L'opérateur S correspond à la fonction g de la théorie de Dragt-Finn (3.2). Le complexe i de l'expression (3.16) permet d'assurer l'unitarité de la transformation considérée si $S^{(s)}$ est un opérateur hermitique. Les formules employées pour dériver de façon complète la théorie des perturbations de Van Vleck sont identiques à celles vues précédemment au paragraphe (3.2). On a ainsi :

$$H^{(s)} = \exp(i[\varepsilon^s S^{(s)}, \cdot]) \exp(i[\varepsilon^{s-1} S^{(s-1)}, \cdot]) \dots \exp(i[\varepsilon S^{(1)}, \cdot]) H^{(0)} \quad (3.17)$$

Les différents Hamiltoniens sont développés en puissance de ε .

$$H^{(s)} = \sum_n \varepsilon^n H_n^{(s)} \quad (3.18)$$

Les opérateurs $\exp(i[\varepsilon^s S^{(s)}, \cdot])$ sont aussi développés sous cette forme en utilisant la formule suivante :

$$\exp(i[\varepsilon^s S^{(s)}, \cdot]) H = \sum_n \frac{i^n \varepsilon^n}{n!} \underbrace{[S^{(s)}, [S^{(s)}, \dots, [S^{(s)}, H] \dots]}_{n \text{ fois}} \quad (3.19)$$

En identifiant les différentes puissances de ε , on obtient une relation de récurrence générale très proche de l'équation (3.13) :

$$H_n^{(s)} = \sum_{j=0}^{\text{int}(n/s)} \frac{i^j}{j!} \underbrace{[S^{(s)}, [S^{(s)}, \dots, [S^{(s)}, H_{n-j}^{(s-1)}] \dots]}_{j \text{ fois}} \quad (3.20)$$

L'équation cohomologique est alors de la forme :

$$H_s^{(s)} = H_s^{(s-1)} + i[S^{(s)}, H_0^{(0)}] \quad (3.21)$$

Il s'agit d'une équation très similaire à l'équation (3.15). Cette équation, comme pour le cas classique, permet d'obtenir $S^{(s)}$ et de calculer les différents ordres de l'Hamiltonien obtenu.

3.4 Classique ou quantique : que choisir ?

Cette partie a pour but de discuter les différents problèmes que l'on peut rencontrer lors de l'application des théories des perturbations classique ou quantique à un problème quantique. On peut, en effet, utiliser une théorie classique pour traiter un problème quantique. Le traitement classique permet de s'affranchir de tous les problèmes de commutation et de réordonnement des différents termes. Il permet donc de gagner un temps de calcul important. On a aussi constaté que ce traitement présente une meilleure stabilité sur le plan numérique [41]. Par contre, comme l'Hamiltonien final n'est pas hermitique pour une procédure classique, une symétrisation supplémentaire est nécessaire.

La suite de ce paragraphe s'intéresse donc aux problèmes de ces méthodes liés (i) au choix de l'énergie cinétique initiale et (ii) à la symétrisation, pour une méthode classique, de l'Hamiltonien effectif final. L'exemple de la molécule H_2S nous permettra d'illustrer notre propos tout au long de ce paragraphe [41]. Pour décrire cette molécule, nous avons utilisé la surface développée par Jensen et ses collaborateurs [44]. 34 niveaux ont été calculés à partir de celle-ci. Le niveau le plus haut pris en compte a une énergie de 11008.85 cm^{-1} par rapport au niveau fondamental.

Le problème de l'énergie cinétique

Considérons un Hamiltonien quantique général de la forme :

$$H(\vec{p}, \vec{q}) = T(\vec{p}, \vec{q}) + V(\vec{q}) \quad (3.22)$$

Si l'Hamiltonien est exprimé en coordonnées cartésiennes, alors l'énergie cinétique ne dépend que des impulsions (pour être plus précis, des opérateurs qui sont associés aux impulsions en mécanique quantique) [3]. Si l'on utilise des coordonnées plus compliquées mais souvent plus adaptées au problème, comme par exemple les coordonnées internes, T dépend alors de \vec{q} . On doit donc tenir compte des problèmes de commutation entre les coordonnées et les impulsions conjuguées, notamment pour que l'Hamiltonien soit bien hermitique. La méthode générale consiste à effectuer, à partir des coordonnées cartésiennes, les différents change-

3.4. CLASSIQUE OU QUANTIQUE: QUE CHOISIR?

ments de coordonnées en respectant la non commutativité des opérateurs conjugués [45].

L'opérateur quantique d'énergie cinétique s'écrit, de façon générale, sous la forme :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^F \sum_{j=1}^F p_i g_{ij}(\vec{r}) p_j + V'(\vec{r}) \quad (3.23)$$

où F est le nombre de degrés de liberté du système et V' est égal à :

$$V'(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{8} \sum_{i=1}^F \sum_{j=1}^F \frac{\partial}{\partial r_i} (g_{ij} \frac{\partial \ln d}{\partial r_j}) + \frac{\hbar^2}{32} \sum_{i=1}^F \sum_{j=1}^F g_{ij} \frac{\partial \ln d}{\partial r_j} \frac{\partial \ln d}{\partial r_i} \quad (3.24)$$

avec $d = \det(g)$.

La matrice g est la matrice de Wilson. Chaque élément de g est fonction des variables \vec{r} , la forme de ces fonctions dépendant du choix des coordonnées [46]. V' est le terme extra-potentiel. Son nom vient du fait qu'il ne dépend pas des impulsions p_i .

Précisons à présent, pour ce type de problème, l'Hamiltonien initial considéré pour chacune des théories des perturbations.

Pour une théorie des perturbations classique, l'énergie cinétique initiale considérée est, comme on ne tient pas compte des problèmes de commutation, égale à :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n g_{ij}(\vec{r}) p_i p_j \quad (3.25)$$

Pour une théorie des perturbations quantique, deux choix sont en fait possibles pour T . Si on ne fait aucune approximation, l'énergie cinétique initiale aura pour forme l'expression (3.23). Cette dernière est, en général, assez compliquée à cause du terme extra-potentiel. Celui-ci a, de plus, une contribution assez faible; c'est pourquoi on le néglige dans la plupart des cas. Remarquons aussi qu'omettre ce terme, qui est un terme d'ordre \hbar^2 , revient simplement à symétriser l'expression de l'énergie cinétique classique.

La prise ou non en compte du terme extra-potentiel a été testée pour la molécule H_2S . La différence entre les niveaux perturbés et les niveaux exacts a été tracée sur la figure (3.1) pour les deux Hamiltoniens obtenus. La courbe en pointillés courts correspond aux résultats de la théorie quantique dans le cas où le terme extra-potentiel a été négligé. La

courbe en traits pointillés courts longs correspond à la même théorie quantique mais en tenant compte de ce terme. On remarque que la correction due au terme extra-potentiel est assez faible. Elle est seulement de l'ordre de 0.2 cm^{-1} dans cet exemple; c'est pourquoi ce terme est, en général, négligé.

Symétrisation de l'Hamiltonien effectif

Supposons à présent que la théorie des perturbations a été appliquée un certain nombre de fois (ce nombre correspond à l'ordre de la théorie des perturbations) à l'Hamiltonien initial. On cherche désormais à calculer les niveaux d'énergie de l'Hamiltonien effectif obtenu.

Dans le cas classique, après application de la théorie de Birkoff-Gustavson ou de celle de Dragt-Finn, on obtient, en général, un Hamiltonien dépendant des impulsions \vec{P} et des coordonnées d'espace \vec{Q} :

$$H = H(\vec{P}, \vec{Q}) \tag{3.26}$$

Deux méthodes sont utilisables pour quantifier un tel Hamiltonien. La première consiste à utiliser la mécanique semi-classique. Cette méthode n'est applicable qu'à une dimension ou pour des Hamiltoniens intégrables. Nous montrerons, de plus, en annexe, que certaines transformations canoniques posent problèmes, car elles modifient les niveaux semi-classiques de l'Hamiltonien effectif.

La seconde méthode qui est, en général, plus facile à utiliser considère l'Hamiltonien H obtenu comme un Hamiltonien quantique. Si H est déjà hermitique, il n'y aura aucun problème de quantification et on peut donc le traiter comme un Hamiltonien quantique. Par contre, si H n'est pas hermitique, on doit symétriser son expression [47]. Plusieurs symétrisations sont en fait possibles. Nous utilisons principalement la symétrisation de Weyl qui donne, en général, les meilleurs résultats. Considérons, pour fixer les idées, un Hamiltonien contenant des termes de la forme $f(Q)P^m$, où f est une fonction quelconque

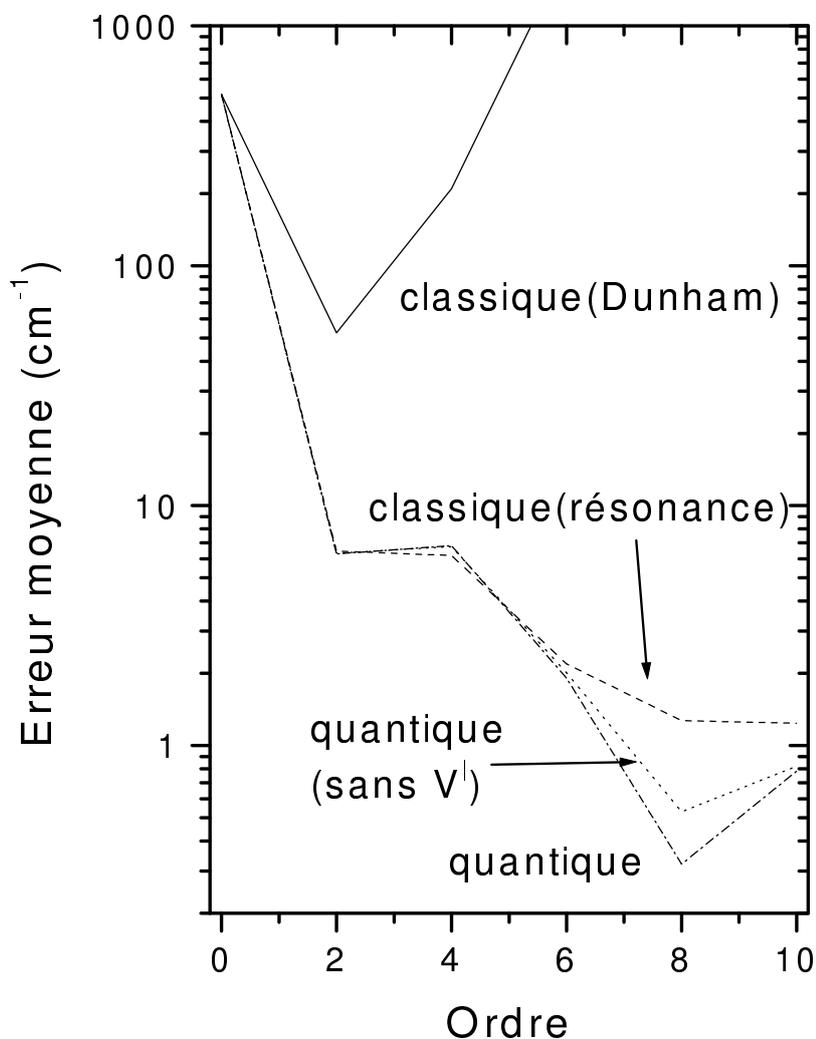


FIG. 3.1 – Comparaison des méthodes classique et quantique pour la molécule H_2S

Tracé de l'erreur moyenne, en fonction de l'ordre s de la théorie des perturbations, entre les niveaux de l'Hamiltonien effectif et ceux obtenus par des calculs variationnels à partir de l'Hamiltonien initial de la molécule H_2S . La courbe en trait plein correspond aux résultats de la théorie classique pour un développement à la Dunham, la courbe en pointillés longs aux résultats de la théorie classique pour un Hamiltonien de résonance, la courbe en pointillés courts aux résultats de la théorie quantique pour le même Hamiltonien de résonance quand le terme extra-potentiel a été négligé et la courbe en traits pointillés courts longs à la théorie quantique tenant compte de ce terme.

de Q . La méthode de Weyl fait correspondre à cet Hamiltonien des termes de la forme :

$$f(Q)P^m \rightarrow \frac{1}{2^m} \sum_{k=0}^m C_m^k P^k f(Q) P^{m-k} \quad (3.27)$$

Il reste, enfin, à préciser l'ordre de grandeur des erreurs introduites par le traitement classique (énergie cinétique+symétrisation finale). On constate sur la figure (3.1) que, pour la molécule H_2S à l'ordre 10 de la théorie des perturbations, cette erreur est de l'ordre, pour un Hamiltonien de résonance, de 0.5 cm^{-1} . Le même ordre de grandeur a été observé sur d'autres exemples [41], la différence étant au maximum de l'ordre du cm^{-1} .

3.5 Procédure standard : application à un polynôme

Cette partie rappelle la méthode pratique utilisée depuis de nombreuses années pour étudier les molécules par théorie des perturbations canonique. Le développement formel ci-dessus ne le laisse pas forcément apparaître, mais l'implémentation informatique et le calcul littéral de ces méthodes sont extrêmement longs si l'Hamiltonien a une expression un peu compliquée. C'est le cas, par exemple, si l'on considère une surface d'énergie potentielle générale ajustée sur des points *ab initio*. Il est alors très difficile d'effectuer plusieurs transformations, ce qui est pourtant essentiel pour obtenir une approximation globale et précise de l'Hamiltonien de départ. Une solution pour limiter le temps de calcul est de considérer des expressions polynomiales [36, 37, 47]. Celles-ci s'obtiennent simplement par un développement en série de Taylor autour d'un extremum de la surface d'énergie potentielle. Dans la pratique, et pour les cas que nous aurons à traiter, nous développerons toujours la surface autour d'un minimum. Le développement autour d'un maximum est, en effet, trop local et ne permet pas d'avoir une approximation du potentiel initial sur un intervalle suffisamment grand. Notons cependant que, suivant les fonctions développées, le rayon de convergence des séries entières peut être plus ou moins grand, il peut même être nul dans certains cas, rendant alors inapplicable la procédure standard décrite ci-dessous [47]. Signalons aussi que la forme de la surface et les fonctions utilisées pour décrire celle-ci conditionnent de manière

3.5. PROCÉDURE STANDARD : APPLICATION À UN POLYNÔME

importante la convergence de la série obtenue par théorie des perturbations.

Supposons donc que nous ayons pu développer en série de Taylor la surface d'énergie potentielle autour d'un minimum. Nous nous attachons, pour l'instant, seulement à la méthode. L'Hamiltonien est donc de la forme suivante :

$$H(\vec{p}, \vec{q}) = \sum_{k \geq 0} H_k(\vec{p}, \vec{q}) \quad (3.28)$$

où H_k est un polynôme homogène de degré $k + 2$ en \vec{p} et \vec{q} . H_0 est une forme définie positive puisque la surface a été développée autour d'un minimum (pour toutes les coordonnées); elle peut donc être réécrite grâce à une transformation canonique linéaire (transformation de Wilson [46]) sous la forme :

$$H_0(\vec{p}', \vec{q}') = \sum_{i=1}^F \frac{\omega_i}{2} (p_i'^2 + q_i'^2) \quad (3.29)$$

Les ω_i sont les fréquences fondamentales du système, alors que \vec{p}' et \vec{q}' sont les nouvelles coordonnées obtenues après la transformation de Wilson. L'Hamiltonien total H est réécrit en fonction de ces coordonnées. Toutefois, pour simplifier les notations, nous omettrons les primes dans la suite de ce manuscrit. Pour pouvoir appliquer la théorie des perturbations à un tel Hamiltonien, il faut, comme nous l'avons vu dans la partie (3.2), le réécrire à l'aide du coefficient ε . Il existe plusieurs solutions pour cet arrangement; nous allons présenter la méthode que l'on utilise généralement. Le polynôme est obtenu à partir d'un développement en série de Taylor; on s'attend donc, au moins lorsque la variation des coordonnées est inférieure au rayon de convergence, à ce que les termes soient de plus en plus petits. Le développement initial en puissances de ε se fait donc tout naturellement en fonction de la puissance totale k de chaque terme, le terme en ε^k étant de degrés $k + 2$. On a donc :

$$H(\vec{p}, \vec{q}) = H^{(0)}(\vec{p}, \vec{q}) = \sum_{k=0}^S \varepsilon^k H_k^{(0)}(\vec{p}, \vec{q}) = \sum_{k=0}^S \varepsilon^k H_k(\vec{p}, \vec{q}) \quad (3.30)$$

où $S + 2$ est l'ordre du développement. Il est choisi de sorte que le développement de la surface d'énergie potentielle en série de Taylor soit suffisamment précis. S correspond aussi, dans nos notations, à l'ordre de la théorie des perturbations que l'on veut appliquer.

Comme nous l'avons déjà dit, la position des termes pour les puissances non nulles de ε n'est pas cruciale, puisque plusieurs solutions sont possibles. On pourrait, ainsi, tous les placer comme des perturbations d'ordre un. Dans ce cas, nous avons remarqué que la série perturbative avait tendance à converger plus rapidement pour les premières transformations, mais qu'elle avait aussi tendance à diverger plus rapidement ensuite.

Le choix du terme de degré 0 n'est, par contre, pas du tout fait au hasard; celui de l'équation (3.29) est d'ailleurs pratiquement le seul choix qui permet d'obtenir des résultats simples et tractables numériquement, comme l'ont montré de nombreux essais [41]. Dans ce choix réside, en effet, une des principales clés des théories des perturbations canoniques, c'est-à-dire la résolution de l'équation cohomologique (3.15). Par exemple, dans le cas de la théorie de Birkoff-Gustavson, l'équation à résoudre, à l'ordre s , est de la forme :

$$DW^{(s)} = -\{H_0, W^{(s)}\} = H_s^{(s)} - H_s^{(s-1)} \quad (3.31)$$

Les notations sont celles du paragraphe (3.2). En utilisant l'équation (3.29), l'équation précédente devient :

$$DW^{(s)} = \sum_{i=1}^n \omega_i \left(p_i \frac{\partial W^{(s)}}{\partial q_i} - q_i \frac{\partial W^{(s)}}{\partial p_i} \right) = H_s^{(s)} - H_s^{(s-1)} \quad (3.32)$$

L'inconnue de cette équation est la fonction $W^{(s)}$. Pour déterminer $W^{(s)}$, on place un certain nombre de termes de l'Hamiltonien initial $H_s^{(s-1)}$ dans $H_s^{(s)}$. Inversement, on peut dire que le rôle de la perturbation d'ordre s est de supprimer un certain nombre de termes de $H_s^{(s-1)}$, afin que ceux-ci ne se retrouvent pas dans $H_s^{(s)}$. Ce choix doit répondre à plusieurs critères, puisqu'on cherche à obtenir l'Hamiltonien final le plus simple possible, mais aussi le plus précis possible. Pour remplir cette dernière condition, on pourra rajouter dans $H_s^{(s)}$ les termes dont on pense qu'ils améliorent la convergence de la série des transformations effectuées.

La résolution de l'équation (3.32) est simplifiée si l'on passe en représentation créateur / annihilateur d'un point de vue classique ou quantique. Pour le *k^{ème}* jeu de coordonnées

3.5. PROCÉDURE STANDARD : APPLICATION À UN POLYNÔME

conjuguées (p_k, q_k) , on définit donc les opérateurs de création a_k^+ et d'annihilation a_k par :

$$\begin{cases} a_k^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_k - ip_k) \\ a_k = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_k + ip_k) \end{cases} \quad (3.33)$$

L'opérateur D se réécrit alors sous la forme :

$$D = i \sum_k \omega_k (a_k^+ \frac{\partial}{\partial a_k^+} - a_k \frac{\partial}{\partial a_k}) \quad (3.34)$$

Sous cette forme, l'image de cet opérateur est particulièrement simple à calculer. En effet, considérons un terme de la forme :

$$\phi = \prod_{k=1}^F a_k^{+m_k} a_k^{l_k} \quad (3.35)$$

L'image $D\phi$ de ϕ par D vaut :

$$D\phi = [i \sum_{k=1}^F \omega_k (m_k - l_k)] \phi \quad (3.36)$$

ϕ est donc une fonction propre de l'opérateur D . Si un tel terme ϕ de $H_s^{(s-1)}$ n'est pas placé dans $H_s^{(s)}$, alors, pour que l'équation (3.32) soit vérifiée, $W^{(s)}$ devra nécessairement contenir le terme :

$$\frac{\phi}{i \sum_{k=1}^F \omega_k (m_k - l_k)} \quad (3.37)$$

Afin que ce terme ne diverge pas, les éléments de $H_s^{(s-1)}$ appartenant au noyau de D , c'est-à-dire les termes ϕ tels que $D\phi = 0$ (et par conséquent $\sum_{k=1}^F \omega_k (m_k - l_k) = 0$), doivent absolument être placés dans $H_s^{(s)}$.

Deux cas complètement différents se présentent donc. Tout d'abord, si les fréquences fondamentales ω_k sont incommensurables ou ne sont pas commensurables dans un rapport simple (puisque'on se limite à un certain ordre pour le polynôme) alors les fonctions ϕ appartenant au noyau de D sont de la forme :

$$\phi = \prod_{i=1}^F a_i^{+m_i} a_i^{m_i} \quad (3.38)$$

Après toute une série de transformations canoniques, on obtient donc un Hamiltonien de la forme :

$$H^{(s)}(\{a_i^+, a_i\}) = \sum_{i=1}^F \omega_i a_i^+ a_i + \sum_{i,j=1; i \leq j}^F x_{ij} (a_i^+ a_i)(a_j^+ a_j) + \dots \quad (3.39)$$

En introduisant les variables d'action $I_i = a_i^+ a_i$, on obtient le développement à la Dunham.

L'Hamiltonien est alors :

$$H^{(s)}(\{I_i\}) = \sum_{i=1}^F \omega_i I_i + \sum_{i,j=1; i \leq j}^F x_{ij} I_i I_j + \dots \quad (3.40)$$

On peut remarquer que l'Hamiltonien obtenu correspond à celui utilisé en spectroscopie par les expérimentateurs. L'avantage d'utiliser une théorie des perturbations canonique est que ce développement est obtenu de façon complètement rigoureuse dès que la surface d'énergie potentielle est donnée, alors que les spectroscopistes obtiennent de tels Hamiltoniens effectifs en ajustant les paramètres (ω_i, x_{ij}, \dots) par rapport aux niveaux d'énergie.

Dans le cas où les fréquences fondamentales sont commensurables avec un rapport assez simple, le problème est un peu plus difficile puisqu'il faut prendre plus de termes en compte. On parle dans ce cas de résonance. La résonance est dite exacte lorsque les fréquences sont exactement dans un rapport rationnel. Par exemple, pour fixer les idées, dans un problème à trois dimensions, on pourrait avoir $\omega_1 = \omega_3$. En physique moléculaire, ce type de rapport ne s'obtient jamais en réalité, sauf pour des molécules présentant des symétries.

Cependant, si les fréquences ω_i ne sont pas dans un rapport rationnel, il se peut qu'elles soient proches d'un tel rapport. Si comme pour H_2S on a, par exemple, $\omega_1 \simeq \omega_3$, on parle alors d'une résonance approchée (les modes 1 et 3 de H_2S sont l'élongation symétrique et antisymétrique, dont les fréquences fondamentales sont $\omega_1 \simeq 2719 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_3 \simeq 2736 \text{ cm}^{-1}$). Il ne s'agit pas d'une résonance exacte, on n'est donc pas obligé mathématiquement de tenir compte des termes correspondants. Mais, on peut tout de même le faire, et c'est là l'une des grandes libertés de ce type de théorie des perturbations que de pouvoir sélectionner certains termes et les placer arbitrairement dans le nouvel Hamiltonien

3.5. PROCÉDURE STANDARD : APPLICATION À UN POLYNÔME

$H^{(s)}$. Si l'on revient à l'exemple de H_2S , il faut donc aussi placer dans $H_s^{(s)}$ les termes de l'expression (3.41) et leurs adjoints.

$$(a_1^+)^{m_1}(a_1)^{m_1+2}(a_2^+)^{m_2}(a_2)^{m_2}(a_3^+)^{m_3+2}(a_3)^{m_3} \quad (3.41)$$

Comme le montre la figure (3.1), si l'on considère simplement un développement à la Dunham, l'Hamiltonien diverge à partir de l'ordre 6 et la meilleure précision obtenue est de l'ordre de 150 cm^{-1} . Par contre, en tenant compte de cette résonance, l'erreur est de l'ordre du cm^{-1} . D'autres résonances non prises en compte conduisent alors à nouveau à l'ordre 12 à la divergence de l'Hamiltonien effectif. Toutefois, à cet ordre, l'erreur moyenne n'est plus que d'environ 0.5 cm^{-1} . Cet exemple illustre aussi une constatation beaucoup plus générale [31, 48] : ce sont les petits dénominateurs qui sont responsables de la divergence des séries obtenues par la théorie des perturbations. Ces dénominateurs sont, d'après l'équation (3.36), des combinaisons linéaires des fréquences fondamentales ω_i . Rechercher une résonance revient donc, en général, à rechercher la combinaison linéaire de fréquences fondamentales la plus proche de 0. Cette dernière règle s'applique dans la plupart des exemples mais il ne s'agit pas d'une règle absolue [47].

En conclusion, il est important de noter que cette méthode, basée sur un développement polynomial au voisinage d'une position d'équilibre, ne peut s'appliquer à des systèmes plus complexes comme, par exemple, les réactions d'isomérisation (dans ce cas, une, au moins, des coordonnées peut avoir un grand intervalle de variation) ou l'interaction entre plusieurs surfaces couplées. Trouver de nouvelles méthodes s'appliquant à ces deux types de problèmes a constitué une partie de mon travail de thèse et fera l'objet des chapitres 4 et 5.

Chapitre 4

Théorie des perturbations canonique - Application aux molécules non-rigides

4.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'application de la théorie des perturbations canonique aux molécules non-rigides.

La figure (4.1) représente la surface d'énergie potentielle typique des molécules non-rigides auxquelles nous nous sommes intéressés. Cette surface est caractérisée par la présence de plusieurs minima séparés par des points selles. Sur la figure (4.1), la position de chaque extremum est indiquée par un point noir. Le but de ce chapitre est de montrer comment un Hamiltonien effectif, obtenu par théorie des perturbations, peut reproduire précisément la dynamique classique ou quantique de l'Hamiltonien initial dans chacun des deux puits et au dessus de ceux-ci. L'application de cette méthode ne se limite toutefois pas à ce type de systèmes. Nous verrons plus précisément, par la suite, quelles propriétés doivent vérifier les molécules pour pouvoir être traitées par cette méthode.

Nous avons rappelé dans la partie (3.5) du chapitre 3 comment la théorie des perturbations canonique pouvait s'appliquer à un polynôme obtenu par un développement en série de Taylor au voisinage d'une position d'équilibre. Pour les surfaces à plusieurs minima, cette méthode est en fait beaucoup trop restrictive. Plus précisément, son application est

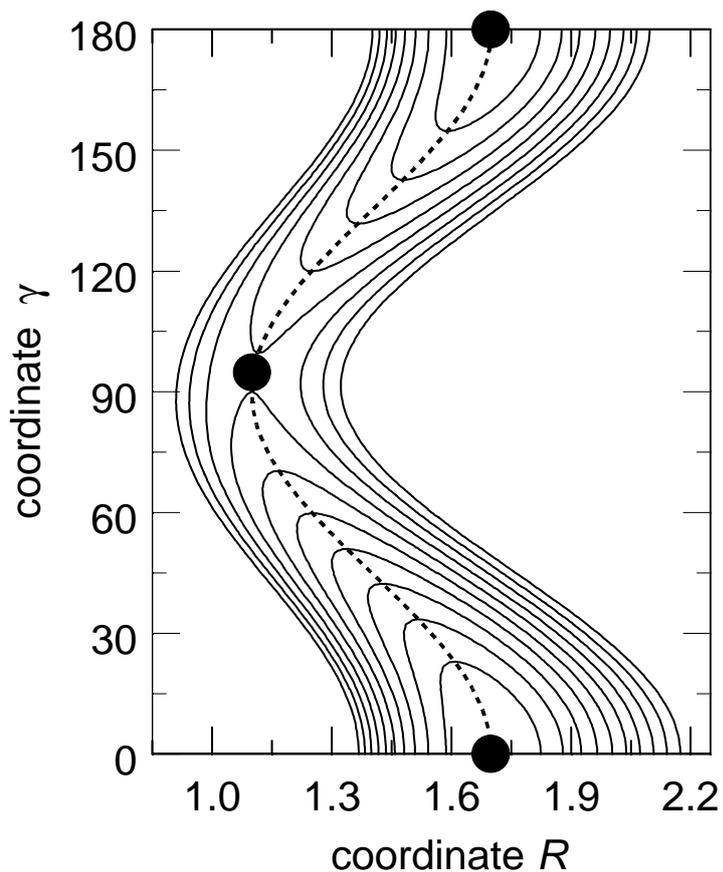


FIG. 4.1 – Surface d'énergie potentielle d'une molécule modèle correspondant à HCN.

Les lignes de niveaux de cette surface ont des énergies allant de 2000 à 20000 cm^{-1} par pas de 2000 cm^{-1} au dessus du minimum absolu de la surface, minimum de coordonnées ($R=1.7\text{ \AA}$, $\gamma=0$). Les deux autres extrema, qui ont pour coordonnées ($R=1.7\text{ \AA}$, $\gamma=180^\circ$) pour le minimum secondaire et ($R=1.10\text{ \AA}$, $\gamma=94.8^\circ$) pour le point selle, ont, respectivement, une énergie de 4000 et de 14083 cm^{-1} par rapport au minimum absolu. La position de chaque minimum est indiquée par un point noir. La ligne en pointillés correspond au chemin d'énergie minimum qui relie ces trois extrema.

limitée au cas où un développement en série de Taylor de la surface d'énergie potentielle converge et reste à tous les ordres une bonne approximation. Ce développement ne décrit, par exemple, correctement qu'un des puits de potentiels. Toutes nos autres tentatives d'approximation polynomiale de surfaces réelles un peu compliquées à l'aide d'ajustements ou de polynômes de Chebyshev par exemple, ont échoué ou ne se sont pas avérées suffisamment précises. Qualitativement, la raison majeure qui a pu être tirée de ces échecs est la non-décroissance (ou la décroissance trop lente) des termes successifs du développement. Ainsi, dans un ajustement, les termes successifs ont tendance à se compenser. Tout ceci rend inapplicable et surtout non-convergente une théorie des perturbations canonique usuelle. Il nous a donc fallu envisager une autre solution qui est présentée dans ce chapitre.

4.2 Application de la théorie des perturbations canonique aux molécules non-rigides

Cette partie a pour but de montrer, de façon générale, comment la théorie des perturbations canonique peut s'appliquer aux molécules non-rigides. L'exemple de la molécule HCN sera traité dans le paragraphe (4.3).

De nombreux essais utilisant la théorie des perturbations canonique usuelle nous ont montré que des solutions traitant sur un pied d'égalité toutes les variables ne convenaient pas. Devant cet échec, nous avons alors changé d'optique et considéré deux types de variables : les coordonnées actives et les coordonnées inactives. Les coordonnées actives sont, qualitativement, les coordonnées selon lesquelles on peut décrire le mouvement ou la dynamique de la molécule. Par exemple, pour la surface de la figure (4.1), la coordonnée γ est la coordonnée active car elle décrit le passage d'un puits à l'autre. Signalons aussi que cette séparation est fréquente en chimie [49–51]. On parle, parfois, de variables lentes pour les coordonnées actives et de variables rapides pour les coordonnées inactives. Avec cette dénomination, la théorie des perturbations que nous utilisons fait un peu penser à une théorie des perturbations canonique adiabatique [31]. Par contre, il n'est pas certain qu'il soit nécessaire, pour pouvoir appliquer une telle théorie des perturbations, que les variables

4.2. APPLICATION DE LA THÉORIE DES PERTURBATIONS CANONIQUE AUX MOLÉCULES NON-RIGIDES

actives soient lentes par rapport aux variables inactives. Des études sont actuellement en cours pour vérifier ce point.

Après avoir séparé coordonnées actives et inactives, on définit un chemin de réaction à partir des coordonnées actives. Ce chemin relie les différents extrema de la surface. Nous reviendrons sur cette notion dans le cas de la molécule HCN. Un exemple de ce type de chemin est tracé sur la figure (4.1). La plage de variation des coordonnées inactives par rapport à ce chemin restant faible, on suppose que le potentiel autour de ce chemin peut se développer en série de Taylor pour les variables inactives. Lorsque les coordonnées actives sont fixées, le terme d'ordre un de ce développement est donc nul. Nous noterons par la suite (\vec{p}, \vec{q}) les coordonnées inactives et leurs moments conjugués et $(\vec{J}, \vec{\psi})$ les coordonnées actives et leurs moments conjugués. Signalons que ces coordonnées, actives et inactives, peuvent différer par une transformation canonique des coordonnées de départ (voir plus loin le paragraphe (4.3)). Enfin, on n'impose aucune forme particulière aux développements des coordonnées actives, elles peuvent être présentes dans l'Hamiltonien sous forme de polynômes, sous forme de séries de Fourier comme nous le verrons dans le paragraphe (4.3), ou encore sous la forme de fonctions plus complexes mais aisément différentiables.

Ecrivons donc l'Hamiltonien sous la forme :

$$H(\vec{p}, \vec{q}, \vec{J}, \vec{\psi}) = \sum_k \frac{\omega_k}{2} (p_k^2 + q_k^2) + \sum_{\vec{u}, \vec{v}} \left(\prod_k p_k^{u_k} q_k^{v_k} \right) f_{\vec{u}, \vec{v}}(\vec{J}, \vec{\psi}) \quad (4.1)$$

Les fonctions $f_{\vec{u}, \vec{v}}$ sont les fonctions aisément différentiables que nous venons de mentionner. Les nombres u_k et v_k sont des entiers positifs ou nuls.

Pour pouvoir appliquer la théorie des perturbations canonique, nous devons ensuite réécrire en puissances du paramètre ε cet Hamiltonien. Nous allons écrire H sous la forme :

$$H = \sum_k \frac{\omega_k}{2} (p_k^2 + q_k^2) + \sum_{l \geq 1} \varepsilon^l \sum_{\vec{u}^{(l)}, \vec{v}^{(l)}} \left(\prod_k p_k^{u_k^{(l)}} q_k^{v_k^{(l)}} \right) f_{\vec{u}^{(l)}, \vec{v}^{(l)}}(\vec{J}, \vec{\psi}) \quad (4.2)$$

La remarque principale que l'on peut faire à propos de cette expression est que le terme $H_0 = H_0^{(0)}$ (le terme ne dépendant pas de ε) est fonction des seules coordonnées inactives. D'un point de vue pratique, ce choix de $H_0^{(0)}$ permet de résoudre facilement l'équation co-homologique. De plus, toutes les formules de récurrence que nous avons vues au chapitre 3

CHAPITRE 4. THÉORIE DES PERTURBATIONS CANONIQUE - APPLICATION
AUX MOLECULES NON-RIGIDES

peuvent encore être utilisées. Remarquons cependant, comme nous l'avons déjà mentionné, qu'il existe plusieurs solutions pour ordonner les termes avec des puissances supérieures ou égales à 1 de ε . Nous reviendrons, pour la molécule HCN, sur l'ordonnement des termes.

Nous nous plaçons maintenant dans le cas d'une théorie classique de type Birkoff-Gustavson. Supposons qu'après $s - 1$ transformations canoniques les termes à supprimer de $H_s^{(s-1)}$ soient de la forme :

$$H_s^{(s-1)} - H_s^{(s)} = \sum_{\vec{m}, \vec{l}} A_{\vec{m}, \vec{l}} f_{\vec{m}, \vec{l}}(\vec{J}, \vec{\psi}) \prod_k a_k^{+m_k} a_k^{l_k} \quad (4.3)$$

où les opérateurs $\{a_k^+, a_k\}$ sont les opérateurs création-annihilation construits à partir des opérateurs $\{p_k, q_k\}$ suivant la formule (3.33). Plaçons nous dans le cas où les fréquences fondamentales des modes inactifs sont incommensurables et cherchons la fonction génératrice $W^{(s)}$ solution de l'équation cohomologique. On obtient si $\vec{m} \neq \vec{l}$:

$$W^{(s)}(\vec{J}, \vec{\psi}, \{a_k^+, a_k\}) = \sum_{\vec{m} \neq \vec{l}} A_{\vec{m}, \vec{l}} f_{\vec{m}, \vec{l}}(\vec{J}, \vec{\psi}) \frac{\prod_k a_k^{+m_k} a_k^{l_k}}{\sum_k i\omega_k(m_k - l_k)} \quad (4.4)$$

Connaissant $W^{(s)}$, la suite des calculs ne pose pas de problème. Nous allons simplement insister sur les termes de $H_s^{(s-1)}$ qui doivent absolument être conservés dans $H_s^{(s)}$. Il s'agit de tous les termes tels que $\vec{m} = \vec{l}$:

$$H_s^{(s)} = \sum_{\vec{m}} A_{\vec{m}, \vec{m}} f_{\vec{m}, \vec{m}}(\vec{J}, \vec{\psi}) \prod_k a_k^{+m_k} a_k^{m_k} \quad (4.5)$$

qui feraient diverger l'équation (4.4) s'ils n'étaient pas placés dans $H_s^{(s)}$. Nous voyons alors que le placement des termes dans $H_s^{(s)}$ dépend, en fait, seulement de l'égalité des puissances en a_k^+ et a_k et pas du tout de la fonction $f_{\vec{m}, \vec{l}}$. Après toute une série de transformations canoniques, l'Hamiltonien finalement obtenu est de la forme suivante (en introduisant comme précédemment les variables actions-angles pour les coordonnées polynomiales) :

$$H = E_0(\vec{J}, \vec{\psi}) + \sum_k \omega_k(\vec{J}, \vec{\psi}) I_k + \sum_{k \leq l} x_{kl}(\vec{J}, \vec{\psi}) I_k I_l + \sum_{k \leq l \leq m} y_{klm}(\vec{J}, \vec{\psi}) I_k I_l I_m + \dots \quad (4.6)$$

Il est clair que l'Hamiltonien obtenu est plus général que l'Hamiltonien de la section (3.5) puisqu'ici les coefficients ne sont plus constants mais dépendent des variables \vec{J} et $\vec{\psi}$. On

4.2. APPLICATION DE LA THÉORIE DES PERTURBATIONS CANONIQUE AUX MOLÉCULES NON-RIGIDES

peut dire de façon non rigoureuse que seuls les termes polynomiaux du départ ont été traités en perturbation. En fait, ce n'est pas vrai puisque toutes les coordonnées ont subi les transformations canoniques et que les coordonnées qui se cachent sous les variables d'action I_k ne correspondent plus exactement aux seules coordonnées inactives de départ.

En conclusion, ajoutons quelques remarques sur les propriétés classiques de l'Hamiltonien effectif obtenu. Tout d'abord, le fait d'obtenir un Hamiltonien plus général implique la disparition de constantes du mouvement. En effet, l'Hamiltonien dépendant des coordonnées $\vec{\psi}$, leurs moments conjugués, \vec{J} , ne sont plus des constantes du mouvement comme peuvent l'être les actions \vec{I} . L'Hamiltonien est plus général certes, mais sa dynamique est aussi plus complexe. Pour que cette méthode modifiée soit intéressante, il faut donc que le nombre de coordonnées inactives soit grand par rapport au nombre de coordonnées actives. Dans le cas contraire, il est inutile de chercher un Hamiltonien effectif et il vaut mieux étudier directement l'Hamiltonien de départ.

Une autre question intéressante est le traitement des résonances dans ce nouveau formalisme. Celui-ci ne pose a priori aucun problème dans le cas d'une résonance entre coordonnées inactives et se traite comme précédemment. Remarquons simplement que les fréquences qui apparaissent dans $H_0^{(0)}$ ne sont plus les fréquences fondamentales du paragraphe (3.5) mais, en général, des valeurs moyennes le long du chemin réactionnel de ces fréquences (il s'agit par exemple du terme d'ordre 0 des séries de Fourier). Dans le cas où ces dernières varient de façon assez importante autour de la valeur moyenne, la prise en compte des résonances pourrait être plus épineuse. Par contre, le problème est beaucoup plus ardu dans le cas où la résonance mélange coordonnées actives et inactives. Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe (3.5), les résonances apparaissent dans l'expression de l'Hamiltonien sous la forme de petits dénominateurs pour un Hamiltonien polynomial. La difficulté du traitement des résonances entre modes actifs et inactifs vient du fait que ces petits dénominateurs et les termes correspondant n'apparaissent pas explicitement dans l'expression de la fonction génératrice (équation (4.4)), alors même qu'ils

limitent la convergence de l'Hamiltonien effectif [31]. Une réponse simple et efficace à cette question n'a toujours pas été trouvée et fait l'objet de réflexions actuelles.

4.3 Exemple de la molécule HCN

Après avoir décrit, de façon générale, l'application de la théorie des perturbations canonique aux molécules non-rigides, nous allons montrer, dans cette partie, comment appliquer cette théorie à une surface d'énergie potentielle réaliste décrivant la molécule HCN. La surface d'énergie potentielle de HCN possède deux puits, correspondant aux deux positions d'équilibre linéaires HCN et CNH, séparés par une barrière d'énergie potentielle. Les études antérieures, utilisant la version non modifiée de la théorie des perturbations, n'avaient pu obtenir que les niveaux dans un seul puits, celui correspondant à HCN [52–54]. Nous allons donc montrer que notre méthode modifiée permet d'obtenir un Hamiltonien effectif décrivant les deux puits et la zone au dessus de ceux-ci, qui correspond à des niveaux délocalisés.

4.3.1 Hamiltonien initial et définition du MEP

Pour traiter ce problème, deux surfaces ont été utilisées : La surface décrite au début des années 80 par Murrell, Carter et Halonen (surface que l'on notera par la suite MCH) [55] et la surface ab initio plus récente et beaucoup plus précise obtenue il y a quelques années par Bowman et ses collaborateurs (surface que l'on notera par la suite BGBLD) [56]. La première de ces deux surfaces n'est pas très précise, en particulier à haute énergie. Elle a néanmoins été utilisée dans de nombreux calculs réalisés jusqu'à présent; c'est pourquoi nous l'avons tout de même étudiée. Elle nous permettra en effet de comparer notre méthode aux autres méthodes existantes.

Pour décrire cette molécule, nous avons utilisé les coordonnées de Jacobi. Les coordonnées de Jacobi r , R et γ de la molécule HCN sont définies par, respectivement, la distance inter-atomique CN, la longueur entre H et le centre de masse G de la liaison CN et l'angle \widehat{HGC} .

4.3. EXEMPLE DE LA MOLÉCULE HCN

L'Hamiltonien classique initial est de la forme :

$$\begin{aligned}
 H &= T + V \\
 T &= \frac{1}{2}\mu_1 p_r^2 + \frac{1}{2}\mu_2 p_R^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\mu_1}{r^2} + \frac{\mu_2}{R^2}\right)p_\gamma^2 + \frac{1}{2I}p_\chi^2 \\
 V &= V(r, R, \gamma)
 \end{aligned}
 \tag{4.7}$$

L'énergie cinétique considérée est la somme de l'énergie cinétique vibrationnelle et du terme prépondérant de l'énergie cinétique rotationnelle, c'est-à-dire $\frac{1}{2I}p_\chi^2$ [49]. Ce dernier terme correspond au moment angulaire autour de l'axe dont le moment d'inertie s'annule à l'équilibre. Cet axe est très proche de l'axe passant par les atomes de carbone et d'azote. La surface d'énergie potentielle $V(r, R, \gamma)$ est soit la surface MCH soit la surface BGBLD. Nous allons traiter les deux cas en parallèle. Dans l'expression de l'énergie cinétique T , on a $\mu_1 = \frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_N}$ et $\mu_2 = \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_C + m_N}$ où m_H , m_C et m_N sont, respectivement, les masses des atomes d'hydrogène, de carbone et d'azote.

La première étape pour pouvoir appliquer à l'Hamiltonien défini par l'équation (4.7) la théorie des perturbations canonique est de déterminer les coordonnées actives et inactives. Dans l'exposé général sur cette théorie (paragraphe (4.2)), nous avons signalé qu'en chimie et en physique moléculaire la séparation entre les coordonnées actives et inactives est effectuée à partir du chemin de réaction. Dans le cas de HCN, ce chemin de réaction peut se définir directement à partir des coordonnées internes de la molécule [49, 50]. On parle alors de chemin d'énergie minimum, que l'on notera par la suite MEP. Il est défini, de façon générale, comme le minimum de la surface d'énergie potentielle par rapport aux variables inactives lorsque les variables actives ont été fixées. Dans l'exemple que nous traitons, il est clair que le chemin de réaction doit passer par les trois extrema de la surface. Le long de celui-ci, R et r varient peu alors que l'angle γ varie sur tout l'intervalle $[0, 2\pi]$. Cet argument fait que R et r peuvent être considérées comme des coordonnées inactives et γ comme une coordonnée active. Nous verrons par la suite que ce choix donne de très bons résultats.

Le problème suivant auquel on est confronté lorsque l'on étudie une surface réaliste est d'obtenir un développement simple mais très précis de l'Hamiltonien initial. La théorie des

perturbations canonique implique de nombreuses dérivations et de nombreux produits; elle ne peut donc pas être appliquée directement à la surface *ab initio* considérée, mais plutôt à des approximations numériquement beaucoup plus maniables. Pour cette molécule, nous allons développer sous forme de polynômes les degrés de liberté d'élongation et sous forme de séries de Fourier la variable de pliage, puisque H est une fonction périodique de celle-ci. Nous allons décrire ce développement dans le paragraphe suivant.

4.3.2 Développement de l'Hamiltonien exact

Nous cherchons donc une approximation de l'Hamiltonien sous la forme d'un développement mixte composé à la fois de polynômes et de fonctions trigonométriques. Ce développement se déroule en fait en deux temps, comme nous allons le décrire brièvement. Le MEP est défini par le minimum de V à γ fixé en fonction de R et r . Notons r_{MEP} et R_{MEP} les solutions de :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_\gamma = \left(\frac{\partial V}{\partial R}\right)_\gamma = 0 \quad (4.8)$$

Comme on ne peut pas obtenir de solutions analytiques pour ces équations, le chemin de réaction est obtenu comme une série de points de la forme $[\gamma, r_{MEP}(\gamma), R_{MEP}(\gamma)]$. Ces points sont situés sur une courbe passant par le minimum de la surface correspondant à la géométrie linéaire HCN, par le point selle à 12168 cm^{-1} (pour la surface MCH) ou à 16866 cm^{-1} (pour la surface BGBLD) et par le minimum secondaire correspondant à l'isomère CNH et situé à 3911 cm^{-1} (pour la surface MCH) ou à 5202 cm^{-1} (pour la surface BGBLD). Ce chemin est tracé sur la figure (4.1) pour le potentiel modèle.

Ce chemin de réaction est ensuite utilisé pour définir une transformation canonique supplémentaire. En effet, nous n'allons pas considérer directement les variables d'élongation mais plutôt leurs déplacements par rapport au MEP (le domaine de variation de ces déplacements est beaucoup plus petit, pour une même énergie maximale, que le domaine de variation de la coordonnée d'élongation correspondante, de sorte que son développement en série de Taylor est aussi, pour un même ordre, plus précis).

La transformation canonique permettant de passer des variables canoniquement con-

4.3. EXEMPLE DE LA MOLÉCULE HCN

juguées $\{(p_r, r), (p_R, R), (p_\gamma, \gamma)\}$ aux variables $\{(p_{\Delta r}, \Delta r), (p_{\Delta R}, \Delta R), (p_\psi, \psi)\}$ est de la forme :

$$\begin{cases} \Delta r &= r - r_{MEP}(\gamma) \\ \Delta R &= R - R_{MEP}(\gamma) \\ \psi &= \gamma \\ p_{\Delta r} &= p_r \\ p_{\Delta R} &= p_R \\ p_\gamma &= p_\psi - \frac{\partial R_{MEP}}{\partial \gamma} - \frac{\partial r_{MEP}}{\partial \gamma} \end{cases} \quad (4.9)$$

Pour la surface MCH, V est ensuite développée en série de Taylor (à 2 dimensions) par rapport aux variables Δr et ΔR sur une grille à une dimension de valeurs de ψ allant de $-\pi$ à π . On obtient donc les coefficients $C_{p,q}(\psi) = \left(\frac{\partial^{p+q} V}{\partial (\Delta r)^p \partial (\Delta R)^q}\right)_\psi$ de la série de Taylor sous la forme d'un tableau dépendant de la variable ψ . Finalement, ce tableau est utilisé pour développer chaque coefficient $C_{p,q}$ en série de Fourier par rapport à ψ . Le potentiel est enfin réécrit sous la forme :

$$V = \sum_{p,q,n} V_{p,q,n} (\Delta r)^p (\Delta R)^q \cos(n\psi) \quad (4.10)$$

Une expression similaire est obtenue pour la surface d'énergie potentielle BGBLD, bien que l'on doive utiliser une procédure un peu différente. En effet, Bowman et ses collaborateurs ont utilisé une interpolation en terme de splines pour la coordonnée R , rendant le développement en série de Taylor pour celle-ci complètement inutilisable. Il faut noter que l'interpolation en terme de splines pour la coordonnée γ a très peu d'influence sur les résultats, puisque nous utilisons des valeurs discrètes pour cette coordonnée. V est donc développée en série de Taylor uniquement par rapport à la variable Δr (développement à une dimension) sur une grille de points $(\Delta R, \psi)$ à deux dimensions régulièrement espacés autour du MEP. On obtient donc un tableau dépendant de ΔR et de ψ de coefficients $C_p(\Delta R, \psi) = \left(\frac{\partial^p V}{\partial (\Delta r)^p}\right)_{\Delta R, \psi}$ de la série de Taylor. Pour chaque valeur de ψ , les coefficients C_p sont alors ajustés par un polynôme fonction de ΔR , les coefficients ajustés étant ensuite classés dans un tableau en fonction de ψ . Ce dernier tableau est finalement utilisé pour développer les coefficients ajustés en série de Fourier par rapport à ψ , ceci nous permettant d'obtenir une expression du type de l'équation (4.10). Notons cependant que l'exposant q de l'équation (4.10) ne peut pas être plus grand que l'ordre du polynôme ajusté pour la surface

CHAPITRE 4. THÉORIE DES PERTURBATIONS CANONIQUE - APPLICATION
AUX MOLÉCULES NON-RIGIDES

BGBLD. Il faut de plus faire attention à un autre point. En effet, la grille de points (c'est à dire la région explorée) et l'ordre du polynôme ajusté doivent être choisis de telle manière que l'Hamiltonien final obtenu soit stable sous certaines petites variations. Les choix suivants, c'est-à-dire $-0.29 \leq \Delta R \leq 0.69$ et un polynôme d'ordre 6, ont vérifié cette condition.

Revenons à présent sur l'expression de l'énergie cinétique. La première étape pour traiter cette dernière consiste à réécrire le terme contenant le moment angulaire de vibration sous une forme plus adaptée à notre problème :

$$\frac{1}{2I}p_\chi^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{\mu_1}{r^2} + \frac{\mu_2}{R^2}\right)\frac{p_\chi^2}{\sin^2\gamma}\left(\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{\sin^2\gamma}{2 + \frac{\mu_1 R}{\mu_2 r} + \frac{\mu_2 r}{\mu_1 R}}}\right) \quad (4.11)$$

Si l'on développe cette expression au voisinage du MEP, il est clair qu'il n'y a qu'un terme qui ne s'annule pas de partout pour la molécule sans rotation, i.e. de moment cinétique total nul. Ce terme est de la forme :

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\mu_1}{r^2} + \frac{\mu_2}{R^2}\right)\frac{p_\chi^2}{\sin^2\gamma} \quad (4.12)$$

Ce terme ne s'annule pas de partout lorsque $p_\chi = 0$ à cause de la singularité en $\gamma = 0$ et en $\gamma = \pi$. On remarque, de plus, que le coefficient devant $\frac{p_\chi^2}{\sin^2\gamma}$ dans l'équation (4.12) est le même que celui devant p_γ^2 dans l'équation (4.7). On écrit ensuite l'énergie cinétique de la molécule en utilisant les nouvelles coordonnées et les nouveaux moments conjugués définis à partir du MEP, c'est à dire $(p_{\Delta r}, \Delta r)$, $(p_{\Delta R}, \Delta R)$, (p_ψ, ψ) et (p_χ, χ) (ce dernier jeu de coordonnées n'est pas modifié par la transformation canonique définie par le système d'équations (4.9)). T s'écrit donc sous la forme :

$$T = \frac{1}{2}\mu_1 p_{\Delta r}^2 + \frac{1}{2}\mu_2 p_{\Delta R}^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\mu_1}{r^2} + \frac{\mu_2}{R^2}\right)\left(\left(p_\psi - \frac{\partial r_{MEP}}{\partial \psi} p_{\Delta r} - \frac{\partial R_{MEP}}{\partial \psi} p_{\Delta R}\right)^2 + \frac{p_\chi^2}{\sin^2\psi}\right) \quad (4.13)$$

La procédure décrite ci-dessus pour développer l'énergie potentiel au voisinage du MEP est ensuite appliquée à chacun des six coefficients situés respectivement devant $p_{\Delta r}^2, p_{\Delta R}^2, \dots$ L'é-

4.3. EXEMPLE DE LA MOLÉCULE HCN

nergie cinétique est finalement obtenue sous la forme :

$$\begin{aligned}
 T = \sum_{p,q,n} (\Delta r)^p (\Delta R)^q \cos(n\psi) \{ & T_{p,q,n}^{(1)} p_{\Delta r}^2 + T_{p,q,n}^{(2)} p_{\Delta R}^2 + \\
 & T_{p,q,n}^{(3)} (p_{\psi}^2 + \frac{p_{\chi}^2}{\sin^2 \psi}) + T_{p,q,n}^{(4)} p_{\Delta r} p_{\Delta R} \} + \\
 & \sum_{p,q,n} (\Delta r)^p (\Delta R)^q \sin(n\psi) (T_{p,q,n}^{(5)} p_{\Delta r} p_{\psi} + T_{p,q,n}^{(6)} p_{\Delta R} p_{\psi})
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

Il faut noter que le calcul des dérivées de r_{MEP} et de R_{MEP} par rapport à ψ ne nécessite pas la connaissance des expressions explicites des fonctions $r_{MEP}(\psi)$ et $R_{MEP}(\psi)$. Les dérivées sont calculées numériquement en utilisant les valeurs discrètes de r_{MEP} et de R_{MEP} déterminées précédemment. Il est, enfin, intéressant de vérifier la précision de ce développement. Ceci nous permet de tester les effets combinés du développement du potentiel et de la transformation canonique classique liée au MEP. Ces calculs ont été réalisés de manière variationnelle pour la surface MCH. Les valeurs propres de l'Hamiltonien des équations (4.10) et (4.14) sont comparées à celles calculées à partir de l'Hamiltonien initial [57]. Pour des énergies inférieures à 7000 cm^{-1} au dessus du minimum de la surface d'énergie potentielle, la plus grande erreur est de l'ordre de 2 cm^{-1} et pour des énergies inférieures à 11700 cm^{-1} , la plus grande erreur est de l'ordre de 5 cm^{-1} . En général, l'erreur est cependant beaucoup plus petite.

4.3.3 Obtention de l'Hamiltonien effectif

Ayant obtenu dans la partie précédente (4.3.2) le développement de l'Hamiltonien, nous devons ensuite, pour pouvoir appliquer la théorie des perturbations canonique, attribuer un ordre en puissances de ε à chaque terme.

Nous plaçons dans H_0 les termes quadratiques des degrés de liberté inactifs développés en série de Taylor. H_0 contient donc les termes $V_{2,0,0}$, $V_{0,2,0}$ et $V_{1,1,0}$ de l'équation (4.10) et les termes $T_{0,0,0}^{(1)}$ et $T_{0,0,0}^{(2)}$ de l'équation (4.14).

Le problème de l'ordre apparaît, ensuite, surtout pour les termes non-polynomiaux, puisque les termes en $\cos(n\psi)$ ou $\sin(n\psi)$ ne décroissent pas assez rapidement lorsque n augmente. Typiquement, ces termes décroissent en $\frac{1}{n}$ alors que les termes d'un développement en série de Taylor décroissent en $\frac{1}{n!}$. D'un autre côté, on s'attend à ce que l'ordre

CHAPITRE 4. THÉORIE DES PERTURBATIONS CANONIQUE - APPLICATION
AUX MOLÉCULES NON-RIGIDES

habituel en puissances de ε pour les termes polynomiaux (degrés de liberté d'élongation) reste correct. Ces constatations font qu'un ordre 2 a été arbitrairement attribué à tous les termes en $\cos(n\psi)$ ou $\sin(n\psi)$, chaque monôme avec un ordre total égal à $n + 2$ étant placé dans $H_n^{(0)}$. Evidemment, tous les termes se trouvant placés par ce choix dans $H_0^{(0)}$ et qui ne correspondent pas à ceux attendus sont déplacés automatiquement dans $H_1^{(0)}$. Ce choix permet de limiter les temps de calculs et de taille de mémoire utilisée. Un dernier point intéressant à discuter concerne la valeur maximum de la variable n des équations (4.10) et (4.14). On améliore, en effet, les résultats lorsque n augmente jusqu'à une valeur n_{max} de l'ordre de 18. Les résultats restent ensuite inchangés lorsque n est supérieur à n_{max} . Tous les résultats numériques que nous présentons ont donc été obtenus avec $n = n_{max}$. De plus, au cours des calculs, tous les termes résultant de produits et ayant des valeurs de n supérieures à n_{max} ont été éliminés dans le but de ne pas avoir un trop grand nombre de termes à traiter. Il a bien entendu été vérifié que cette troncature n'a qu'un effet négligeable sur les résultats finaux. Cette troncature fait, par contre, perdre l'hermiticité de l'Hamiltonien considéré. Dans le cas d'une théorie quantique, tous les termes doivent donc être pris en compte [6].

Si l'on suit la méthode décrite au paragraphe (4.2), l'Hamiltonien perturbé final est de la forme :

$$H = \sum_{k,l,m,n} a_{k,l,m,n} I_1^k I_3^l \left(p_2^2 + \frac{p_x^2}{\sin^2 q_2} \right)^m \cos(nq_2) \quad (4.15)$$

où les indices 1, 2, et 3 correspondent respectivement au mode d'élongation CN, au pliage et au mode d'élongation CH. I_k , où k est égal à 1 ou à 3, est l'intégrale d'action d'un mode normal. L'expression (4.15) est obtenue en supposant que les résonances entre les modes normaux sont négligeables. Les résultats numériques que nous allons présenter par la suite montrent que cette hypothèse est valide dans le cas de la molécule HCN au moins jusqu'à la barrière d'isomérisation. On obtient, en effet, une précision de l'ordre de quelques cm^{-1} . Pour des énergies plus importantes ou pour obtenir une meilleure précision, il faudrait sans doute prendre en compte plusieurs résonances.

4.3. EXEMPLE DE LA MOLÉCULE HCN

L'Hamiltonien final dépendant à la fois des coordonnées p_2 et q_2 , nous devons enfin, pour calculer les niveaux de l'Hamiltonien effectif, symétriser les expressions obtenues selon les règles de Weyl (paragraphe (3.4)) :

$$\left(p_2^2 + \frac{p_x^2}{\sin^2 q_2}\right)^m \cos(nq_2) \longrightarrow \frac{1}{2^{2m}} \sum_{k=0}^{2m} C_m^k \left(\left(p_2^2 + \frac{p_x^2}{\sin^2 q_2}\right)^{k/2} \cos(nq_2) \left(p_2^2 + \frac{p_x^2}{\sin^2 q_2}\right)^{m-k/2}\right) \quad (4.16)$$

4.3.4 Résultats

Nous sommes maintenant en mesure de vérifier la précision de l'Hamiltonien perturbatif grâce à la comparaison de ses niveaux d'énergie avec les valeurs obtenues pour les surfaces ab initio. On compare, bien entendu, les énergies des niveaux ayant les mêmes nombres quantiques v_1 , v_2 et v_3 . La procédure d'attribution est parfois un peu complexe pour les niveaux quantiques exacts (on doit compter le nombre de noeuds de la fonction d'onde suivant chaque direction). Elle est, par contre, très simple pour les niveaux perturbés, puisque les nombres quantiques v_1 et v_3 , qui correspondent aux nombres de quanta dans les degrés de liberté d'élongation, restent des bons nombres quantiques. Nous devons, par conséquent, simplement examiner des fonctions d'onde à une dimension dépendant de la variable q_2 et compter leur nombre de noeuds pour attribuer le dernier nombre quantique v_2 et la localisation (localisation dans le puits centré autour de la position HCN, autour de la position CNH et délocalisé). A titre d'exemple, les densités de probabilités $|\psi(q_2)|^2 \sin(q_2)$ sont tracées en fonction de q_2 sur la figure (4.2) pour les niveaux à $v_1 = v_3 = 0$ de la surface MCH. Le pseudo-potentiel $V_{0,0}$ est aussi tracé sur cette figure (nous définirons dans le chapitre 6 ce que nous appelons un pseudo-potentiel). Pour la surface MCH, un épaulement apparaît dans le puits centré sur l'isomère CNH. Signalons que celui-ci n'a a priori rien de physique, il s'agit simplement d'un artefact de la surface considérée qui a déjà été mis en évidence par d'autres méthodes de calcul [57, 58]. Il est à noter que l'attribution des états pour l'Hamiltonien perturbatif n'est absolument pas affectée par cet épaulement. Ce dernier a, par contre, posé des problèmes dans certains travaux précédents, empêchant, par exemple, l'étude du second puits [59] ou limitant celle-ci à des énergies inférieures à celle de cet artefact [60].

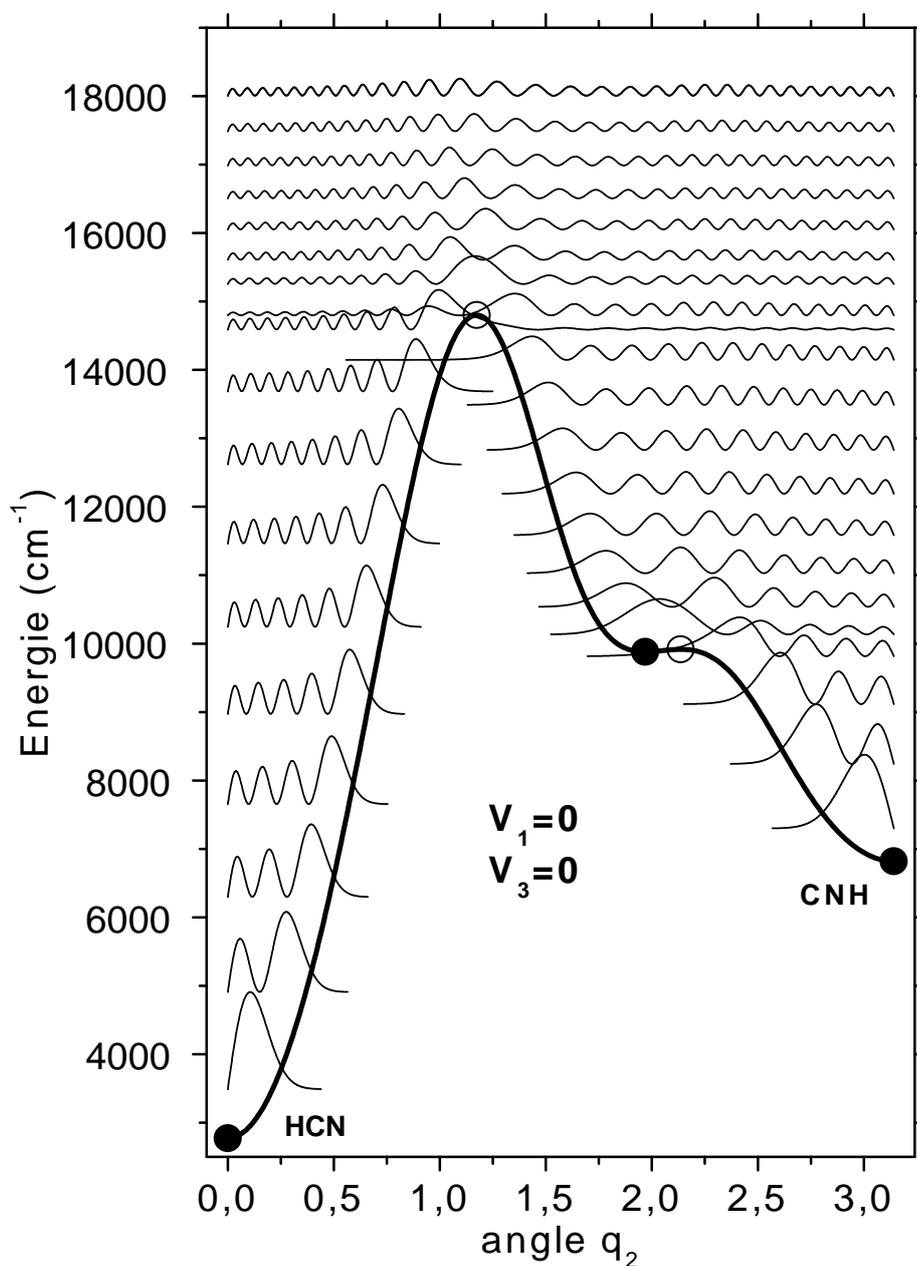


FIG. 4.2 – Tracé des densités de probabilité de HCN pour $v_1 = v_3 = 0$

Tracé des densités de probabilités $|\psi(q_2)|^2 \sin(q_2)$ et du pseudo-potential $V_{0,0}$ en fonction de q_2 pour les niveaux à $v_1 = v_3 = 0$ de la surface MCH. Les énergies de l'axe des ordonnées sont données par rapport au minimum de la surface d'énergie potentielle. La ligne de base pour chaque densité de probabilité correspond à l'énergie du niveau correspondant. Les points noirs correspondent aux positions d'équilibres stables de cette surface et les points blancs aux positions d'équilibres instables.

4.3. EXEMPLE DE LA MOLÉCULE HCN

Pour la surface MCH, la plus complète et pertinente liste de niveaux quantiques attribués publiée jusqu'à présent est celle de Bacic [57]. Cette liste contient tous les états dont l'énergie est inférieure à 11770 cm^{-1} par rapport au niveau fondamental (111 niveaux), qu'ils soient localisés dans l'un ou l'autre puits, ou délocalisés. Au quatrième ordre de la théorie des perturbations, l'erreur quadratique moyenne et l'erreur maximum entre les calculs exacts et ceux obtenus après théorie des perturbations sont respectivement de 30.6 et de 77.4 cm^{-1} pour ces 111 niveaux. Ces erreurs passent à 22.4 et 82.5 cm^{-1} au cinquième ordre et à 9.4 et 50.6 cm^{-1} au sixième ordre. Au delà du sixième ordre, la série asymptotique obtenue par théorie des perturbations diverge lentement et l'erreur augmente à nouveau. De plus, on constate que la plus grande partie de l'erreur moyenne est due à un nombre très limité d'états. Par exemple, si les états 81, 86, 98 et 104 qui ont, respectivement, pour attributions $(0,22,0)_{CNH}$, $(1,16,0)_{CNH}$, $(0,44,0)_D$ et $(0,14,1)_{HCN}$, ne sont pas pris en compte, alors l'erreur moyenne tombe au sixième ordre à 5.9 cm^{-1} et l'erreur maximum à 20.9 cm^{-1} . Ces grandes erreurs sont dues à quelques résonances accidentelles qui ne sont pas prises en compte dans l'Hamiltonien perturbé. L'Hamiltonien effectif est ainsi assez précis pour confirmer, par exemple, l'attribution de certains niveaux comme les états 76, 80, 106 et 110 qui ont, respectivement, comme attribution $(3,6,0)_{HCN}$, $(0,6,2)_{HCN}$, $(0,8,2)_{HCN}$ et $(3,6,0)_{HCN}$ [59]. Le niveau 98 est aussi sans aucun doute un niveau délocalisé avec 44 quanta dans le degré de liberté de pliage.

Une autre indication de la précision à haute énergie de l'Hamiltonien perturbatif est donnée par la comparaison avec les niveaux exacts calculés par Bentley, Huang et Wyatt [59]. Leur étude donne, en effet, les niveaux avec peu de quanta dans le mode de pliage, mais avec des énergies jusqu'à 22000 cm^{-1} au-dessus du niveau fondamental. On obtient une erreur moyenne et une erreur maximum au sixième ordre de la théorie des perturbations pour les 56 niveaux calculés entre 12000 et 16000 cm^{-1} au-dessus du niveau fondamental inférieures à 16.1 et 47.3 cm^{-1} . Ces erreurs augmentent jusqu'à 28.1 et 73.5 cm^{-1} pour les 69 niveaux entre 16000 et 20000 cm^{-1} et sont encore inférieures à 43.2 et 104.8 cm^{-1} pour les niveaux compris entre 20000 et 22000 cm^{-1} . Ces bons résultats doivent tout de

même être relativisés, puisque tous les niveaux donnés par Bentley, Huang et Wyatt sont localisés dans le puits centré autour de HCN, alors que les erreurs les plus importantes sont attendues pour les niveaux délocalisés, qui ont un grand nombre de quanta dans le degré de liberté de pliage.

Pour finir, il faut aussi noter que notre méthode est beaucoup plus simple que celle dite représentation «weak-mode» [49, 58, 60, 61], nos résultats étant, de plus, plus précis par un ou deux ordres de grandeur. Ceci est principalement dû au fait que, dans ce travail, l'ordre des développements effectués est beaucoup trop petit. La théorie des perturbations canonique est aussi beaucoup plus précise que l'approximation adiabatique dans la représentation de la variable discrète [62] et aussi précise que la même approximation une fois les corrections adiabatiques effectuées [62], avec bien entendu l'avantage que l'Hamiltonien effectif contient explicitement deux bons nombres quantiques.

Pour la surface BGBLD, les états obtenus à partir de l'Hamiltonien perturbatif ont été comparés aux 175 premiers niveaux exacts [56], jusqu'à une énergie de l'ordre de 14984cm^{-1} au-dessus du niveau fondamental. Cette liste comprend tous les états dans les deux puits jusqu'au premier état délocalisé. Au quatrième et au cinquième ordre de la théorie des perturbations, les erreurs moyennes et les erreurs maximums sont, respectivement, de 38.0 et 144.6cm^{-1} et 33.8 et 135.1cm^{-1} . Au sixième ordre, le développement perturbatif diverge et les erreurs augmentent. Une fois encore la précision de l'Hamiltonien perturbatif est assez bonne, notamment si l'on tient compte du fait que la plus grande partie de l'erreur est due à l'ajustement numérique que l'on a utilisé pour remplacer l'interpolation en terme de splines.

Nous reviendrons dans le chapitre 6 sur les informations concernant la dynamique de la molécule HCN que l'on peut déduire de l'étude de l'Hamiltonien effectif que nous venons d'obtenir.

4.3. EXEMPLE DE LA MOLÉCULE HCN

Chapitre 5

Théorie des perturbations canonique - Dynamique non Born-Oppenheimer

5.1 Introduction.

Une autre des restrictions supposées de la théorie des perturbations canonique est sa limitation à l'étude d'une seule surface électronique et donc à des Hamiltoniens scalaires. Nous allons en fait montrer dans ce chapitre qu'elle peut aussi s'appliquer à des surfaces couplées et donc à des Hamiltoniens matriciels. En physique moléculaire, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1, on peut se limiter à une seule surface électronique lorsque l'hypothèse de Born-Oppenheimer est vérifiée. Mais il existe toutes sortes de problèmes pour lesquels cette hypothèse n'est plus valable, comme par exemple les problèmes de conversions internes, de transferts d'électrons ou de réactions photo-induites. Dans ces différents cas, on ne peut plus négliger les interactions entre les différentes surfaces et on doit donc considérer un Hamiltonien plus général.

5.2 Cas général

Nous allons nous limiter dans un but de lisibilité à seulement deux surfaces (une généralisation à plusieurs surfaces est très simple). Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 1, nous allons utiliser une représentation adiabatique de l'Hamiltonien H du système.

5.2. CAS GÉNÉRAL

H s'écrit alors sous la forme :

$$H = \begin{pmatrix} T + V_e & V_c \\ V_c & T + V_g \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

où T représente l'énergie cinétique, V_g et V_e , respectivement, la surface fondamentale et la première surface excitée et V_c , le terme de couplage entre les deux surfaces. Nous supposons, pour ne pas mélanger tous les problèmes, que ces surfaces se développent sans aucun problème en série de Taylor autour de leur minimum.

Nous traiterons de façon quantique toutes les variables. En effet, un traitement classique du degré de liberté électronique, traitement obtenu en utilisant l'approximation classique à un centre d'un spin $\frac{1}{2}$ [8, 63], n'a pas donné de résultats satisfaisants.

Notons :

$$g = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad e = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad j_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad j_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

g et e sont respectivement les projections sur la surface fondamentale et sur la surface excitée. Remarquons que d'autres choix de bases de l'espace vectoriel des matrices 2×2 auraient été possibles (par exemple celui des matrices de Pauli), mais le choix de g , e , j_+ et j_- nous permettra d'exprimer par la suite très simplement les résonances. L'Hamiltonien défini par l'équation (5.1) peut donc se réécrire sous la forme :

$$H = (T + \frac{V_g + V_e}{2})(g + e) + \frac{V_g - V_e}{2}(g - e) + V_c(j_+ + j_-) \quad (5.3)$$

La partie quadratique du premier terme de l'équation (5.3) et le terme constant du second, c'est-à-dire les deux termes de plus bas degré, sont placés dans $H_0^{(0)}$. Les termes d'ordre plus élevés sont placés, comme habituellement, dans $H_i^{(0)}$ où $i \geq 1$. On applique, ensuite, une transformation canonique de Wilson [46] à la partie quadratique de la fonction $T + \frac{V_g + V_e}{2}$, c'est-à-dire que l'on écrit ce polynôme homogène de degré deux en $(p_i, q_i)_{1 \leq i \leq F}$ ($2F$ est le nombre de variables polynomiales des 2 surfaces) comme une somme d'oscillateurs harmoniques découplés. On peut montrer que les fréquences fondamentales ω_i de ces oscillateurs sont reliées aux fréquences fondamentales ω_{ig} et ω_{ie} des deux Hamiltoniens découplés $H_g = T + V_g$ et $H_e = T + V_e$ par :

$$\omega_i = \sqrt{\frac{\omega_{ig}^2 + \omega_{ie}^2}{2}} \quad (5.4)$$

CHAPITRE 5. THÉORIE DES PERTURBATIONS CANONIQUE - DYNAMIQUE
NON BORN-OPPENHEIMER

Ces oscillateurs décrivent le bas d'une surface virtuelle qui est la moyenne des deux surfaces V_g et V_e considérées. Notons, de plus, E_0 le terme constant de la différence $V_e - V_g$ lorsque ces potentiels sont exprimés dans les nouvelles coordonnées définies par la transformation canonique de Wilson. $H_0^{(0)}$ se met donc sous la forme :

$$H_0^{(0)} = \sum_{k=1}^F \omega_k (a_k^+ a_k + \frac{1}{2})(g + e) - \frac{E_0}{2}(g - e) \quad (5.5)$$

Les opérateurs de création a_k^+ et d'annihilation a_k sont définis à partir des nouvelles coordonnées et des nouvelles impulsions (système d'équations (3.33)). Supposons qu'à un certain ordre de la théorie des perturbations, les termes de $H_s^{(s-1)}$ à supprimer soient de la forme :

$$\begin{aligned} H_s^{(s-1)} - H_s^{(s)} = & g \sum_{\vec{m}, \vec{n}} c_{\vec{m}, \vec{n}}^g \prod_{j=1}^F (a_j^+)^{m_j} (a_j)^{n_j} \\ & + e \sum_{\vec{m}, \vec{n}} c_{\vec{m}, \vec{n}}^e \prod_{j=1}^F (a_j^+)^{m_j} (a_j)^{n_j} \\ & + j_+ \sum_{\vec{m}, \vec{n}} c_{\vec{m}, \vec{n}}^+ \prod_{j=1}^F (a_j^+)^{m_j} (a_j)^{n_j} \\ & + j_- \sum_{\vec{m}, \vec{n}} c_{\vec{m}, \vec{n}}^- \prod_{j=1}^F (a_j^+)^{m_j} (a_j)^{n_j} \end{aligned} \quad (5.6)$$

où \vec{m} et \vec{n} sont deux vecteurs de coordonnées (m_i) et (n_i). Les coefficients $c_{\vec{m}, \vec{n}}^\alpha$ où $\alpha = g, e, +, -$, sont constants. Nous devons résoudre l'équation cohomologique qui a la forme suivante pour une théorie des perturbations quantique :

$$[S^{(s)}, H_0^{(0)}] = i(H_s^{(s-1)} - H_s^{(s)}) \quad (5.7)$$

$S^{(s)}$ est l'équivalent quantique de la fonction génératrice d'une transformation canonique.

Des calculs simples montrent que $S^{(s)}$ peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned}
 S^{(s)} = & g \sum_{\vec{m}, \vec{n}} \frac{c_{\vec{m}, \vec{n}}^g}{i \Sigma_{\vec{m}, \vec{n}}} \prod_{j=1}^F (a_j^+)^{m_j} (a_j)^{n_j} \\
 & + e \sum_{\vec{m}, \vec{n}} \frac{c_{\vec{m}, \vec{n}}^e}{i \Sigma_{\vec{m}, \vec{n}}} \prod_{j=1}^F (a_j^+)^{m_j} (a_j)^{n_j} \\
 & + j_+ \sum_{\vec{m}, \vec{n}} \frac{c_{\vec{m}, \vec{n}}^+}{i(\Sigma_{\vec{m}, \vec{n}} - E_0)} \prod_{j=1}^F (a_j^+)^{m_j} (a_j)^{n_j} \\
 & + j_- \sum_{\vec{m}, \vec{n}} \frac{c_{\vec{m}, \vec{n}}^-}{i(\Sigma_{\vec{m}, \vec{n}} + E_0)} \prod_{j=1}^F (a_j^+)^{m_j} (a_j)^{n_j}
 \end{aligned} \tag{5.8}$$

où $\Sigma_{\vec{m}, \vec{n}}$ est défini par $\Sigma_{\vec{m}, \vec{n}} = \sum_{k=1}^N (m_k - n_k) \omega_k$

Remarquons, en conclusion, plusieurs choses. Tout d'abord, différents tests nous ont montré que la présence du terme contenant le paramètre E_0 dans H_0 est importante. En effet, E_0 est, en général, beaucoup plus grand que les fréquences fondamentales. Il permet donc de faire décroître très rapidement les termes hors-diagonaux de S et d'améliorer ainsi la vitesse de convergence de la série perturbative. En pratique, le décalage énergétique entre les minima des deux surfaces doit donc être assez important (de l'ordre de quelques fréquences fondamentales) pour que le fonctionnement de la théorie des perturbations soit optimum.

Insistons ensuite sur le problème des résonances, qui est particulièrement clair avec l'équation (5.8) définissant $S^{(s)}$. Deux types de résonances conduisent dans ce cas à des petits dénominateurs : les résonances habituelles, que nous avons déjà rencontrées dans le paragraphe (3.5) et pour lesquelles $\Sigma_{\vec{m}, \vec{n}} \approx 0$, et les résonances entre les surfaces (on parlera de résonances vibroniques pour deux surfaces électroniques), qui vérifient la condition $\Sigma_{\vec{m}, \vec{n}} \pm E_0 \approx 0$. Ces derniers termes couplent des états qui n'appartiennent pas à la même surface mais qui sont pratiquement dégénérés. Cette discussion généralise donc pour plusieurs surfaces couplées les résonances que nous avons vues pour une seule surface. Il faut aussi avoir à l'esprit que les fréquences qui sont considérées ici sont des fréquences moyennes entre les deux surfaces (équation (5.4)). Le raisonnement précédent est donc seulement pos-

sible si les fréquences fondamentales des deux surfaces ne sont pas très différentes de cette valeur moyenne. Si l'on veut mieux reproduire, par exemple, la surface du bas, on a montré que l'on pouvait tout à fait, dans $H_0^{(0)}$, ne pas considérer des fréquences moyennes mais les fréquences fondamentales de la surface fondamentale [6]. On place alors dans $H_1^{(0)}$ les termes correctifs.

5.3 Application à un modèle de la molécule NO_2

Dans cette partie, la théorie des perturbations développée dans le paragraphe (5.2) est appliquée à un modèle simple de deux surfaces électroniques à deux dimensions couplées par un terme en λq , qui reproduit les caractéristiques essentielles du mode de pliage et de l'élongation antisymétrique de la molécule NO_2 dans son état fondamental et son premier état excité [64–66]. Dans ce qui suit, l'indice 1 correspond à l'élongation antisymétrique et l'indice 2 au mode de pliage. L'Hamiltonien diabatique s'écrit sous la forme de l'équation (5.1).

Les expressions suivantes sont utilisées pour les différents opérateurs :

$$\begin{aligned}
 T &= \frac{p_1^2}{2} + \frac{p_2^2}{2} \\
 V_g &= \frac{\omega_{1g}^2}{2} q_1^2 + \frac{\omega_{2g}^2}{2} q_2^2 \\
 V_e &= \Delta E + \frac{\omega_{1e}^2}{2} \left(q_1 - \frac{q_{10}}{\sqrt{\omega_{1g}}} \right)^2 + \frac{\omega_{2e}^2}{2} \left(q_2 - \frac{q_{20}}{\sqrt{\omega_{2g}}} \right)^2 \\
 V_c &= \lambda \sqrt{\omega_{1g}} q_1
 \end{aligned} \tag{5.9}$$

Les notations sont les mêmes que celles de la partie précédente. ΔE est l'énergie séparant les minima des deux puits. Les valeurs numériques utilisées dans ce modèle sont $\omega_{1g} = 1669 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{2g} = 759 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{1e} = 1000 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{2e} = 745 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E = 9700 \text{ cm}^{-1}$, $q_{10} = 0.0$, $q_{20} = 2.0$ et $\lambda = 700 \text{ cm}^{-1}$. Notons cependant que, pour NO_2 , les valeurs numériques des paramètres ω_{1e} et λ sont encore mal déterminées même si celles qui sont utilisées ici sont les plus communément admises. De plus, la valeur réelle de q_{20} est plus proche de 6 que de 2. Nous avons dû choisir une valeur plus faible pour pouvoir faire les calculs quantiques exacts avec les ordinateurs et les logiciels que nous utilisons. Signalons, par contre, que cette valeur plus faible de q_{20} augmente les déplacements des niveaux d'énergie dus au couplage

5.3. APPLICATION À UN MODÈLE DE LA MOLÉCULE NO₂

diabatique V_c . Il s'agit donc d'un meilleur test pour la théorie des perturbations modifiée. La figure (5.1) nous montre les contours des deux surfaces diabatiques V_g et V_e pour des énergies allant de 0 à 15000cm^{-1} pour la première et de 10000 à 15000cm^{-1} pour la seconde. Les niveaux quantiques exacts de ce système ont été calculés par une diagonalisation directe d'une matrice 1602×1602 . La base utilisée est de la forme $|n_1\rangle \otimes |n_2\rangle$, où $|n_i\rangle$ est un vecteur de la base propre de l'oscillateur harmonique. Les 115 premiers niveaux, jusqu'à une énergie de l'ordre de 15000cm^{-1} , sont convergés à mieux que 0.01cm^{-1} . On a ensuite attribué à chaque état 2 nombres quantiques n_1 et n_2 correspondant à la contribution prépondérante de la base et une lettre g ou e correspondant à la localisation de l'état (la lettre g indique, par exemple, que la fonction d'onde est localisée préférentiellement sur la surface fondamentale). La figure (5.2) montre les énergies de ces 115 premiers niveaux relativement aux énergies de ces mêmes niveaux lorsque le couplage entre les deux surfaces est nul. Chaque point a pour abscisse l'énergie de l'état correspondant et pour ordonnée la différence entre cette énergie et l'énergie qu'aurait l'état si le couplage était nul. Plus précisément, lorsque $\lambda = 0$, les niveaux des surfaces fondamentale et excitée ont des énergies égales à :

$$\begin{aligned} E_{n_1, n_2}^g &= \omega_{1g}(n_1 + \frac{1}{2}) + \omega_{2g}(n_2 + \frac{1}{2}) \\ E_{n_1, n_2}^e &= \Delta E + \omega_{1e}(n_1 + \frac{1}{2}) + \omega_{2e}(n_2 + \frac{1}{2}) \end{aligned} \quad (5.10)$$

Cette figure montre donc comment le couplage entre les surfaces déplace les niveaux d'une surface donnée. Remarquons qu'avec les valeurs numériques que nous avons prises ce déplacement peut être aussi important qu'une fréquence fondamentale. De plus, cette figure confirme que l'effet du couplage diabatique dépend très fortement de la position du niveau par rapport au minimum de V_e . En effet, les déplacements sont très réguliers jusqu'à une énergie proche de 10000cm^{-1} , alors qu'ils paraissent plus aléatoires au-delà de cette limite. Physiquement, cela signifie que l'effet effectif du couplage pour des énergies inférieures au minimum de V_e est de créer ou de modifier les anharmonicités pour les deux surfaces. Par contre, de fortes résonances vibroniques apparaissent pour des énergies supérieures au minimum de V_e , rendant par là même la figure plus complexe.

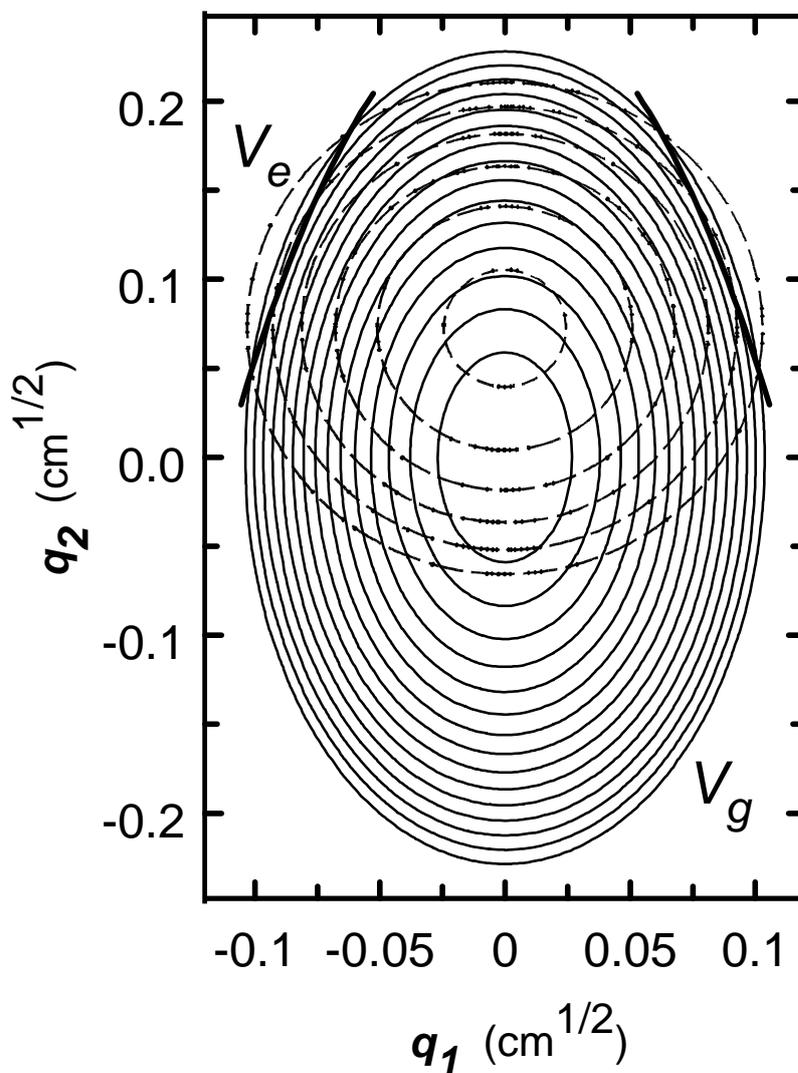


FIG. 5.1 – Contours des deux surfaces diabatiques.

Contours des deux surfaces diabatiques V_g et V_e pour des énergies allant de 0 à 15000 cm^{-1} pour la première et de 10000 à 15000 cm^{-1} pour la seconde. Le pas entre chaque contour est de 1000 cm^{-1} . Les deux courbes plus foncées correspondent à l'intersection des deux surfaces.

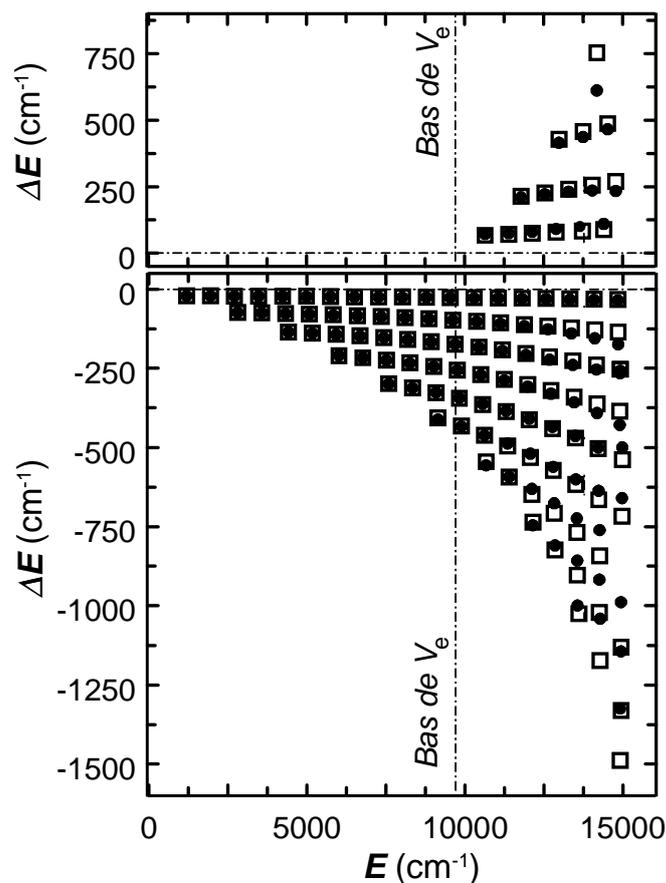


FIG. 5.2 – Déplacement des niveaux pour la surface fondamentale et la surface excitée.

Déplacement des énergies des 115 premiers niveaux relativement aux énergies de ces mêmes niveaux lorsque le couplage entre les deux surfaces est nul. La figure du haut correspond aux niveaux appartenant à la surface excitée alors que celle du bas correspond aux niveaux de la surface fondamentale. Les points noirs représentent les niveaux quantiques exacts et les carrés les niveaux obtenus après une théorie des perturbations au sixième ordre. La ligne verticale indique le bas de la surface excitée V_e ($E=9700 \text{ cm}^{-1}$).

En utilisant cette dernière remarque, notre but a donc été d'appliquer la théorie des perturbations à l'Hamiltonien des équations (5.9) pour obtenir une séparation effective des deux surfaces jusqu'au minimum de V_e , voire au dessus, le couplage entre ces dernières étant remplacé par des termes anharmoniques sur chacune d'elles. Nous avons donc choisi de supprimer de $H_s^{(s-1)}$ tous les termes de couplage, i.e. les termes en j_+ et j_- (puisque nous cherchons à découpler les deux surfaces). De plus, dans le modèle simple que nous avons choisi, aucune résonance vibrationnelle n'est à prendre en compte et aucune n'est créée par le couplage électronique. Par conséquent, les seuls termes de $H_s^{(s-1)}$ conservés dans $H_s^{(s)}$ sont de la forme $g(a_1^+)^{m_1}(a_1)^{m_1}(a_2^+)^{m_2}(a_2)^{m_2}$ et $e(a_1^+)^{m_1}(a_1)^{m_1}(a_2^+)^{m_2}(a_2)^{m_2}$. L'Hamiltonien perturbatif peut ainsi se décomposer en deux Hamiltoniens non couplés, un pour chaque surface :

$$H^\zeta = \sum_{\vec{m}} h_{\vec{m}}^\zeta (a_1^+)^{m_1} (a_1)^{m_1} (a_2^+)^{m_2} (a_2)^{m_2} \quad (\zeta = g, e) \quad (5.11)$$

Si l'on réécrit cette expression en fonctions des opérateurs $(a_1^+ a_1 + \frac{1}{2})^{k_1} (a_2^+ a_2 + \frac{1}{2})^{k_2}$, les niveaux d'énergie de ces Hamiltoniens sont alors de la forme :

$$E^\zeta = E_0^\zeta + \sum_i \Omega_i^\zeta (n_i + \frac{1}{2}) + \sum_{i \leq j} X_{ij}^\zeta (n_i + \frac{1}{2})(n_j + \frac{1}{2}) + \dots \quad (\zeta = g, e) \quad (5.12)$$

On obtient deux développements à la Dunham découplés (équation (3.40)). En d'autres termes, la diagonalisation d'une grosse matrice a été remplacée par le calcul des niveaux d'un développement polynomial. La figure (5.2) et le tableau (5.1) nous montrent les résultats de ces calculs jusqu'à l'ordre $s = 9$. L'erreur moyenne est très faible, puisqu'elle est respectivement de 0.9 et de 11.3 cm^{-1} pour le premier et le second jeu d'états (colonnes 2 et 3). Remarquons aussi que le couplage avec la surface excitée affecte plus particulièrement le mode normal 1, l'effet le plus important étant une décroissance de l'ordre de 2.7 pour cent de la fréquence fondamentale. Cette constatation n'est pas vraiment surprenante puisque le terme de couplage est proportionnel à q_1 . Des petits dénominateurs, qui sont dus à la présence de résonances vibroniques que nous n'avons pas prises en compte, impliquent une divergence de l'Hamiltonien perturbatif pour des valeurs de s plus grandes

5.3. APPLICATION À UN MODÈLE DE LA MOLÉCULE NO₂

s	ε_{9700}	ε_{13778}	E_0^g	Ω_1^g	Ω_2^g	X_{11}^g	X_{22}^g	X_{12}^g
1	24.6	96.4	-2.1	1597.2	759.0			
2	12.8	57.7	2.8	1625.3	759.0	-6.91		-0.10
3	8.0	30.6	2.4	1624.0	759.4	-1.88	0.00	-1.91
4	2.4	17.8	2.3	1625.9	759.2	-3.42	0.00	-0.94
5	2.1	10.8	2.8	1623.0	759.1	-2.49	0.03	-0.75
6	0.9	11.3	2.5	1624.7	759.1	-3.92	0.01	-0.64
7	0.5	13.5	2.5	1624.1	759.3	-2.90	0.00	-1.26
8	0.5	51.9	1.6	1628.3	759.0	-9.38	0.01	-0.29
9	0.2	480.2	-7.4	1668.1	759.9	-75.45	0.07	-3.86

TAB. 5.1 – Résultats obtenus après théorie des perturbations pour un Hamiltonien matriciel.

La deuxième et la troisième colonne du tableau correspondent à la différence moyenne ε entre les énergies des niveaux de l'Hamiltonien exact (5.9) et ceux de l'Hamiltonien perturbé (5.12). La colonne numéro deux tient compte seulement des 39 états avec une énergie inférieure à 9700 cm^{-1} (le bas de la surface excitée) alors que la colonne numéro trois tient compte des 91 états dont l'énergie est inférieure à 13778 cm^{-1} (il s'agit de l'énergie minimum de la courbe définie comme l'intersection des deux surfaces). Les colonnes 4 à 9 indiquent les valeurs des différents coefficients de plus bas ordre de H^g (i.e. E_0^g , Ω_i^g et X_{ij}^g).

que 8. Remarquons aussi que l'Hamiltonien converge jusqu'à l'ordre 10 si les fréquences fondamentales de la surface fondamentale sont placés dans $H_0^{(0)}$ à la place des fréquences fondamentales de la surface moyenne [6].

En conclusion, signalons que les résultats de cette analyse viennent d'être utilisés pour ajuster un Hamiltonien effectif, qui reproduit les fréquences fondamentales de la molécule NO₂ jusqu'à des énergies de l'ordre de 11400 cm^{-1} au dessus du niveau fondamental avec une précision de l'ordre de quelques cm^{-1} [67]. 276 niveaux de V_g et 7 niveaux de V_e ont été pris en compte dans cette étude.

Article de revue :



**Canonical Perturbation Theory for
Highly Excited Dynamics**



CANONICAL PERTURBATION THEORY FOR HIGHLY EXCITED DYNAMICS

Marc JOYEUX and Dominique SUGNY,

Laboratoire de Spectrométrie Physique (CNRS UMR 5588), Université Joseph Fourier – Grenoble I,

BP 87, 38402 St Martin d'Hères, FRANCE

Submitted to : Canadian Journal of Physics (tutorial article)

ABSTRACT : This article proposes an unified presentation of recent results dealing with canonical perturbation theory (also called contact transformation method in the quantum mechanical context), which show how the theory is best handled for investigating the highly excited dynamics of small molecules. The following systems are successively addressed : (i) semi-rigid molecules (one electronic surface, one minimum), (ii) floppy molecules (one electronic surface, several minima) and (iii) non-Born Oppenheimer dynamics (several interacting electronic surfaces). The perturbative Hamiltonians obtained from the proposed procedures are checked against exact calculations performed on *ab initio* surfaces (HCP and HCN) and model Hamiltonians.

RESUME : Cet article propose une présentation unifiée de résultats récents portant sur la théorie des perturbations canoniques (aussi appelée la méthode des transformations de contact en mécanique quantique), qui ont montré comment utiliser au mieux les divers degrés de liberté de la théorie pour étudier la dynamique de molécules très excitées. On s'intéresse successivement aux systèmes suivants : (i) les molécules semi-rigides (une seule surface électronique, un seul minimum), (ii) les molécules souples (une seule surface électronique, plusieurs minima) et (iii) la dynamique non-Born Oppenheimer (plusieurs surfaces électroniques couplées). Les Hamiltoniens perturbatifs que l'on obtient par les procédures décrites dans cet article sont comparés à des calculs quantiques exacts portant sur des surfaces d'énergie potentielle *ab initio* (pour HCP et HCN) et des Hamiltoniens modèles.

1 - INTRODUCTION

Exact quantum energy levels and wave functions being obtained from the diagonalization of (usually) large Hamiltonian matrices, physicists have been unable to compute the exact spectrum of all but the most simple systems until rather recently. Fortunately, theoretical tools have been developed very early, which allow a precise determination of the quantum spectrum at low energies without having recourse to direct diagonalization. These tools are known as perturbation methods. Their role in the development of quantum mechanics was emphasized by Kemble : “In quantum mechanics... perturbation methods are of fundamental importance due to the fact that so few problems can be rigorously solved by direct attack” [1]. The oldest perturbation theory is known as Rayleigh-

Schrödinger's method [2]. It was, however, quickly recognized that this method requires “tedious summations over a large number of intermediate states and that there is a large degree of cancellation in the final algebraic reductions” [3]. Beyond first order of the theory, an other method, known as canonical perturbation theory (CPT) (or the contact transformation method), is better suited for the purpose of practical calculations. CPT was first introduced in physics by Van Vleck to investigate spin multiplets and σ -type doubling in the spectra of diatomic molecules [4] and was applied ten years later by Nielsen, Shaffer and Thomas to the vibration-rotation problem in polyatomic molecules [5-7]. The 1951 review paper by Nielsen [8] can be considered as a pillar of high-resolution spectroscopy.

Modern computers and algorithms make it possible to calculate variationally the whole rovibrational spectrum of triatomic molecules from the ground state up to the dissociation threshold and more (several hundreds of converged states) while, roughly, the first hundred states of tetratomic molecules and the first ten states of pentatomic molecules are becoming gradually amenable to calculations. This, however, does not diminish the practical importance of CPT, for two principal reasons. First, variational calculations are still not routine and remain reserved to specialists. In contrast, the perturbative computation of the spectrum of molecules with up to five atoms requires little programming effort and CPU time. This point of view was recently investigated in detail by Sibert and co-workers [9-12]. Moreover, the perturbative Hamiltonian obtained from CPT is expressed in terms of an as complete as possible set of good quantum numbers, so that this Hamiltonian is a very convenient starting point for understanding the dynamics of a molecule, especially when subjected to a semiclassical analysis (see for example Refs. [13,14]; for recent reviews see Refs. [15,16]). The main bridle to a still more widespread use of CPT in the domain of molecular physics is probably the long-standing idea that CPT is only suitable for studying the low-lying states of an uncoupled electronic surface of a semi-rigid molecule. The aim of this article is to report on some recent advances, which show that this is certainly not the case. More precisely, it will be shown how CPT must be handled to adapt to (i) highly excited vibrational states of molecules with a single equilibrium position (semi-rigid molecules), (ii) highly excited vibrational states of molecules with several equilibrium positions (floppy molecules) and (iii) highly excited vibrational states of molecules with several coupled electronic surfaces.

Part of the results presented below have already been published elsewhere [13,14,17-20]. However, a classical Birkhoff-Gustavson's perturbation method [21-24] was used in Refs. [13,17] and [14,18] to study the highly excited states of semi-rigid and floppy molecules, respectively, while the study of coupled electronic surfaces in Refs. [19,20] is necessarily based on the quantum mechanical Van Vleck's perturbation method

[1,4,9,25-29]. Birkhoff-Gustavson's and Van Vleck's methods being conceptually rather different (although they lead to comparable results), all calculations have been performed again according to Van Vleck's formalism, for the sake of a clearer presentation and to emphasize more firmly the important points of the procedure. Moreover, we have just derived a more elegant and powerful method for studying floppy molecules than the one presented in Refs. [14,18], while the method for studying coupled electronic surfaces presented in Refs. [19,20] could be simplified without loss of precision. These new procedures are thus presented in Sects. 4 and 5, instead of those of Refs. [13,14,17,18].

The remainder of this article is organized as follows. The principles of Van Vleck's CPT are recalled in Sect. 2. How this theory are best handled for studying the highly excited vibrational dynamics of various systems is the subject of the next three sections : semi-rigid molecules are discussed in Sect. 3, floppy molecules in Sect. 4 and molecules with interacting electronic surfaces in Sect. 5. Some points which deserve further attention are finally briefly mentioned in Sect. 6.

2 – THE PRINCIPLES OF VAN VLECK'S PERTURBATION THEORY

Canonical perturbation methods rely on the fact that, given a unitary transformation U , a Hamiltonian H and its transform K

$$K = U H U^{-1} \quad (2.1)$$

have the same spectrum. Note, however, that the wave functions ψ of H and ϕ of K are obviously not identical, but are instead related through

$$\phi = U \psi . \quad (2.2)$$

CPT just consists of a series of unitary transformations like Eq. (2.1), which are aimed at finding the best set of conjugate coordinates (*i.e.* position coordinates and conjugate momenta) to express the Hamiltonian. Note that these transformations usually involve mixing of coordinates and momenta. What the “best” set of conjugate coordinates is largely depends on the context. For people like us, who are interested in dynamical studies and particularly in semiclassical analyses [13-16],

the best set of conjugate coordinates is the one for which the non-integrable part of the final Hamiltonian is as small as possible, this part being usually discarded for the purpose of semiclassical studies. Roughly speaking, the best set of conjugate coordinates are approximate actions and angles of the initial Hamiltonian. People like Sibert and co-workers, who are more concerned with the calculation of spectra and eigenvector related properties [9-12,28], are usually less demanding. Their goal is to find a set of conjugate coordinates for which the Hamiltonian matrix factorizes into blocks of easily diagonalizable size, while the terms coupling the blocks should become as small as possible before they are neglected. As will be described in some detail in the next sections, the power of CPT lies in the existence of simple algorithms for transforming gradually from the initial set of conjugate coordinates to the final one.

Lengyel suggested to Kemble [1] that the transformation U should be given the form

$$U = \exp(iS) , \tag{2.3}$$

where S is hermitian, and this form has been widely adopted since then. We instead prefer to use a slightly different form for U , namely

$$U = \exp(S) , \tag{2.4}$$

where S is anti-hermitian, because Eq. (2.4) leads to real coefficients for all the computed series (see below), while Eq. (2.3) leads to purely imaginary ones. Let us recall that the exponential of an operator is defined as

$$\exp(S) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} S^k = 1 + S + \frac{S^2}{2} + \frac{S^3}{6} + \dots . \tag{2.5}$$

The reason for writing U in the form of Eq. (2.4) is twofold. First, the inverse transformation is just $U^{-1} = \exp(-S)$. Moreover, if S is small enough, as must be the case for every perturbation procedure, then, according to Eq. (2.5), the transformation consists of the identity plus corrections, the importance of which decreases with power. The perturbation procedure therefore consists in finding a series of anti-hermitian operators $S^{(k)}$, such that

$$\begin{aligned} H^{(1)} &= \exp(S^{(1)}) H^{(0)} \exp(-S^{(1)}) \\ H^{(2)} &= \exp(S^{(2)}) H^{(1)} \exp(-S^{(2)}) \\ &\vdots \\ H^{(s)} &= \exp(S^{(s)}) H^{(s-1)} \exp(-S^{(s)}) , \\ &\vdots \end{aligned} \tag{2.6}$$

where $H^{(0)} = H$ is the initial Hamiltonian and $s=1,2,\dots$ is the perturbation order. Simple algebra shows that the transformation at any order s can be rewritten in the most useful form

$$\begin{aligned} H^{(s)} &= H^{(s-1)} + [S^{(s)}, H^{(s-1)}] \\ &\quad + \frac{1}{2!} [S^{(s)}, [S^{(s)}, H^{(s-1)}]] \\ &\quad + \frac{1}{3!} [S^{(s)}, [S^{(s)}, [S^{(s)}, H^{(s-1)}]]] + \dots , \end{aligned} \tag{2.7}$$

where square brackets denote the commutator of two operators, *i.e.* $[A, B] = AB - BA$. Eq. (2.7) is known as Campbell-Hausdorf's formula. At this point, it should be clear that high-order perturbative calculations can only be performed for relatively simple expressions of the initial Hamiltonian, because the evaluation of the nested commutators in Eq. (2.7) rapidly becomes cumbersome for too complex expressions. This is the reason, why the first step of most of the perturbative calculations dealing with semi-rigid molecules usually consists of a Taylor expansion of the exact Hamiltonian in the neighbourhood of the equilibrium position. Nonetheless, there is some freedom in the form of the expansion that is chosen as input Hamiltonian in perturbative calculations. Trigonometric expansions are for example also amenable to perturbative calculations [14,18,30-35]. It will be shown in Sect. 4, that mixed polynomial/trigonometric expansions are best suited for studying the vibrational dynamics of floppy molecules. A further remark concerns kinetic energy. Indeed, it is well-known that the exact quantum expression for kinetic energy contains extra-potential terms compared to the symmetrized classical expression [36]. These terms might be rather lengthy to calculate, while their influence on eigenvalues and eigenvectors is expected to remain small, usually less than 1 cm^{-1} [37]. In order not to let perturbative calculations become unnecessarily complex, we chose to systematically neglect these extra-potential terms, that is

to simply expand and symmetrize the classical expression for kinetic energy.

The principal flexibility of CPT's consists obviously of the choice of the operator $S^{(s)}$ at each order s of the perturbation procedure. Although not mandatory [20], this choice is usually guided by the introduction of an artificial book-keeping parameter λ , the "meaning of which is to show the order of magnitude of the product of two or more operators having various orders of magnitudes and group the products accordingly" [29] (λ is set to 1 at the end of the calculations). More precisely, each interpolation Hamiltonian $H^{(s)}$ is expanded in the form

$$H^{(s)} = \sum_k \lambda^k H^{(s,k)}, \quad (2.8)$$

while the transformation at order s writes

$$H^{(s)} = \exp(\lambda^s S^{(s)}) H^{(s-1)} \exp(-\lambda^s S^{(s)}). \quad (2.9)$$

After expansion according to Campbell-Hausdorff's formula, one gets, by equating the powers of λ

$$\begin{aligned} \text{if } k < s, \quad & H^{(s,k)} = H^{(s-1,k)} \\ \text{if } k = s, \quad & H^{(s,s)} = H^{(s-1,s)} + [S^{(s)}, H^{(0,0)}] \\ \text{if } k > s, \quad & H^{(s,k)} = H^{(s-1,k)} \\ & + \sum_m \frac{1}{n!} \underbrace{[S^{(s)}, \dots [S^{(s)}, H^{(s-1,m)}] \dots]}_{n \text{ times}} \end{aligned} \quad (2.10)$$

(in the last equation, the summation runs over all the integers m , for which there exists another integer n larger than or equal to 1, such that $m + n s = k$). The first equation in Eq. (2.10) shows that the transformation at order s does not affect the terms of order smaller than s . The second equation in Eq. (2.10) is used to determine the operator $S^{(s)}$, by requiring that $H^{(s,s)}$ contains only the physically important terms of $H^{(s-1,s)}$ or, equivalently, that the second term in the right-hand side of this equation cancels the Hermitian subset $R^{(s-1)}$ of $H^{(s-1,s)}$, which contains the physically unimportant terms. Consequently, the operator $S^{(s)}$ is obtained as the solution of

$$[S^{(s)}, H^{(0,0)}] = -R^{(s-1)}, \quad (2.11)$$

while the sum of the physically important terms up to order s , *i.e.*

$$K^{(s)} = \sum_{k=0}^s H^{(s,k)} = \sum_{k=0}^s H^{(k,k)} \quad (2.12)$$

is called the perturbative Hamiltonian of order s .

It is important to realize that the choice of $H^{(0,0)}$ is of crucial importance, because the possibility to solve Eq. (2.11) with reasonable effort is governed by this choice. The remaining adjustment possibilities of the procedure in Eqs. (2.8)-(2.11) are (i) the partition of the initial Hamiltonian $H^{(0)} = H$ into each of the $H^{(0,k)}$'s, and (ii) the choice of the terms of $H^{(s-1,s)}$ which should be put into $R^{(s-1)}$ to be cancelled by the transformation at order s . How these adjustments are best performed for studying the highly excited vibrational dynamics of molecules with a single or several equilibrium positions, as well as the dynamics on coupled electronic surfaces, will be the subject of the next three sections.

3 – APPLICATION TO SEMI-RIGID MOLECULES

This section is devoted to the application of CPT to the study of the highly excited vibrational dynamics of molecules with a single equilibrium position. Use of CPT for analyzing the low-energy portion of the spectrum has already attracted much attention (see for example Refs. [3,5-8,27]), while its application to the intermediate-energy spectrum has principally been investigated by Sibert and co-workers [9-12,28,38-43] and Jaffé, Reinhardt and co-workers [44-49]. We shall therefore lay emphasis on the specificity of high-energy perturbative calculations, *i.e.* the need for a careful choice of the terms to be put in the successive $R^{(s-1)}$'s to insure convergence up to high orders of the theory. As in Refs. [13,17], the *ab initio* surface for HCP and the associated rotationless bound states calculated by Schinke and co-workers [50,51] will be used for the purpose of illustration.

As explained in Sect. 2, the classical *ab initio* Hamiltonian (expressed in terms of curvilinear internal coordinates [17]) is first expanded in Taylor series in the neighbourhood of the equilibrium position and symmetrized. The obtained polynomial is then rewritten in terms of conjugate sets of dimensionless normal coordinates (p_j, q_j) by using Wilson's GF method [52]

(q_j is the position coordinate and $p_j = -i \partial / \partial q_j$ its conjugate momentum). The goal of this linear canonical transformation is to rewrite the quadratic part of the expansion as a sum of uncoupled harmonic oscillators (see Eq. (3.4) below). One next converts the Hamiltonian to creation and annihilation operators, according to

$$\begin{aligned} q_j &= \frac{1}{\sqrt{2}} (a_j^\dagger + a_j) \\ p_j &= \frac{i}{\sqrt{2}} (a_j^\dagger - a_j), \end{aligned} \quad (3.1)$$

for non-degenerate coordinates, like the CH stretch (mode $j=1$) and the CP stretch (mode $j=3$) of HCP, and

$$\begin{aligned} q_j^2 &= a_{jg}^\dagger a_{jg} + a_{jd}^\dagger a_{jd} + a_{jg}^\dagger a_{jd}^\dagger + a_{jg} a_{jd} + 1 \\ p_j^2 &= a_{jg}^\dagger a_{jg} + a_{jd}^\dagger a_{jd} - a_{jg}^\dagger a_{jd}^\dagger - a_{jg} a_{jd} + 1 \\ q_j p_j &= i (a_{jg}^\dagger a_{jd}^\dagger - a_{jg} a_{jd}), \end{aligned} \quad (3.2)$$

for doubly degenerate coordinates, like the bend (mode $j=2$) of HCP. In Eq. (3.2), the subscripts g and d stand for "gauche" (left) and "droit" (right), respectively. It is recalled that the commutation relations involving these operators write

$$\begin{aligned} [a_i, a_j] &= 0 \\ [a_i, a_j^\dagger] &= \delta_{ij}, \end{aligned} \quad (3.3)$$

where δ_{ij} is Kronecker's symbol and i and j take the values 1, 2g, 2d and 3 for HCP. One then proceeds to the partition of the initial Hamiltonian by putting each term with total degree $k+2$ in $H^{(0,k)}$, so that

$$\begin{aligned} H^{(0,0)} &= \sum_j \omega_j (a_j^\dagger a_j) \\ H^{(0,k)} &= \sum_{\|\mathbf{m}+\mathbf{n}\|=k+2} h_{\mathbf{m}\mathbf{n}}^{(0)} \prod_j (a_j^\dagger)^{m_j} (a_j)^{n_j} \end{aligned} \quad (3.4)$$

($k \geq 1$), where the ω_j 's are the fundamental frequencies,

$\mathbf{m} = (m_1, m_2, \dots)$ and $\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots)$ are two vectors of positive integers, $\mathbf{m} + \mathbf{n}$ is the sum $m_1 + n_1 + m_2 + n_2 + \dots$, and the $h_{\mathbf{m}\mathbf{n}}^{(0)}$'s are real coefficients, which satisfy $h_{\mathbf{m}\mathbf{n}}^{(0)} = h_{\mathbf{n}\mathbf{m}}^{(0)}$. With this definition of $H^{(0,0)}$, the resolution of Eq. (2.11) turns out to be very simple. Indeed, if the hermitian subset $R^{(s-1)}$ of $H^{(s-1,s)}$ to be cancelled at order s of the perturbation procedure is of the form

$$R^{(s-1)} = \sum_{\|\mathbf{m}+\mathbf{n}\|=s+2} c_{\mathbf{m}\mathbf{n}}^{(s-1)} \prod_j (a_j^\dagger)^{m_j} (a_j)^{n_j}, \quad (3.5)$$

then the solution of Eq. (2.11) is just

$$S^{(s)} = \sum_{\|\mathbf{m}+\mathbf{n}\|=s+2} \frac{c_{\mathbf{m}\mathbf{n}}^{(s-1)}}{\sum_j (m_j - n_j) \omega_j} \prod_j (a_j^\dagger)^{m_j} (a_j)^{n_j} \quad (3.6)$$

(note that $S^{(s)}$ is indeed anti-hermitian). We now have all the theoretical tools for applying CPT to the study of the highly excited dynamics of semi-rigid molecules handy. Let us however emphasize, as noted by Sibert [9], that "a crucial feature of the computational procedure is that all the operators be expressed in a single form". Like Sibert, we have chosen to write all the creation operators first, as in Eqs. (3.4)-(3.6). Evaluation of the commutators in Eq. (2.10) requires that many terms of the form $(a_j^\dagger)^{m_j} (a_j)^{n_j} (a_j^\dagger)^{m'_j} (a_j)^{n'_j}$ be rewritten in the standard form. This is readily accomplished by using Sibert's formula in Eq. (2.11) of Ref. [9].

The principal point one can play with to favor the convergence of the perturbation series is the choice, at each order s of the perturbation procedure, of the terms of $H^{(s-1,s)}$ to keep in $H^{(s,s)}$ or, conversely, to put in $R^{(s-1)}$ to be cancelled. Examination of Eq. (3.6) shows that terms of $H^{(s-1,s)}$ with $\mathbf{m} = \mathbf{n}$ must necessarily be kept in $H^{(s,s)}$ in order for the denominator not to diverge. The simplest perturbative Hamiltonian is obtained by putting all the other terms in $R^{(s-1)}$. After s transformations, one is thus left with a perturbative Hamiltonian of the form

$$K^{(s)} = \sum_{\|\mathbf{m}\| \leq s/2+1} h_{\mathbf{m}\mathbf{m}}^{(s)} \prod_j (a_j^\dagger)^{m_j} (a_j)^{m_j}. \quad (3.7)$$

Upon linear expansion of each $(a_j^\dagger)^{m_j} (a_j)^{m_j}$ operator in terms of the $(a_j^\dagger a_j)^{m_j}$ ones, the perturbative Hamiltonian writes

$$K^{(s)} = K_D^{(s)} = \sum_j v_j^{(s)} (a_j^\dagger a_j) + \sum_{j \leq k} x_{jk}^{(s)} (a_j^\dagger a_j) (a_k^\dagger a_k) + \dots \quad (3.8)$$

where the right-hand side of the equation contains terms with total degree up to $s+2$. This is just the well-known Dunham polynomial expansion. Since

$a_j^\dagger a_j |v_j\rangle = v_j |v_j\rangle$, the Dunham expansion is diagonal in the direct product basis of harmonic oscillators. The convergence properties of the series of Dunham Hamiltonians are illustrated in Fig. 1, where the arithmetic average error between the energies of the exact states of HCP [50,51] and those obtained from perturbation procedure are plotted as a function of the perturbation order s . Included in the calculations are the first 323 states of HCP, with energies up to 17700 cm^{-1} above the quantum mechanical ground state, that is more than 75% of the energy of the CPH saddle. These levels contain up to 30 quanta of excitation in the bend degree of freedom. It is seen in Fig. 1 that perturbation calculations diverge for orders s larger than 3, the average arithmetic error at order $s=3$ being still as large as 159 cm^{-1} .

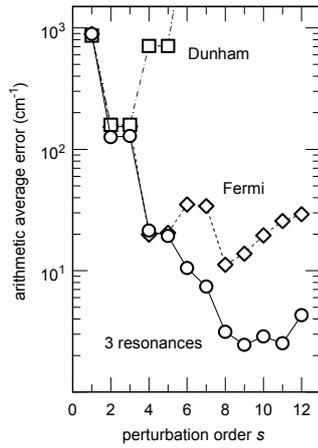


Figure 1: Plot, as a function of the perturbation order s , of the arithmetic average error between the energies of the eigenstates of HCP obtained from “exact” variational calculations [50,51] and from perturbative ones. The results for the Dunham expansions of Eq. (3.8) are indicated with squares, those for the Fermi resonance Hamiltonians of Eq. (3.10) with losanges and those for the Hamiltonians with three resonances with circles. These later Hamiltonians include the Fermi resonance $2\omega_2 - \omega_3 \approx 0$, its first harmonics $4\omega_2 - 2\omega_3 \approx 0$ and the additional resonance $2\omega_2 \approx 0$. Included in the calculations are the first 323 states of HCP, with energies up to 17700 cm^{-1} above the quantum mechanical ground state, i.e. more than 75% of the energy of the CPH saddle. These levels contain up to $v_2 = 30$ quanta of excitation in the bend degree of freedom.

When looking at the shape of the wave functions [50,51] and at the fundamental frequencies of HCP ($\omega_1=3479 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_2=650 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_3=1256 \text{ cm}^{-1}$), one realizes that this early divergence of the perturbation series is probably due to a Fermi resonance between the bend (mode 2) and the CP stretch (mode 3). One says that the fundamental frequencies are approximately resonant if there exist two vectors \mathbf{m}^* and \mathbf{n}^* of positive integers, such that

$$\sum_j (m_j^* - n_j^*) \omega_j \approx 0 \quad (3.9)$$

According to Eq. (3.6), the operators $S^{(s)}$ and the perturbation series diverge if the terms of $H^{(s-1,s)}$ such that $\mathbf{m} - \mathbf{n} = \pm (\mathbf{m}^* - \mathbf{n}^*)$ are put in $R^{(s-1)}$ when the resonance condition of Eq. (3.9) is satisfied. Therefore, these terms must necessarily be kept in $H^{(s,s)}$. After linear expansion of each $(a_j^\dagger)^{m_j} (a_j)^{n_j}$ operator in terms of the $(a_j^\dagger a_j)^{m_j}$ ones, the perturbative Hamiltonian is thus obtained in the form

$$\begin{aligned}
 K^{(s)} &= K_D^{(s)} + K_R^{(s)} \\
 K_R^{(s)} &= \left\{ \prod_j (a_j^\dagger)^{m_j^*} \right\} \times \\
 &\quad \left\{ k^{(s)} + \sum_j k_j^{(s)} (a_j^\dagger a_j) + \dots \right\} \left\{ \prod_j (a_j)^{n_j^*} \right\},
 \end{aligned} \quad (3.10)$$

where $K_D^{(s)}$ is the Dunham expansion of Eq. (3.8) and the right-hand side of the second equation again contains terms with total degree up to $s+2$. It is of course possible to take two (or more) resonances simultaneously into account. When doing so, the perturbative Hamiltonian $K^{(s)}$ consists of the Dunham expansion $K_D^{(s)}$ plus two (or more) resonance terms $K_R^{(s)}$. It should however be kept in mind that each additional linearly independent resonance destroys one good quantum number and consequently increases the size of the matrices to diagonalize. Moreover, from the dynamical point of view, the Hamiltonians with two (or more) independent resonances are at least partially chaotic, while those with zero or one resonance are completely integrable and

therefore best suited for the purpose of semiclassical investigations.

Because of the degeneracy of the bending motion, the Fermi resonance $2\omega_2 - \omega_3 \approx 0$ between the bend (mode 2) and the CP stretch (mode 3) of HCP is described by the vectors $\mathbf{m}^* = (m_1^*, m_{2g}^*, m_{2d}^*, m_3^*) = (0, 1, 1, 0)$ and $\mathbf{n}^* = (n_1^*, n_{2g}^*, n_{2d}^*, n_3^*) = (0, 0, 0, 1)$. Since both v_1 (the number of quanta in the CH stretch) and $P = v_2 + 2v_3$ (P is called the polyad number) are good quantum numbers for the Fermi resonance Hamiltonian (*i.e.* the perturbative Hamiltonian with the $2\omega_2 - \omega_3 \approx 0$ resonance), the eigenstates are obtained from the diagonalization of very small matrices of size $P/2+1$ [13,15,53]. The convergence properties of the series of Fermi resonance Hamiltonians are illustrated in Fig. 1. It is seen that they perform much better than the Dunham expansions, because convergence is obtained up to 8th order of the theory. At this order, the average arithmetic error is 11.2 cm^{-1} . A closer examination of exact and perturbative energies reveals that a vast majority of states is accurately reproduced by the Fermi resonance Hamiltonian, while a dozen states with $v_2 \geq 22$ have considerably larger errors that range up to 394 cm^{-1} .

A systematic search for additional resonances must next be undertaken to improve the calculation of the states with the largest values of v_2 . It turns out that excellent results are obtained upon simultaneous introduction in the perturbative Hamiltonian of the first harmonics $4\omega_2 - 2\omega_3 \approx 0$ of the Fermi resonance, which is characterized by the vectors $\mathbf{m}^* = (0, 2, 2, 0)$ and $\mathbf{n}^* = (0, 0, 0, 2)$, and the $2\omega_2 \approx 0$ resonance with vectors $\mathbf{m}^* = (0, 1, 1, 0)$ and $\mathbf{n}^* = (0, 0, 0, 0)$. When taking the three resonances into account, there is only one good quantum number left, namely v_1 , the number of quanta in the CH stretch, but the size of the matrices to diagonalize still remains very small compared to exact quantum calculations. As can be checked in Fig. 1, the convergence properties of the three-resonance Hamiltonians are again substantially better than those of the Fermi resonance Hamiltonians. As shown in the upper panel of Fig. 2, an

average error as small as 2.45 cm^{-1} is obtained at order $s=9$, with only one error larger than 20 cm^{-1} , that for the state with the maximum number of quanta ($v_2=30$) in the bend. Comparison of the two panels of Fig. 2 further shows that the errors for most states are again substantially reduced when s increases from $s=9$ to $s=11$. Unfortunately, the errors for the four states with the largest values of v_2 diverge again, so that the average error remains nearly constant. The divergence for the states with the largest values of v_2 is here principally due to the fact that the polynomial Taylor expansion fails to reproduce correctly the potential energy surface for the largest values of the bending angle.

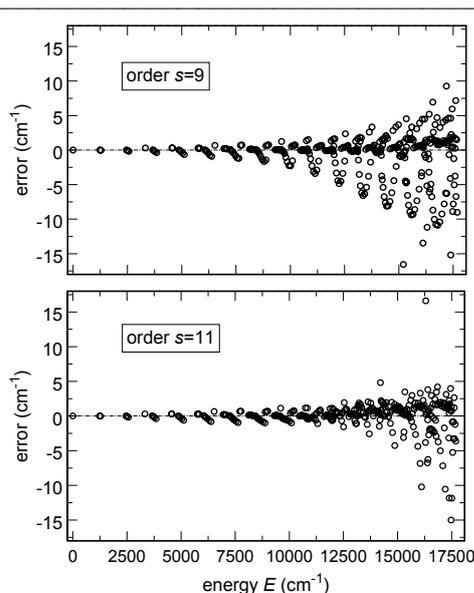


Figure 2 : Plot, as a function of the energy of each state, of the difference between exact and perturbative quantum energies for the first 323 states of HCP at 9th (top plot) and 11th (bottom plot) order of the theory. The perturbative Hamiltonians take the three resonances $2\omega_2 - \omega_3 \approx 0$, $4\omega_2 - 2\omega_3 \approx 0$ and $2\omega_2 \approx 0$ into account. At order $s=9$, the error for the lowest state of polyad $[v_1, P]=[0, 30]$, which is calculated at 95 cm^{-1} , lies out of the plotting range. At order $s=11$, the errors for the lowest state of polyads $[0, 26]$, $[0, 28]$, $[0, 30]$ and $[1, 24]$, as well as for the second lowest state of polyad $[0, 30]$, which are calculated at 36 , 111 , 191 , 20 and 51 cm^{-1} , respectively, lie out of the plotting range.

It is interesting to note that convergence properties very close to those of the three-resonance Hamiltonians are obtained when computing the eigenstates of the Fermi resonance Hamiltonians, but with the parameters $v_j^{(s)}$, $x_{jk}^{(s)}$, ..., $k^{(s)}$, $k_j^{(s)}$, ... of the three-resonance Hamiltonians [17]. The semiclassical analysis of this later Fermi resonance Hamiltonian provides unparalleled insight into the highly excited vibrational dynamics of HCP and particularly the saddle-node bifurcation, which is the first step of the HCP \leftrightarrow CPH isomerization process [13,15,16,53].

4 – APPLICATION TO FLOPPY MOLECULES

This section is devoted to the application of CPT to the study of the highly excited vibrational dynamics of floppy molecules. The procedure described below is an improved version of the work published in Refs [14,18]. As in this earlier work, the *ab initio* surface for HCN computed by Murrell, Carter and Halonen [54] and the corresponding rotationless bound states calculated by Bacic [55] will be used for the purpose of illustration.

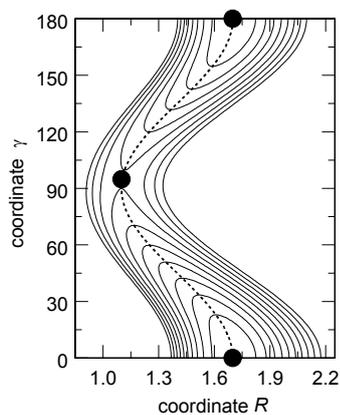


Figure 3 : Contour plot of the typical potential energy surface of a floppy molecule. The black dots at $\gamma=0^\circ$ and $\gamma=180^\circ$ denote the two equilibrium positions, while the black dot around $\gamma=95^\circ$ indicates a saddle. The dotted line is the minimum energy path (MEP), which connects the three extrema. The coordinate γ (vertical axis) is called a reactive coordinate and the coordinate R (horizontal axis) an inactive one.

The typical potential energy surface of floppy molecules is schematized in Fig. 3. It is characterized by the existence of at least two equilibrium positions, which are separated by saddle points. A “minimum energy path” (MEP), also called “reaction pathway”, connects the different equilibrium positions and the saddles. In Fig. 3, the equilibrium positions are the two black dots at $\gamma=0^\circ$ and $\gamma=180^\circ$, the saddle is the black dot at about $\gamma=95^\circ$ and the reaction pathway is the dotted line. The perturbative Hamiltonian we are looking for must reproduce accurately the states of the initial Hamiltonian in both wells up to and above the isomerization barrier. It is clearly seen in Fig. 3 that the vibrational degrees of freedom can be separated into two different families. The first family includes those coordinates, whose variation leads from one well to another well, and which will therefore be called “reactive coordinates”. The second family includes all the other coordinates, whose variation remains localized in one well, and which will henceforth be described as “inactive coordinates”. Coordinate γ of Fig. 3 is a reactive coordinate, while R is an inactive one. In most cases, the dynamics of small floppy molecules involves a single reactive coordinate (generally an angle) and several inactive ones. For example, the two Jacobi coordinates r and R behave as inactive coordinates for the HCN \leftrightarrow CNH isomerization reaction, while the Jacobi angle γ is the reactive coordinate (r is the CN bond length, R the distance between H and the center of mass G of CN, and γ the HGN angle).

There exist at least two reasons, why the procedure described in the previous section cannot be used to study the dynamics of floppy molecules. First, the Taylor expansion in the neighbourhood of one equilibrium position is expected to describe correctly the corresponding well, but certainly not two (or more) of them. Moreover, treating a reactive mode as if it were an harmonic oscillator is bound to fail, since it behaves much more like an hindered rotor in the neighbourhood of the isomerization saddle and like a free rotor largely above the saddle. Inspired by previous work of Marcus [56-58], Miller and co-workers [59-61] and Chapuisat and co-workers [62-66], we have found that an excellent approximation of the *ab initio* Hamiltonian is obtained

from a mixed expansion of the *ab initio* Hamiltonian around the MEP. The first step for obtaining this expansion consists of a canonical transformation, according to

$$q_j \rightarrow q_j^0(\gamma) + z_j$$

$$\frac{\partial}{\partial \gamma} \rightarrow \frac{\partial}{\partial \gamma} - \sum_j \frac{dq_j^0(\gamma)}{d\gamma} \frac{\partial}{\partial z_j}, \quad (4.1)$$

where a single reactive coordinate γ has been assumed and the index j is restricted to inactive coordinates q_j .

$q_j^0(\gamma)$ is the value of q_j on the MEP for each particular value of γ . The obtained Hamiltonian is then Taylor-expanded relative to the z_j 's and Fourier-expanded relative to the reactive coordinate γ (for more details on the technical procedure, see Ref. [18]). Practically, the *ab initio* Hamiltonian for the HCN \leftrightarrow CNH system [54] was Fourier expanded up to $\cos(10\gamma)$. The obtained expression was next rewritten in terms of powers of $\cos\gamma$. Note that all the powers of $\cos\gamma$ that appear in the course of the calculations must be retained, even when larger than 10, in order for the perturbative Hamiltonian to remain hermitian. With the initial partition described below, the maximum power of $\cos\gamma$ increases like $10(s-2)$. After conversion of the z_j 's and their conjugate momenta to creation-annihilation operators (cf Eqs. (3.1)-(3.2)), the initial Hamiltonian is thus of the form

$$H^{(0)} = \sum_{M,P,N,\mathbf{m},\mathbf{n}} h_{MPN\mathbf{m}\mathbf{n}}^{(0)} (\cos\gamma)^M \sigma^P (J^2)^N \times \prod_j (a_j^+)^{m_j} (a_j)^{n_j}, \quad (4.2)$$

where j is restricted to inactive coordinates. The $h_{MPN\mathbf{m}\mathbf{n}}^{(0)}$'s are real coefficients. σ denotes the operator $\sin\gamma \frac{\partial}{\partial \gamma}$. The associated exponent P can take only the

values 0 and 1. J^2 stands for the operator

$$J^2 = -\frac{1}{\sin\gamma} \frac{\partial}{\partial \gamma} \sin\gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} - \frac{1}{(\sin\gamma)^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}, \quad (4.3)$$

where φ is the rotation angle around the axis of inertia with smallest momentum. The matrix elements of these

operators in the basis of the spherical functions

$|\ell, m\rangle = Y_\ell^m(\gamma, \varphi)$ are easily obtained from

$$J^2 |\ell, m\rangle = \ell(\ell+1) |\ell, m\rangle$$

$$\sigma |\ell, m\rangle = \ell \sqrt{\frac{(\ell-m+1)(\ell+m+1)}{(2\ell+1)(2\ell+3)}} |\ell+1, m\rangle$$

$$- (\ell+1) \sqrt{\frac{(\ell-m)(\ell+m)}{(2\ell-1)(2\ell+1)}} |\ell-1, m\rangle \quad (4.4)$$

$$\cos\gamma |\ell, m\rangle = \sqrt{\frac{(\ell-m+1)(\ell+m+1)}{(2\ell+1)(2\ell+3)}} |\ell+1, m\rangle$$

$$+ \sqrt{\frac{(\ell-m)(\ell+m)}{(2\ell-1)(2\ell+1)}} |\ell-1, m\rangle.$$

The form of $H^{(0)}$ in Eq. (4.2) is thus particularly suitable for energy level calculations and will be preserved for each $H^{(s)}$ by the successive transformations. Note that the major advantage of the method presented here precisely lies in the fact that states with different values of the vibrational angular momentum m are treated simultaneously and on the same footing, while the older version of Refs. [14,18] required additional hard work for the states with $m>0$. As for semi-rigid molecules, it is of practical importance to express all the operators in a single standard form, which is chosen to be that of Eq. (4.2). Evaluation of the commutators in Eq. (2.10) then requires that many terms of the form $(\cos\gamma)^M \sigma^P (J^2)^N (\cos\gamma)^{M'} \sigma^{P'} (J^2)^{N'}$ be rewritten in the standard form. We did not try to derive a general formula, like Sibert's one for creation-annihilation operators [9]. Each product is instead iteratively recast in the normal form by using the following fundamental relations

$$J^2 (\cos\gamma)^M = (\cos\gamma)^M J^2 + 2M (\cos\gamma)^{M-1} \sigma$$

$$+ M(M+1) (\cos\gamma)^M - M(M-1) (\cos\gamma)^{M-2}$$

$$J^2 (\cos\gamma)^M \sigma = (\cos\gamma)^M \sigma J^2 + 2(M+1) (\cos\gamma)^{M+1} J^2$$

$$- 2M (\cos\gamma)^{M-1} J^2 + M(M+1) (\cos\gamma)^M \sigma$$

$$- M(M-1) (\cos\gamma)^{M-2} \sigma$$

$$\sigma (\cos\gamma)^M = (\cos\gamma)^M \sigma + M (\cos\gamma)^{M+1}$$

$$- M (\cos\gamma)^{M-1} \quad (4.5)$$

$$\sigma (\cos\gamma)^M \sigma = (\cos\gamma)^{M+2} J^2 - (\cos\gamma)^M J^2$$

$$+ M (\cos\gamma)^{M+1} \sigma - M (\cos\gamma)^{M-1} \sigma.$$

A crucial question concerns the partition of the initial Hamiltonian $H^{(0)}$ into the various $H^{(0,k)}$'s and

particularly the terms to be put into $H^{(0,0)}$. Since the resolution of Eq. (2.11) turns out to be quite difficult if $H^{(0,0)}$ depends on the reactive coordinate, $H^{(0,0)}$ must be chosen to contain only the sum of the harmonic oscillators associated with the inactive modes, that is

$$H^{(0,0)} = \sum_j \omega_j (a_j^\dagger a_j) , \quad (4.6)$$

where the index j is however restricted to inactive coordinates. When doing so, the solution of Eq. (2.11) is very similar to Eqs. (3.5)-(3.6). Indeed, if

$$R^{(s-1)} = \sum_{M,P,N,\mathbf{m},\mathbf{n}} c_{MPN\mathbf{m}\mathbf{n}}^{(s-1)} (\cos \gamma)^M \sigma^P (J^2)^N \times \prod_j (a_j^\dagger)^{m_j} (a_j)^{n_j} , \quad (4.7)$$

then the solution of Eq. (2.11) is just

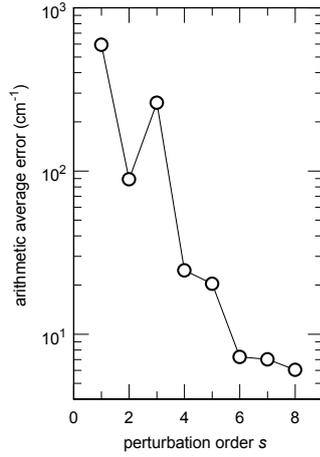


Figure 4 : Plot, as a function of the perturbation order s , of the arithmetic average error between the energies of the eigenstates of HCN obtained from exact variational calculations [55] and from perturbative ones. The perturbative Hamiltonian, defined in Eq. (4.10), is formally a one-dimensional Hamiltonian (in the reactive coordinate γ) parametrized by the number of quanta in the CH and CN stretches. Included in the calculations are the first 111 states of the HCN \leftrightarrow CNH system, with energies up to 11770 cm⁻¹ above the quantum mechanical ground state, that is, slightly above the isomerization saddle for pure bending states. These levels contain up to $\nu_2 = 44$ quanta of excitation in the bend degree of freedom.

$$S^{(s)} = \sum_{M,P,N,\mathbf{m},\mathbf{n}} \frac{c_{MPN\mathbf{m}\mathbf{n}}^{(s-1)}}{\sum_j \omega_j (m_j - n_j)} (\cos \gamma)^M \times \sigma^P (J^2)^N \prod_j (a_j^\dagger)^{m_j} (a_j)^{n_j} , \quad (4.8)$$

where the index j is again restricted to inactive modes. There is more freedom for the ordering of the other terms. We found that a good choice, which warrants both rapid calculations and convergence up to high orders, consists in putting each term with indices M, P, N, \mathbf{m} and \mathbf{n} into $H^{(0,k)}$, where $k = \|\mathbf{m} + \mathbf{n}\| + P + 2N - 2$ if $M = 0$ and $k = \|\mathbf{m} + \mathbf{n}\| + P + 2N$ if $M > 0$. An exception obviously occurs for the pure bending terms J^2 and $\cos^M(\gamma)$, which are put into $H^{(0,1)}$ instead of $H^{(0,0)}$. Each $H^{(0,k)}$ is symmetrized after partition has been completed. Be careful that σ is not exactly antisymmetric, but satisfies instead

$$\sigma^+ = -\sigma - 2 \cos \gamma . \quad (4.9)$$

One now has all the necessary tools for studying floppy molecules handy. The question that naturally arises concerns the form of the perturbative Hamiltonian, that is, of the terms of $H^{(s-1,s)}$ to keep in $H^{(s,s)}$ or, conversely, to put in $R^{(s-1)}$ to be cancelled by the perturbation procedure. The simplest perturbative Hamiltonian is the one for which the number of quanta in each inactive mode remains a good quantum number. It is obtained by putting each term with indices M, P, N, \mathbf{m} and \mathbf{n} , such that $\mathbf{m} \neq \mathbf{n}$, into $R^{(s-1)}$. After linear expansion of each $(a_j^\dagger)^{m_j} (a_j)^{n_j}$ operator in terms of the $(a_j^\dagger a_j)^{m_j}$ ones, the perturbative Hamiltonian is thus obtained in the form

$$K^{(s)} = \sum_{M,P,N,\mathbf{m}} k_{MPN\mathbf{m}}^{(s)} (\cos \gamma)^M \sigma^P (J^2)^N \prod_j (a_j^\dagger a_j)^{m_j} \quad (4.10)$$

Eq. (4.10) is the counterpart, for floppy molecules, of the Dunham expansion of Eq. (3.8). The convergence properties of this perturbative series are illustrated in Fig. 4, where the arithmetic average error between the energies of the exact states of HCN [55] and those obtained from the perturbative Hamiltonians of Eq. (4.10) are plotted as a function of the perturbation order s .

Included in the calculations are the first 111 states of the $\text{HCN} \leftrightarrow \text{CNH}$ system, with energies up to 11770 cm^{-1} above the quantum mechanical ground state, that is, slightly above the barrier to linearity for pure bending states (two states are almost uniformly delocalized over the two wells). Note that we stopped comparison with exact quantum results at this energy because of the lack of reliable quantum results for larger values of the bend quantum number – not because of an abrupt degradation of the accuracy of the perturbative Hamiltonian. It is seen in Fig. 4 that the perturbation series converges rapidly up to order $s=6$ before remaining stationary at orders $s=7$ and $s=8$. At order $s=6$, very small $|\ell, m\rangle$ bases with $0 \leq \ell \leq 48$ and $m=0$ are sufficient to converge the first 111 rotationless states of the perturbative Hamiltonian to better than 10^{-3} cm^{-1} . It can furthermore be checked in Fig. 5 that the error between the energies of exact and perturbative (6th order) quantum states increases smoothly with energy, although a few pairs of more resonantly coupled states are observed at the highest energies, *i.e.* close to the isomerization saddle for pure bending states.

The perturbative Hamiltonian of Eq. (4.10) is formally a one-dimensional system (in the reactive coordinate) parametrized by the number of quanta $v_j = a_j^\dagger a_j$ in the inactive modes $j=1$ (CH stretch) and $j=3$ (CN stretch). An illustration thereof is provided in Fig. 6, which shows the pseudo-potential curve and the probability density for the pure bending states of HCN. The pseudo-potential curve is obtained by setting $J, \sigma,$

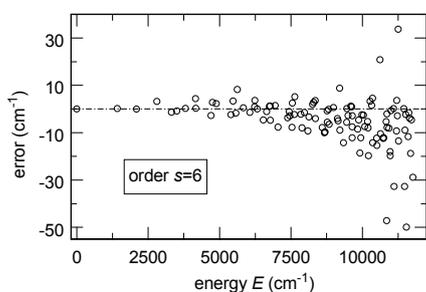


Figure 5 : Plot, as a function of the energy of each state, of the difference between exact and perturbative quantum

energies for the first 111 states of HCN at 6th order of the theory. The perturbative Hamiltonian is that of Eq. (4.10).

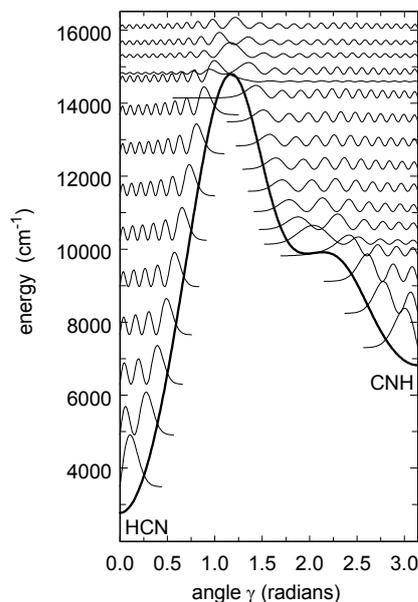


Figure 6 : Plot, as a function of the bending angle γ , of the pseudo-potential (thick line) and the probability density (thinner lines) for the pure bending states ($v_1 = v_3 = 0$) of the $\text{HCN} \leftrightarrow \text{CNH}$ system. These results are obtained by applying 6th order CPT to the *ab initio* surface of Murrell, Carter and Halonen [54]. The energies on the vertical axis are plotted relative to the minimum of the PES. The vertical scale is the same for all the probability plots and the baseline for each plot coincides, on the vertical axis, with the energy of the corresponding state.

$v_1 = a_1^\dagger a_1$ and $v_3 = a_3^\dagger a_3$ to zero in Eq. (4.10). Being one-dimensional, the perturbative Hamiltonian is necessarily integrable (*i.e.* non chaotic). From the physical point of view, it is interesting to note that the “exact” $\text{HCN} \leftrightarrow \text{CNH}$ system remains very close to the integrable perturbative Hamiltonian, even in the region close to the saddle where the classical dynamics is known to be largely chaotic. A similar situation was encountered while studying the dynamics of HOCl close to the dissociation threshold [67]. It was indeed found that an integrable Fermi resonance Hamiltonian accurately reproduces the dynamics of the exact system in this

largely chaotic region of the phase space (see also Refs. [16,23,44-49]).

5 – APPLICATION TO NON-BORN-OPPENHEIMER DYNAMICS

This section is devoted to the application of CPT to the study of non-Born-Oppenheimer dynamics, that is, of vibrationally excited molecules on coupled electronic surfaces. The procedure described below is a simplified version of the work published in Ref. [19]. A still different scheme was presented in Ref. [20] but will not be discussed in this article, because it does not follow the general lines of Sect. 2. As in Refs. [19,20], a simple model with two 2-dimensional diabatic electronic surfaces coupled by a linear term will serve for the purpose of illustration, although the conclusions derived from Refs. [19,20] have recently been used to get a precise model of the conical intersection in NO₂ [68].

The diabatic vibronic Hamiltonian of a molecular system with two coupled electronic surfaces writes

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} T+V_e & V_c \\ V_c & T+V_g \end{pmatrix}, \quad (5.1)$$

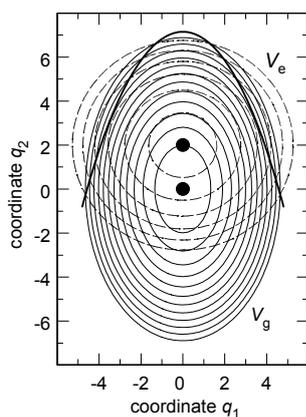


Figure 7 : Contour plot of the ground V_g (solid lines) and excited V_e (dashed lines) diabatic surfaces of Eqs. (5.1)-(5.2). q_1 and q_2 are the dimensionless coordinates of the ground surface V_g . The contours range from 1500 to 18000 cm^{-1} for V_g and from 10500 to 18000 cm^{-1} for V_e , with increments of 1500 cm^{-1} . The two black dots indicate the minimum of each surface. Note that the minimum of the excited electronic surface V_e lies inside

the well of the ground surface V_g . The thicker line indicates the crossing seam between the two surfaces.

where T is the kinetic energy of the molecule and V_g , V_e and V_c are the diabatic ground, excited and coupling surfaces, respectively. As in Refs. [19,20], one takes

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2}\omega_{1g}p_1^2 + \frac{1}{2}\omega_{2g}p_2^2 \\ V_g &= \frac{1}{2}\omega_{1g}q_1^2 + \frac{1}{2}\omega_{2g}q_2^2 \\ V_e &= \Delta E + \frac{1}{2}\frac{\omega_{1e}^2}{\omega_{1g}}(q_1 - q_{10}) + \frac{1}{2}\frac{\omega_{2e}^2}{\omega_{2g}}(q_2 - q_{20})^2 \\ V_c &= \lambda q_1, \end{aligned} \quad (5.2)$$

that is, the ground and excited surfaces are the sum of two uncoupled harmonic oscillators with centre shift and frequency mismatch, while the coupling surface is just the linear term, which is known to dominate the conical intersection of NO₂ and several other polyatomic molecules [69-74]. Note that the Hamiltonian in Eq. (5.2) is written in terms of the normal coordinates of the ground electronic surface V_g . As in Refs. [19,20], numerical values are $\omega_{1g}=1669 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{2g}=759 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{1e}=1000 \text{ cm}^{-1}$ and $\omega_{2e}=745 \text{ cm}^{-1}$ for the fundamental frequencies of V_g and V_e , $\Delta E=9700 \text{ cm}^{-1}$ for the energy shift between the bottoms of the two surfaces, $q_{10}=0$ and $q_{20}=2$ for the center shift, and $\lambda=700 \text{ cm}^{-1}$ for the diabatic coupling (except for q_{20} , these values are close to those for the antisymmetric stretch and bend degrees of freedom of NO₂ in the two lowest electronic states). The contour plots of V_g and V_e are displayed in Fig. 7. Note that the bottom of the excited surface V_e lies inside the ground state well. Fig. 8 shows how the states of the uncoupled ground (circles) and excited (losanges) surfaces are shifted upon switching on of the diabatic coupling. The vertical line locates the energy of the bottom of V_e . It is observed in this figure that the ground state of V_g is already shifted to lower energies by more than 20 cm^{-1} and that shifts may reach about 500 cm^{-1} close to the bottom of V_e . This is due to the fact that each zero-order state of the uncoupled ground surface V_g is

coupled through V_c to a large number of high-energy zero-order states of the uncoupled excited surface V_e , so

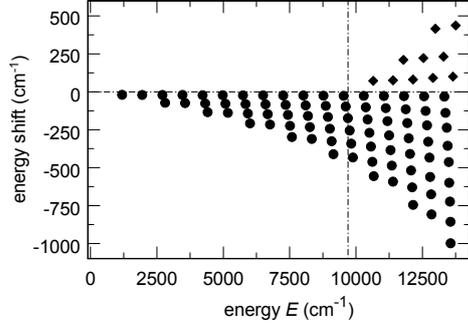


Figure 8 : Plot, as a function of the absolute energy E of each state, of the energy shifts of the states belonging to the ground (circles) and excited (losanges) diabatic surfaces caused by the coupling (through V_c) to the other surface. The vertical line indicates the energy of the bottom of the excited surface V_e ($E=9700 \text{ cm}^{-1}$).

that switching on the diabatic coupling V_c results in large shifts for all of the states of V_g and V_e , including those states of V_g located far below the bottom of V_e . Nonetheless, these shifts appear to be quite regular, which indicates that, in the investigated energy range, switching on the diabatic coupling V_c principally modifies the harmonic frequencies and the anharmonicities in each well. The goal of the remainder of this section is to show how these harmonic and anharmonic corrections are obtained from CPT.

For the sake of clarity, the case for $n=2$ coupled electronic surfaces is handled explicitly here, but the procedure extends readily to larger values of n . One defines a n^2 -dimensional basis $(\mathbf{g}, \mathbf{e}, \mathbf{j}_+, \mathbf{j}_-)$ of $n \times n$ matrices

$$\begin{aligned} \mathbf{g} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, & \mathbf{e} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ \mathbf{j}_+ &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, & \mathbf{j}_- &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (5.3)$$

where \mathbf{g} and \mathbf{e} are the projections on the ground and excited surfaces, respectively, and \mathbf{j}_+ and \mathbf{j}_- are raising- and lowering-like operators. Each operator \mathbf{A} is decomposed on this basis according to

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_e & A_+ \\ A_- & A_g \end{pmatrix} = A_g \mathbf{g} + A_e \mathbf{e} + A_+ \mathbf{j}_+ + A_- \mathbf{j}_-, \quad (5.4)$$

and the commutator $\mathbf{C} = [\mathbf{A}, \mathbf{B}] = \mathbf{AB} - \mathbf{BA}$ of two operators \mathbf{A} and \mathbf{B} writes

$$\begin{aligned} C_g &= [A_g, B_g] + A_- B_+ - B_- A_+ \\ C_e &= [A_e, B_e] + A_+ B_- - B_+ A_- \\ C_+ &= A_+ B_g - B_+ A_g + A_e B_+ - B_e A_+ \\ C_- &= A_- B_e - B_- A_e + A_g B_- - B_g A_- \end{aligned} \quad (5.5)$$

As for the dynamics on a single electronic surface, the initial Hamiltonian \mathbf{H} of Eqs. (5.1)-(5.2) must be partitioned into $\mathbf{H}^{(0,0)}$ plus higher order terms $\mathbf{H}^{(0,k)}$ ($k \geq 1$) and the rules for obtaining the successive operators $\mathbf{S}^{(s)}$ from the unwanted terms of $\mathbf{H}^{(s-1,s)}$ must be found for each perturbation order s – except that all operators are now matrix quantities. In order for the transformations of Eq. (2.6) to be unitary ones, $S_g^{(s)}$ and

$S_e^{(s)}$ must be anti-hermitian, while $S_+^{(s)}$ and $S_-^{(s)}$ must satisfy

$$S_+^{(s)} = -S_-^{(s)\dagger}, \quad (5.6)$$

where $S_g^{(s)}$, $S_e^{(s)}$, $S_+^{(s)}$ and $S_-^{(s)}$ are the components of $\mathbf{S}^{(s)}$ in the $(\mathbf{g}, \mathbf{e}, \mathbf{j}_+, \mathbf{j}_-)$ basis. These conditions are automatically fulfilled by the procedure proposed below. Examination of the matrix version of Eq. (2.11), *i.e.*

$$[\mathbf{S}^{(s)}, \mathbf{H}^{(0,0)}] = -\mathbf{R}^{(s-1)}, \quad (5.7)$$

shows that $\mathbf{H}^{(0,0)}$ must satisfy severe constraints in order for this equation to be easy to solve. The best choice probably consists in taking

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^{(0,0)} &= \left(\frac{\omega_{1g}}{2} a_1^\dagger a_1 + \frac{\omega_{2g}}{2} a_2^\dagger a_2 \right) \mathbf{g} \\ &+ \left(\delta E + \frac{\omega_{1g}}{2} a_1^\dagger a_1 + \frac{\omega_{2g}}{2} a_2^\dagger a_2 \right) \mathbf{e}, \end{aligned} \quad (5.8)$$

where

$$\delta E = \Delta E + \frac{\omega_{1e} + \omega_{2e}}{2} - \frac{\omega_{1g} + \omega_{2g}}{2} \quad (5.9)$$

is the energy gap between the ground states of V_g and V_e , and the (a_j^\dagger, a_j) creation and annihilation operators are obtained from the normal coordinates (p_j, q_j) of the ground electronic surface V_g according to Eq. (3.1). All

other terms, which describe the diabatic coupling as well as the frequency mismatch and the center shift between the two electronic surfaces, are put in $\mathbf{H}^{(0,1)}$. Investigation of more complex systems will probably require the ordering of (here missing) higher-order terms of V_g , V_e and V_c as in the lowest equation of Eq. (3.4). The fact that all operators are expressed in terms of the creation and annihilation operators of the ground electronic surface V_g is the principal advantage of the formulation presented in this article when compared to the first version of Ref. [19]. Indeed, in this earlier work, creation and annihilation operators referred to a virtual average surface $(V_g + V_e)/2$. Eq. (5.7) is very easy to solve when $\mathbf{H}^{(0,0)}$ is taken as in Eq. (5.8). Indeed, if the Hermitian subset $\mathbf{R}^{(s-1)}$ of $\mathbf{H}^{(s-1,s)}$ to be cancelled at order s of the perturbation procedure is of the form

$$\begin{aligned} \mathbf{R}^{(s-1)} = & \mathbf{g} \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{n}} a_{\mathbf{m}\mathbf{n}}^{(s-1)} \prod_j (a_j^+)^{m_j} (a_j)^{n_j} \\ & + \mathbf{e} \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{n}} b_{\mathbf{m}\mathbf{n}}^{(s-1)} \prod_j (a_j^+)^{m_j} (a_j)^{n_j} \\ & + \mathbf{j}_+ \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{n}} c_{\mathbf{m}\mathbf{n}}^{(s-1)} \prod_j (a_j^+)^{m_j} (a_j)^{n_j} \\ & + \mathbf{j}_- \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{n}} d_{\mathbf{m}\mathbf{n}}^{(s-1)} \prod_j (a_j^+)^{m_j} (a_j)^{n_j} \quad , \end{aligned} \quad (5.10)$$

then the solution of Eq. (5.7) is just

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^{(s)} = & \mathbf{g} \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{n}} \frac{a_{\mathbf{m}\mathbf{n}}^{(s-1)}}{\Sigma_{\mathbf{m}\mathbf{n}}} \prod_j (a_j^+)^{m_j} (a_j)^{n_j} \\ & + \mathbf{e} \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{n}} \frac{b_{\mathbf{m}\mathbf{n}}^{(s-1)}}{\Sigma_{\mathbf{m}\mathbf{n}}} \prod_j (a_j^+)^{m_j} (a_j)^{n_j} \\ & + \mathbf{j}_+ \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{n}} \frac{c_{\mathbf{m}\mathbf{n}}^{(s-1)}}{\Sigma_{\mathbf{m}\mathbf{n}} - \delta E} \prod_j (a_j^+)^{m_j} (a_j)^{n_j} \\ & + \mathbf{j}_- \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{n}} \frac{d_{\mathbf{m}\mathbf{n}}^{(s-1)}}{\Sigma_{\mathbf{m}\mathbf{n}} + \delta E} \prod_j (a_j^+)^{m_j} (a_j)^{n_j} \quad , \end{aligned} \quad (5.11)$$

where $\Sigma_{\mathbf{m}\mathbf{n}} = \sum_j (m_j - n_j) \omega_{jg}$. The simplest

perturbative Hamiltonian one can think of consists of two Dunham expansions (one for the electronic ground state and one for the excited state) with no coupling between the two surfaces, that is

$$\mathbf{K}^{(s)} = H_g^{(s)} \mathbf{g} + H_e^{(s)} \mathbf{e} \quad , \quad (5.12)$$

where

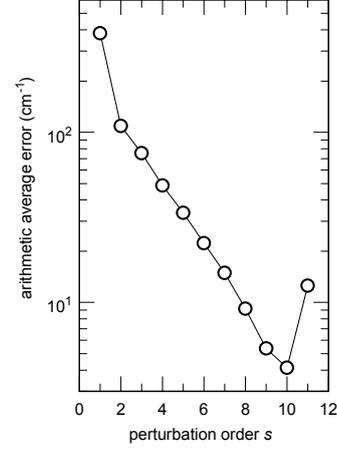


Figure 9 : Plot, as a function of the perturbation order s , of the arithmetic average error between the exact energies of the model Hamiltonian of Eqs. (5.1)-(5.2) and those obtained from the perturbative Hamiltonian of Eqs. (5.12)-(5.13). The perturbative Hamiltonian consists of two uncoupled Dunham expansions, one for the ground electronic surface and one for the excited surface. Included in the calculations are the first 91 states of the system shown in Fig. 8, with energies up to 14000 cm^{-1} above the minimum of V_g . Among these 91 states, 81 are principally localized on the V_g surface and 10 on the V_e surface. These states contain up to $\nu_2 = 16$ quanta of excitation in mode 2.

$$K_{\xi}^{(s)} = \sum_j \nu_{j\xi}^{(s)} (a_j^+ a_j) + \sum_{j \leq k} x_{jk\xi}^{(s)} (a_j^+ a_j)(a_k^+ a_k) + \dots \quad (5.13)$$

($\xi = g, e$). Such a perturbative Hamiltonian is obtained by keeping into $\mathbf{H}^{(s,s)}$ only the \mathbf{g} and \mathbf{e} components of $\mathbf{H}^{(s-1,s)}$ such that $\mathbf{m} = \mathbf{n}$ and by putting all the other components into $\mathbf{R}^{(s-1)}$ to let them be cancelled by the perturbation procedure at order s . Note that the maximum power in the right-hand side of Eq. (5.13) increases here like $2s+2$, compared to $s+2$ for the procedure for semi-rigid molecules with a single electronic surface (*cf.* Eq. (3.8)). The convergence properties of this perturbation series are illustrated in Fig. 9, where the arithmetic average error between the energies of the states of the exact Hamiltonian in Eqs. (5.1)-(5.2) and those obtained from the perturbative Hamiltonians in Eqs. (5.12)-(5.13)

is plotted as a function of the perturbation order s . Included in the calculations are the first 91 states of the system, whose shifts induced by the diabatic coupling V_c are shown in Fig. 8. 81 states out of these 91 ones are principally localized in the electronic ground state, while the remaining 10 states are principally localized in the electronic excited state. It is seen in Fig. 9 that the series converges exponentially up to 10th order but diverges for $s \geq 11$. Average error at order $s=10$ is as small as 4.1 cm^{-1} , which is particularly impressive when reminding that states are shifted by up to 1000 cm^{-1} upon switching on of V_c . The reason for the divergence at order $s=11$ is easily understood when looking at Fig. 10, which shows the errors between the energies of exact and perturbative (10th order) quantum states as a function of energy. Indeed, it is seen in this figure that errors remain negligible below the energy of the bottom of V_e , which is indicated by a vertical line, while they increase sharply above this energy. Examination of Eq. (5.11) shows that this divergence is most likely due to vibronic resonances, *i.e.* to resonances between states of the electronic ground and excited surfaces, which cause some of the $\Sigma_{mn} \mp \delta E$ denominators to become too small and the corresponding terms to diverge.

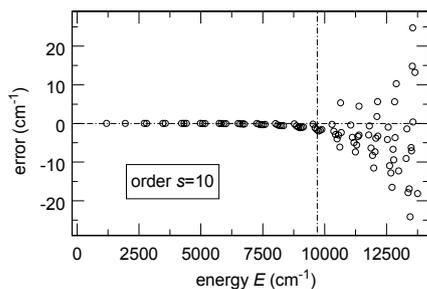


Figure 10: Plot, as a function of the energy of each state, of the difference between exact and perturbative quantum energies for the first 91 states of the model Hamiltonian of Eqs. (5.1)-(5.2) at 10th order of the theory. The perturbative Hamiltonian, shown in Eqs. (5.12)-(5.13), consists of two uncoupled Dunham expansions, one for the ground electronic surface and one for the excited surface. The vertical line indicates the energy of the bottom of the excited electronic surface V_e . Notice the sharp increase of the differences above this threshold.

6 – CONCLUSION

This article has focused on practical recipes for applying CPT to various situations encountered at high vibrational energies (resonances, isomerization and electronic couplings) and on numerical examples, which demonstrate the efficiency of the proposed procedures. How the obtained perturbative Hamiltonians are next handled to extract the physical information encoded therein, is a question that was deliberately skipped. The interested reader is referred, for example, to Refs. [13-16] for more information on this topic. Before concluding, we would like to mention a few points, which, to our mind, deserve further attention.

First, it should be emphasized that an accurate initial expansion is a *sine qua non* condition for successful perturbative calculations. For example, it was pointed out in Sect. 3 that convergence of the perturbative series for HCP is limited to 9th order, because of the poor accuracy of the Taylor expansion at large bending angles (see Fig. 2). This is here of little consequence, since the average error is already as small as 2.4 cm^{-1} . It however sometimes happens that the Taylor expansion is too poor an approximation to be amenable to perturbative calculations, although this remains an exception rather than being the rule. A striking example is the second potential energy surface for HCP computed by Schinke and co-workers [75], which is in better agreement with experimental calculations than the first one [50,51] discussed in Sect. 3. It turns out that the Taylor expansion computed from this second surface is such a bad approximation that perturbative calculations based thereon are unable to reproduce the energies of all but the lowest quantum states. This is all the more surprising as the dynamics encoded in both spectra are rather similar [13,15,16,50,51,53]. It would therefore be interesting to find polynomial expressions, which would be more reliable than Taylor expansions for the purpose of subsequent perturbative calculations.

The second remark concerns dissociation, which was not discussed in this article. Any realistic description of the dissociation dynamics of triatomic molecules necessitates at least two large-amplitude coordinates, namely the dissociating stretch coordinate and the bend.

One can think of a procedure similar to that described in Sect. 4, where both the dissociating stretch (described by exponential functions) and the bend (described by trigonometric functions) would be handled as reactive coordinates. Upon application of the procedure described in Sect. 4, there would then remain only one good quantum number left in the perturbative Hamiltonian, which would quantize the inactive coordinate, *i.e.* the motion along the non-dissociating stretch degree of freedom. Another more complex possibility, which would however result in a larger number of good quantum numbers, would be to use Morse functions to describe the dissociating coordinate, as suggested recently by Child and co-workers [76]. Everything still has to be done in this domain.

At last, it is worth mentioning that, while in this article all physically "non-important" terms have systematically been dropped from the perturbative Hamiltonian (*cf.* Eq. (2.12)), one is not obliged to do so. When keeping all terms in the final Hamiltonian – or more precisely all terms up to a maximum order much larger than the perturbation order s – one virtually recovers the exact Hamiltonian [20], provided, of course, that the expansion is accurate enough (see above). The perturbative Hamiltonian however has one great advantage compared to the initial one, namely that the physically non-important terms have been strongly reduced by the perturbation procedure. Consequently, the size of the matrices which must be diagonalized to get converged eigenvalues can be substantially smaller for the perturbative Hamiltonian than for the initial one [20]. In order to get, with more limited numerical effort, the exact eigenvalues of systems which lie today at the limit of usual diagonalization procedures, one can therefore think to apply this technique (*i.e.* CPT without neglect) to the MEP expansion described in Sect. 4, the mixed Taylor/Fourier expansion being usually more precise and more adapted to the description of complex surfaces than Taylor's one. We plan to test this procedure against the vibrational states of H₂O₂ [77,78] in a close future.

REFERENCES

- [1] E.C. Kemble, *The fundamental principles of quantum mechanics*, Mc Graw-Hill, New York, 1937
- [2] E. Schrödinger, Ann. d. Physik 80, 437 (1926)
- [3] M.R. Aliev and J.K.G. Watson, in *Molecular spectroscopy : modern research*, vol. III, edited by K.N. Rao, Academic Press, San Diego, 1985
- [4] J.H. Van Vleck, Phys. Rev. 33, 467 (1929)
- [5] W.H. Shaffer and H.H. Nielsen, Phys. Rev. 56, 188 (1939)
- [6] W.H. Shaffer, H.H. Nielsen and L.H. Thomas, Phys. Rev. 56, 895 (1939)
- [7] W.H. Shaffer, H.H. Nielsen and L.H. Thomas, Phys. Rev. 56, 1051 (1939)
- [8] H.H. Nielsen, Rev. Mod. Phys. 23, 90 (1951)
- [9] E.L. Sibert, J. Chem. Phys. 88, 4378 (1988)
- [10] X. Wang and E.L. Sibert, J. Chem. Phys. 111, 4510 (1999)
- [11] X. Wang, E.L. Sibert and J.M.L. Martin, J. Chem. Phys. 112, 1353 (2000)
- [12] X. Wang and E.L. Sibert, J. Chem. Phys. 113, 5384 (2000)
- [13] M. Joyeux, S.Y. Grebenshchikov and R. Schinke, J. Chem. Phys. 109, 8342 (1998)
- [14] D. Sugny, M. Joyeux and E.L. Sibert, J. Chem. Phys. 113, 7165 (2000)
- [15] H. Ishikawa, R.W. Field, S.C. Farantos, M. Joyeux, J. Koput, C. Beck and R. Schinke, Annu. Rev. Phys. Chem. 50, 443 (1999)
- [16] M. Joyeux, S.C. Farantos and R. Schinke, J. Phys. Chem. A, in press
- [17] M. Joyeux, J. Chem. Phys. 109, 2111 (1998)
- [18] D. Sugny and M. Joyeux, J. Chem. Phys. 112, 31 (2000)
- [19] D. Sugny and M. Joyeux, Chem. Phys. Letters 337, 319 (2001)
- [20] D. Sugny and M. Joyeux, Chem. Phys. Letters 352, 99 (2002)
- [21] G.D. Birkhoff, *Dynamical systems*, AMS Colloquium, New-York, 1966, vol. 9
- [22] F.G. Gustavson, Astron. J. 71, 670 (1966)
- [23] R.T. Swimm and J.B. Delos, J. Chem. Phys. 71, 1706 (1979)
- [24] T. Uzer, D.W. Noid and R.A. Marcus, J. Chem. Phys. 79, 4412 (1983)
- [25] J.H. Van Vleck, Rev. Mod. Phys. 23, 213 (1951)
- [26] I. Shavitt and L.T. Redmon, J. Chem. Phys. 73, 5711 (1980)
- [27] D. Papousek and M.R. Aliev, *Molecular vibrational-rotational spectra*, Elsevier, Amsterdam, 1982
- [28] A.B. McCoy and E.L. Sibert, in *Dynamics of molecules and chemical reactions*, edited by R.E. Wyatt and J.Z.H. Zhang, Dekker, New-York, 1996
- [29] K. Sarka and J. Demaison, in *Computational molecular spectroscopy*, edited by P. Jensen and P.R. Bunker, Wiley, Chichester (England), 2000
- [30] K. Nakagawa, S. Tsunekawa and T. Kojima, J. Mol. Spectrosc. 126, 329 (1987)
- [31] J. Tang and K. Takagi, J. Mol. Spectrosc. 161, 487 (1993)
- [32] Y.-B. Duan, H.-M. Zhang and K. Takagi, J. Chem. Phys. 104, 3914 (1996)
- [33] Y.-B. Duan and K. Takagi, J. Chem. Phys. 104, 7395 (1996)
- [34] Y.-B. Duan, Z.-D. Sun and K. Takagi, J. Chem. Phys. 105, 5348 (1996)
- [35] Y.-B. Duan, L. Wang and K. Takagi, J. Mol. Spectrosc. 193, 418 (1999)
- [36] R. Meyer and H.H. Günthard, J. Chem. Phys. 49, 1510 (1968)
- [37] D. Sugny, *PhD thesis*, Grenoble (France), 2002
- [38] E.L. Sibert, J. Chem. Phys. 90, 2672 (1989)
- [39] A.B. McCoy and E.L. Sibert, J. Chem. Phys. 92, 1893 (1990)
- [40] A.B. McCoy and E.L. Sibert, J. Chem. Phys. 95, 3476 (1991)
- [41] A.B. McCoy and E.L. Sibert, J. Chem. Phys. 95, 3488 (1991)
- [42] A.B. McCoy, D.C. Burleigh and E.L. Sibert, J. Chem. Phys. 95, 7449 (1991)
- [43] Y. Pak, E.L. Sibert and R.C. Woods, J. Chem. Phys. 107, 1717 (1997)
- [44] C. Jaffé and W.P. Reinhardt, J. Chem. Phys. 71, 1862 (1979)
- [45] W.P. Reinhardt, J. Phys. Chem. 86, 2158 (1982)
- [46] C. Jaffé and W.P. Reinhardt, J. Chem. Phys. 77, 5191 (1982)
- [47] R.B. Shirts and W.P. Reinhardt, J. Chem. Phys. 77, 5204 (1982)
- [48] W.P. Reinhardt and D. Farrelly, J. Phys. (France) 43, C2 (1982)
- [49] K. Sohlberg and R.B. Shirts, J. Chem. Phys. 101, 7763 (1994)
- [50] S.C. Farantos, H.-M. Keller, R. Schinke, K. Yamashita and K. Morokuma, J. Chem. Phys. 104, 10055 (1996)
- [51] C. Beck, H.-M. Keller, S.Y. Grebenshchikov, R. Schinke, S.C. Farantos, K. Yamashita and K. Morokuma, J. Chem. Phys. 107, 9818 (1997)
- [52] E.B. Wilson, J.C. Decius and P.C. Cross, *Molecular vibrations*, Dover, New-York, 1955

- [53] M. Joyeux, D. Sugny, V. Tyng, M. Kellman, H. Ishikawa, R.W. Field, C. Beck and R. Schinke, *J. Chem. Phys.* 112, 4162 (2000)
- [54] J.N. Murrell, S. Carter and L.O. Halonen, *J. Mol. Spectrosc.* 93, 307 (1982)
- [55] Z. Bacic, *J. Chem. Phys.* 95, 3456 (1991)
- [56] R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 45, 4493 (1966)
- [57] R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 46, 959 (1967)
- [58] R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 49, 2610 (1968)
- [59] W.H. Miller, N.C. Handy and J.E. Adams, *J. Chem. Phys.* 72, 99 (1980)
- [60] S.K. Gray, W.H. Miller, Y. Yamaguchi and H.F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* 73, 2733 (1980)
- [61] T. Carrington, L.M. Hubbard, H.F. Schaefer and W.H. Miller, *J. Chem. Phys.* 80, 4347 (1984)
- [62] C. Saint-Espès, X. Chapuisat and F. Schneider, *Chem. Phys.* 159, 377 (1992)
- [63] X. Chapuisat and C. Saint-Espès, *Chem. Phys.* 159, 391 (1992)
- [64] C. Saint-Espès, X. Chapuisat and C. Zuhrt, *Chem. Phys.* 188, 33 (1994)
- [65] X. Chapuisat, C. Saint-Espès, C. Zuhrt and L. Zülicke, *Chem. Phys.* 217, 43 (1997)
- [66] F. Gatti, Y. Justum, M. Menou, A. Nauts and X. Chapuisat, *J. Mol. Spectrosc.* 181, 403 (1997)
- [67] M. Joyeux, D. Sugny, M. Lombardi, R. Jost, R. Schinke, S. Skokov and J. Bowman, *J. Chem. Phys.* 113, 9610 (2000)
- [68] R. Jost, M. Joyeux and M. Jacon, *Chem. Phys.*, in press
- [69] H. Köppel, W. Domcke and L.S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.* 57, 59 (1984)
- [70] W. Domcke and G. Stock, *Adv. Chem. Phys.* 100, 1 (1997)
- [71] I.B. Bersucker and V.Z. Polinger, *Vibronic interactions in molecules and crystals*, Springer, Berlin, 1989
- [72] G. Herzberg and H.C. Longuet-Higgins, *Discuss. Faraday Soc.* 35, 77 (1963)
- [73] T. Carrington, *Discuss. Faraday Soc.* 53, 27 (1972)
- [74] D.R. Yarkony, *Rev. Mod. Phys.* 68, 985 (1996)
- [75] C. Beck, R. Schinke and J. Koput, *J. Chem. Phys.* 112, 8446 (2000)
- [76] M.S. Child, M.P. Jacobson and C.D. Cooper, *J. Phys. Chem. A* 105, 10791 (2001)
- [77] B. Kuhn, T. Rizzo, D. Luckhaus, M. Quack and M.A. Suhm, *J. Chem. Phys.* 111, 2565 (1999)
- [78] R. Chen, G. Ma and H. Guo, *Chem. Phys. Letters* 320, 567 (2000)

Troisième partie.

Dynamique vibrationnelle

Introduction

Cette troisième partie est consacrée à l'étude de la dynamique vibrationnelle de trois molécules : HCN, HCP et HOCl. La dynamique des deux premières molécules sera étudiée à l'aide d'Hamiltoniens effectifs, alors que pour HOCl l'étude sera directe. Ces exemples nous permettront d'illustrer les avantages et les inconvénients liés à l'utilisation des Hamiltoniens effectifs.

Comme nous le verrons dans le chapitre 8, la dynamique classique et la dynamique quantique peuvent être très différentes dans les zones où le chaos n'est pas généralisé (chaos mixte). Pour ce type de problème, les Hamiltoniens effectifs sont des outils particulièrement intéressants puisqu'ils ne reproduisent que les caractéristiques essentielles de la dynamique sans en décrire toute la complexité. Tout l'intérêt de ces Hamiltoniens repose sur la présence explicite de constantes du mouvement ou de leurs analogues quantiques, les bons nombres quantiques. Cette particularité facilite grandement l'étude de la dynamique, puisqu'elle nous permet de diminuer le nombre de dimensions de l'espace des phases à prendre en compte ou le nombre de coordonnées pertinentes dont dépend la fonction d'onde en mécanique quantique. Nous nous intéresserons, par la suite, seulement aux Hamiltoniens scalaires, c'est-à-dire les systèmes pour lesquels l'approximation de Born-Oppenheimer est vérifiée. Pour ces derniers, nous avons vu dans les chapitres précédents que l'on pouvait obtenir deux grandes formes d'Hamiltoniens effectifs : les Hamiltoniens de résonance, comme celui obtenu lors de l'étude de la molécule H₂S (paragraphe (3.5)), et les Hamiltoniens obtenus par la procédure modifiée, comme pour la molécule HCN (paragraphe (4.3)).

Plus précisément, les deux premiers chapitres de cette troisième partie ont pour but de montrer, sur les exemples des molécules HCN, pour la théorie modifiée, et HCP, pour les Hamiltoniens de résonance, comment on peut utiliser les Hamiltoniens effectifs, obtenus par théorie des perturbations (ou dans certains cas par ajustement des paramètres de l'Hamiltonien effectif), pour l'étude de la dynamique quantique des systèmes considérés. Le chapitre 8 sera, enfin, consacré à une étude directe de la molécule HOCl d'un point de vue classique et quantique. Elle permettra d'insister sur les avantages et les limitations de l'utilisation des Hamiltoniens effectifs. Elle permettra en outre d'étudier, sur un exemple précis, le lien entre les dynamiques classique et quantique et les problèmes de chaos quantique qui ont été évoqués en introduction.

Chapitre 6

Dynamique vibrationnelle de la molécule HCN.

6.1 Introduction.

Ce chapitre est consacré à l'étude de la dynamique vibrationnelle de la molécule HCN. Nous utilisons l'Hamiltonien effectif développé dans le paragraphe (4.3) et obtenu par une théorie des perturbations canonique modifiée (chapitre 4). Rappelons pour mémoire son expression :

$$H = \sum_{k,l,m,n} a_{k,l,m,n} I_1^k I_3^l \left(p_2^2 + \frac{p_x^2}{\sin^2 q_2} \right)^m \cos(nq_2) \quad (6.1)$$

Les modes 1, 2 et 3 correspondent, respectivement, au mode d'élongation CN, au pliage et au mode d'élongation CH. Cet Hamiltonien est un Hamiltonien classique. Affranchissons nous pour l'instant des problèmes de commutation et supposons que la forme quantique de cet Hamiltonien soit identique à sa forme classique. Projetons ensuite celui-ci sur la base produit tensoriel de vecteurs de la base propre de l'oscillateur harmonique, $|v_1, v_3\rangle$. Nous obtenons alors un Hamiltonien de la forme :

$$H = \sum_{k,l,m,n} a_{k,l,m,n} \left(v_1 + \frac{1}{2} \right)^k \left(v_3 + \frac{1}{2} \right)^l \left(p_2^2 + \frac{p_x^2}{\sin^2 q_2} \right)^m \cos(nq_2) \quad (6.2)$$

Nous sommes donc passés d'un problème à trois dimensions à un problème à une seule dimension labellé par les deux nombres quantiques d'élongation v_1 et v_3 . Pour que la discussion soit physiquement plus facile, nous allons considérer que cet Hamiltonien décrit le mouvement d'une particule de position q_2 et de moment p_2 . Nous décomposons, pour

cela, cet Hamiltonien en un pseudo-potentiel $V_{v_1, v_3}(q_2)$ et une pseudo énergie cinétique $T_{v_1, v_3}(p_2, q_2)$ sous la forme :

$$\begin{aligned}
 H &= T_{v_1, v_3} + V_{v_1, v_3} \\
 V_{v_1, v_3}(q_2) &= \sum_{k, l, n} a_{k, l, 0, n} \left(v_1 + \frac{1}{2}\right)^k \left(v_3 + \frac{1}{2}\right)^l \cos(nq_2) \\
 T_{v_1, v_3}(p_2, q_2) &= \sum_{k, l, m \neq 0, n} a_{k, l, m, n} \left(v_1 + \frac{1}{2}\right)^k \left(v_3 + \frac{1}{2}\right)^l \left(p_2^2 + \frac{p_x^2}{\sin^2 q_2}\right)^m \cos(nq_2)
 \end{aligned} \tag{6.3}$$

6.2 Analyse des fonctions d'onde.

Nous allons tout d'abord montrer que les fonctions d'onde quantiques peuvent s'interpréter à l'aide du pseudo-potentiel que nous venons de définir. Analysons, pour cela, la figure (4.2) où la densité de probabilité pour les états de pliage ($v_1 = v_3 = 0$) de la surface MCH et le pseudo-potentiel $V_{0,0}(q_2)$ ont été tracés. Le pseudo-potentiel présente deux minima correspondant aux deux configurations linéaires HCN et CNH et un maximum les séparant. Remarquons, en premier lieu, l'augmentation de la probabilité près du point tournant classique et la décroissance exponentielle dans la région classiquement interdite pour les états localisés dans un seul puits [25]. D'un autre coté, pour les états délocalisés, la probabilité augmente au dessus de la barrière à cause de la diminution dans cette zone de l'énergie cinétique (l'énergie de l'état restant constante). Cette dernière constatation s'interprète aussi à l'aide d'arguments semi-classiques. En effet, une fonction d'onde semi-classique dans une zone classiquement permise a une probabilité de présence inversement proportionnelle à l'impulsion. Lorsque l'énergie cinétique diminue, l'impulsion diminue aussi, et on doit donc observer une augmentation de la probabilité de présence.

La figure (6.1) est un zoom de la figure (4.2) dans une zone d'énergie proche du sommet de la barrière de potentiel. Les trois derniers niveaux sous la barrière sont représentés. Ils ont, respectivement, par rapport au niveau fondamental, les énergies (calculées à partir de l'Hamiltonien effectif) 10656.7, 11099.0 et 11309.1 cm^{-1} . Les attributions suivantes ont été retenues : $(0,22,0)_{CNH}$, $(0,42,0)_D$ et $(0,44,0)_D$, où les indices HCN, CNH et D indiquent si l'état considéré est dans le puits centré autour de la position HCN ou CNH ou s'il est

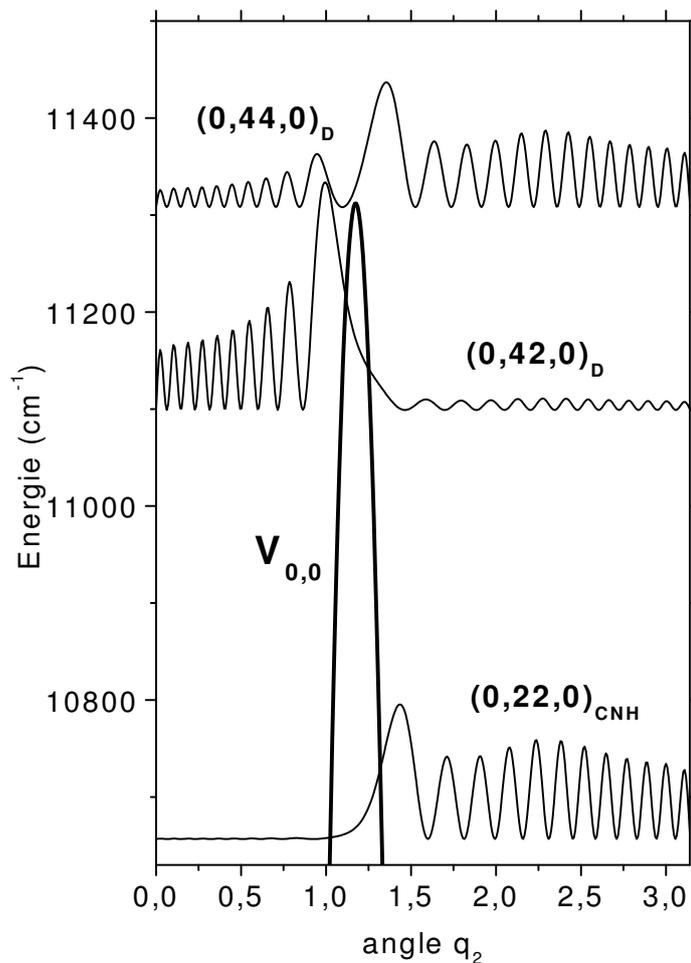


FIG. 6.1 – Délocalisation des fonctions d'ondes

Tracé du pseudo-potential $V_{0,0}$ et des densités de probabilités $|\psi(q_2)|^2 \sin(q_2)$ en fonction de q_2 pour les niveaux $(0,22,0)_{CNH}$, $(0,42,0)_D$ et $(0,44,0)_D$ de la surface MCH. Les énergies de l'axe des ordonnées sont données par rapport au niveau fondamental. Les trois niveaux ont des énergies respectives (calculées à partir de l'Hamiltonien effectif) de 10656.7, 11099.0 et 11309.1 cm⁻¹. La ligne de base pour chaque densité de probabilité correspond à l'énergie du niveau correspondant.

6.2. ANALYSE DES FONCTIONS D'ONDE.

délocalisé sur ces deux puits. Le choix de cet indice se fait uniquement en regardant les fonctions d'onde; il peut donc dans certains cas limites être subjectif. Ainsi, l'état $(0,22,0)_{CNH}$ est situé 655 cm^{-1} sous le sommet de la barrière et il est complètement localisé dans le puits centré sur la configuration CNH. L'état $(0,42,0)_D$ situé 213 cm^{-1} sous ce même sommet est, par contre, clairement délocalisé par effet tunnel. Cet effet tunnel est même si fort pour l'état $(0,44,0)_D$, situé 4 cm^{-1} sous le maximum de la barrière, que sa probabilité est très similaire à celle d'un état dont l'énergie est supérieure à cette barrière. Insistons sur un point important: le nombre quantique v_2 de l'état correspond au nombre de noeuds de la fonction d'onde sur l'intervalle $[0,2\pi]$. Sur la figure (6.1), il ne faut pas tenir compte des noeuds en $q_2 = 0$ et $q_2 = \pi$. Ces noeuds supplémentaires sont dus au facteur $\sin(q_2)$ de la densité de probabilité. A l'intérieur d'un même puits, le nombre de noeuds augmente de 2 en 2 (il augmente de 1 en 1 sur l'intervalle $[0,\pi]$). Lorsque le premier état délocalisé apparaît, on observe une continuité de ce nombre de noeuds, continuité par rapport aux deux derniers états dans chaque puits. Ces deux derniers états ayant pour attributions $(0,18,0)_{HCN}$ et $(0,22,0)_{CNH}$, le nombre de noeuds du premier état délocalisé $(0,42,0)_D$ est bien $18 + 22 + 2 = 42$.

Il faut noter que la délocalisation induite par l'effet tunnel dépend de façon critique des positions relatives des niveaux dans les puits centrés autour de HCN et CNH et peut, en cas de dégénérescence accidentelle de deux niveaux, être très importante pour des énergies inférieures de 1000 cm^{-1} à celle du sommet de la barrière [20]. Par exemple, la figure (6.2) nous montre la densité de probabilité des états $(4,16,0)_{HCN}$, $(4,20,0)_{CNH}$ et $(4,22,0)_{CNH}$ et le pseudo-potentiel $V_{4,0}$ correspondant. Ces 3 niveaux ont, respectivement, par rapport au niveau fondamental, des énergies de 18303.4 , 18314.9 et 19001.8 cm^{-1} . L'effet tunnel est très faible pour l'état $(4,22,0)_{CNH}$ situé 702 cm^{-1} sous le sommet de la barrière; ce niveau a d'ailleurs été attribué comme un état localisé. L'effet tunnel est, par contre, beaucoup plus important pour les deux autres états, qui sont pourtant situés à 1389 cm^{-1} et à 1401 cm^{-1} sous le sommet de la barrière. Ces derniers pourraient tout aussi bien être décrits comme des états délocalisés. Un effet tunnel aussi fort est dû à la presque dégénérescence de ces niveaux, leur séparation n'étant en effet que de 11.5 cm^{-1} [20].

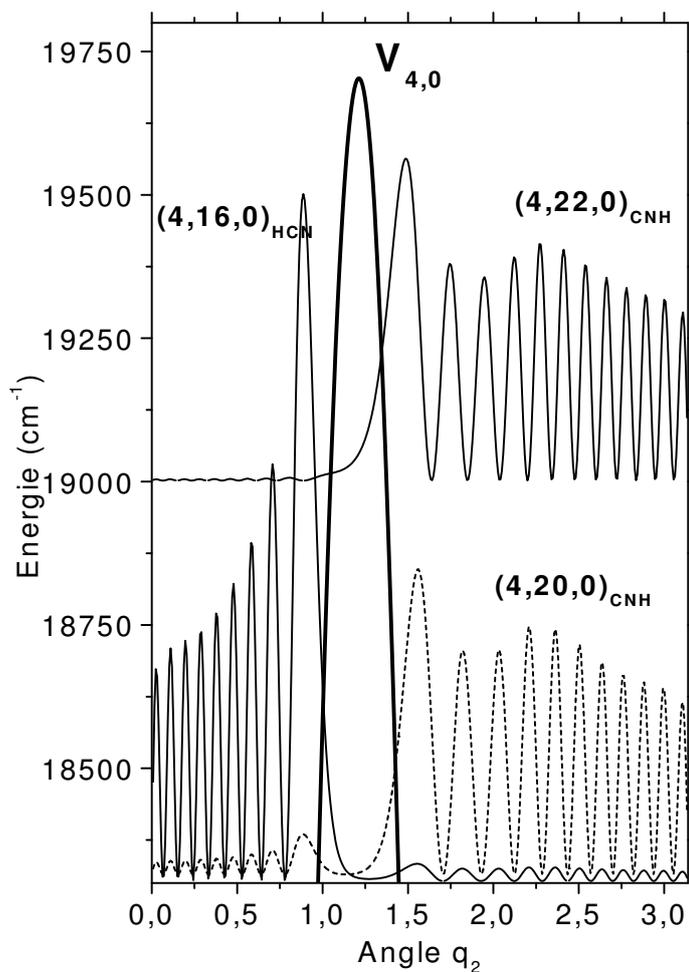


FIG. 6.2 – Délocalisation et effet tunnel

Tracé du pseudo-potentiel $V_{4,0}$ et des densités de probabilités $|\psi(q_2)|^2 \sin(q_2)$ en fonction de q_2 pour les niveaux $(4,16,0)_{\text{HCN}}$, $(4,20,0)_{\text{CNH}}$ et $(4,22,0)_{\text{CNH}}$ de la surface MCH. Les énergies de l'axe des ordonnées sont données par rapport au niveau fondamental. Les trois niveaux ont des énergies respectives (calculées à partir de l'Hamiltonien effectif) de 18303.4, 18314.9 et 19001.8 cm^{-1} . La ligne de base pour chaque densité de probabilité correspond à l'énergie du niveau correspondant.

6.2. ANALYSE DES FONCTIONS D'ONDE.

Remarquons toutefois, en conclusion, qu'il est difficile de faire à partir des travaux précédents des conclusions quantitatives quant au rôle de l'effet tunnel pour des états particuliers de la molécule réelle, à cause des imprécisions liées à la fois à la surface d'énergie potentielle (MCH) et aux théories perturbatives utilisées.

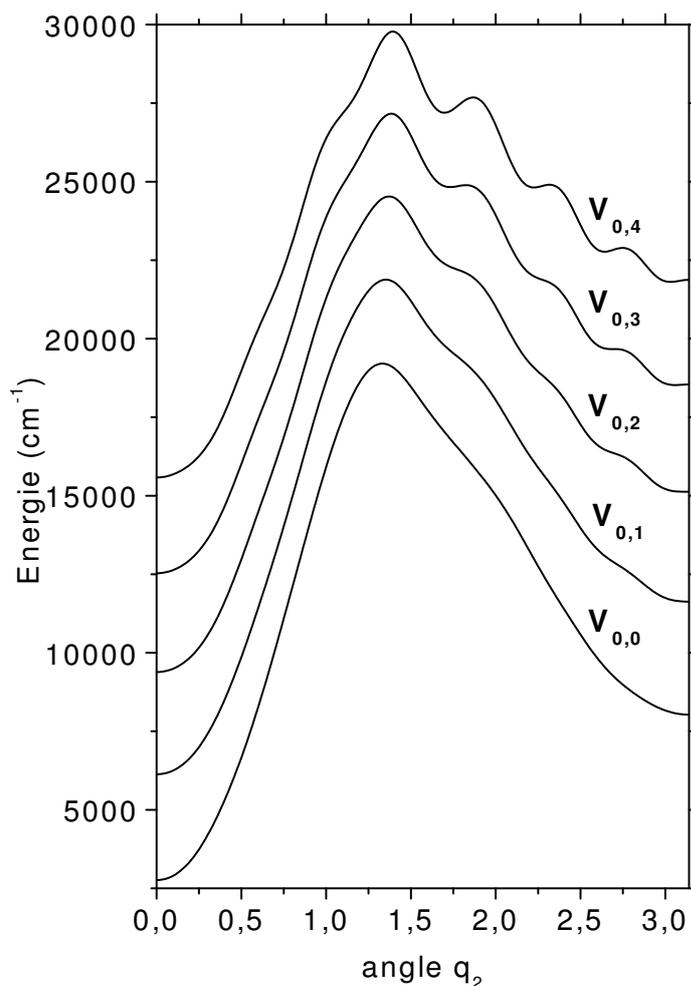


FIG. 6.3 – *Pseudo potentiels pour la surface BGBLD*

Tracé des pseudo-potentiels $V_{0,0}$, $V_{0,1}$, $V_{0,2}$, $V_{0,3}$ et $V_{0,4}$ en fonction de q_2 . Les énergies sont données par rapport au minimum de la surface d'énergie potentielle.

Les fonctions d'onde pour la surface BGBLD ont été analysées de la même façon. La caractéristique la plus importante des pseudo-potentiels correspondants est le fait que

l'épaulement dans le puits centré autour de CNH est beaucoup moins prononcé pour cette surface que pour la surface MCH. Ceci est clairement visible lorsque l'on compare les figures (4.2) et (6.3). Sur cette dernière, les pseudo-potentiels $V_{0,0}$ à $V_{0,4}$ sont tracés pour la surface BGBLD. Alors que les pseudo-potentiels $V_{v_1,0}$ sont très similaires à $V_{0,0}$, ceux de la forme V_{0,v_3} ont, lorsque v_3 augmente, un comportement oscillatoire inattendu. Pour $v_3 \geq 3$, des fonctions d'onde localisées dans ces puits supplémentaires sont observées. Cependant, ces phénomènes apparaissent à des énergies et à des nombres quantiques où aucun calcul exact n'est publié [56] et où aucune comparaison expérimentale n'est disponible. Par conséquent, aucune conclusion ne peut-être donnée sur la signification physique de ces oscillations, qui correspondent vraisemblablement à un artefact de la surface BGBLD.

Pour la surface BGBLD, l'erreur maximum entre les niveaux calculés et les transitions d'énergie observées expérimentalement est inférieure à 82 cm^{-1} pour les 92 transitions sans rotation observées jusqu'à des énergies de l'ordre de 23000 cm^{-1} au dessus de l'état fondamental. La précision de cette surface est donc assez bonne pour être utilisée par des expérimentateurs. Dans cette optique, il nous a paru intéressant de donner des expressions simples pour calculer les énergies des minima des puits centrés autour de HCN et CNH et du sommet de la barrière pour différentes valeurs de v_1 et de v_3 . Ces expressions ont été obtenues par un ajustement linéaire des valeurs calculées à partir des pseudo-potentiels et diffèrent en moyenne de 2 cm^{-1} de ces dernières. Nous avons calculé :

$$\begin{aligned} E_{HCN} &= 5.80 + 2067.17I_1 - 7.15I_1^2 + 3473.57I_3 + 5.89I_1I_3 - 54.85I_3^2 \\ E_{CNH} &= 5173.21 + 2057.11I_1 - 11.65I_1^2 + 3701.70I_3 - 31.71I_1I_3 - 45.40I_3^2 \end{aligned} \quad (6.4)$$

$$E_{\text{barrière}} = 16861.30 + 2006.77I_1 - 11.62I_1^2 + 2697.52I_3 - 4.99I_1I_3 - 10.68I_3^2$$

Les énergies sont données relativement au bas de la surface BGBLD et les actions I_1 et I_3 sont obtenues à partir des nombres quantiques v_1 et v_3 selon la formule semi-classique $I_i = v_i + \frac{1}{2}$ ($i = 1,3$).

6.3 Analyse des écarts entre niveaux consécutifs.

On sait qu'il existe un lien entre la distance entre deux niveaux consécutifs et les points fixes instables. Comme on l'a déjà mis en évidence pour de nombreuses molécules [16,68–70],

6.3. ANALYSE DES ÉCARTS ENTRE NIVEAUX CONSÉCUTIFS.

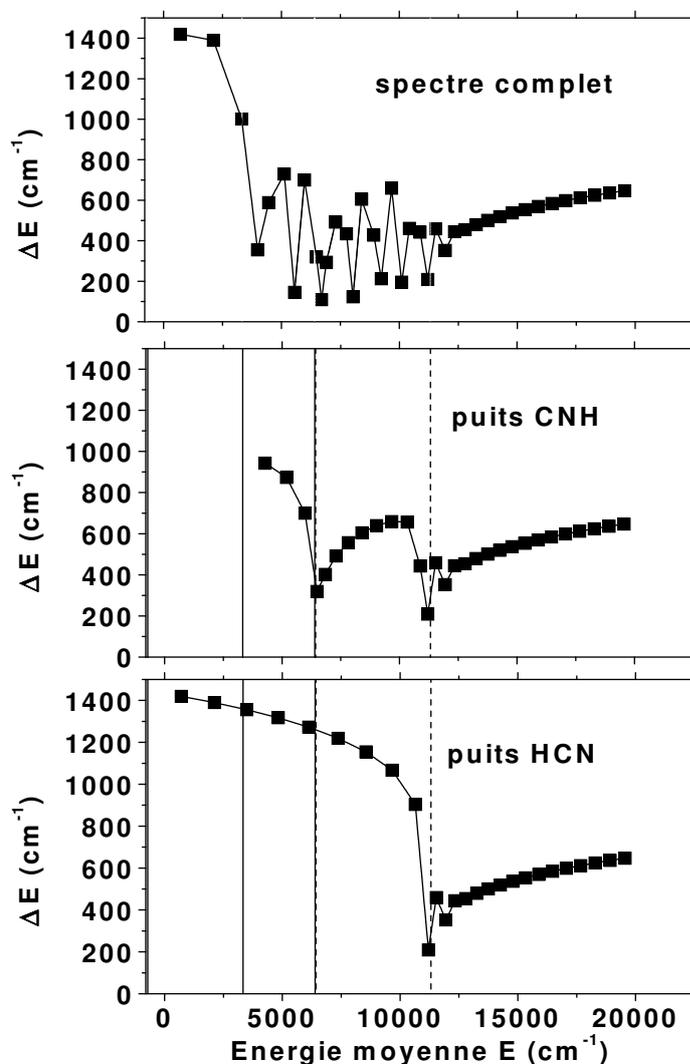


FIG. 6.4 – Spectre et points fixes instables

Tracé de la différence d'énergie entre deux niveaux consécutifs pour lesquels $v_1 = v_3 = 0$ en fonction de leur énergie moyenne. Les énergies de l'axe des abscisses sont données par rapport au niveau fondamental. Pour la figure du bas, les états localisés dans le puits centré autour de CNH n'ont pas été pris en compte. Pour la figure du milieu, les états localisés dans le puits centré autour de HCN n'ont pas été pris en compte. Pour la figure du haut, tous les états sont pris en compte. Les droites verticales en traits pleins et en traits pointillés indiquent, respectivement, les positions des minima et des maxima du pseudo-potential $V_{0,0}$.

on s'attend à observer un minimum local si l'on trace la différence d'énergie entre deux niveaux consécutifs (ayant des valeurs identiques de v_1 et de v_3) en fonction de l'énergie moyenne de ces niveaux. L'abscisse de ce minimum local doit correspondre à la position en énergie du maximum de la barrière. En effet, l'écart entre deux niveaux est approximativement de l'ordre de la fréquence classique ω_2 [25] et celle-ci s'annule au voisinage de ce maximum. Nous observons bien ce phénomène sur la figure (6.4) si on ne tient compte que des niveaux appartenant à un seul puits. Plus précisément, la courbe du bas représente l'écart entre deux niveaux consécutifs pour $v_1 = v_3 = 0$ pour la surface MCH, lorsque seuls les états localisés dans le puits centré autour de la position HCN et les états délocalisés ont été pris en compte. Le minimum de cette courbe indique précisément la position du sommet de la barrière d'isomérisation, position qui est matérialisée par la ligne verticale en pointillé. L'écart entre les niveaux dont l'énergie est supérieure au sommet de la barrière est qualitativement plus petit d'un facteur deux par rapport à l'écart entre les niveaux sous ce sommet, parce que la densité d'états au dessus de celui-ci est approximativement la somme de la densité dans chaque puits (ces densités étant par ailleurs comparables). De même, les deux minima observés sur la courbe du milieu, courbe pour laquelle les niveaux du puits centré autour de la position CNH et les niveaux délocalisés ont été pris en compte, coïncident précisément avec la barrière correspondant à l'épaule et avec la barrière d'isomérisation. Cependant, lorsque l'on prend en compte l'ensemble des niveaux (graphe du haut) on obtient une image beaucoup moins nette : les oscillations que l'on observe sur le tracé proviennent du fait que les niveaux dans chaque puits ne sont pas corrélés.

6.4 Conclusion

Pour la molécule HCN, la dynamique est en fait particulièrement simple puisque les trois modes normaux restent largement découplés jusqu'à et au dessus du seuil d'isomérisation. Quand on part de la surface *ab initio*, ce point, important, reste caché derrière les difficultés intrinsèques des calculs quantiques exacts. De plus, des quantités aussi fondamentales que l'énergie de la barrière d'isomérisation ou la position relative du minimum du puits CNH par rapport au puits HCN sont facilement obtenues pour chaque valeur de v_1 et

6.4. CONCLUSION

de v_3 à partir des pseudo-potentiels précédents, alors qu'il n'existe aucun moyen rigoureux de les obtenir à partir d'une surface d'énergie potentielle *ab initio*. Enfin, et ce n'est pas la moindre des conclusions, il y a eu beaucoup de controverses au sujet du caractère chaotique de cette molécule. En effet, l'espace des phases classique est déjà très chaotique quelques milliers de cm^{-1} au dessus du minimum du puits centré autour de la position CNH [71, 72], alors que les fonctions d'onde quantique restent, quant à elles, très régulières. Notre travail donne une réponse à ce problème en montrant que, bien que chaotique, l'Hamiltonien initial reste néanmoins très proche (en moyenne une séparation de l'ordre de 10 cm^{-1}) de l'Hamiltonien effectif séparable et donc complètement intégrable.

Chapitre 7

Dynamique vibrationnelle de la molécule HCP

7.1 Introduction

L'étude de la dynamique vibrationnelle de la molécule HCP est le parfait exemple de l'utilisation que l'on peut faire d'un Hamiltonien effectif à une résonance pour comprendre les principales propriétés du spectre et des fonctions d'onde d'une molécule.

La molécule HCP possède des particularités très intéressantes, ce qui explique pourquoi elle a, déjà, été de nombreuses fois étudiée [16,68,69]. Ce qui nous intéresse plus particulièrement, c'est que l'on a constaté, expérimentalement et théoriquement (calculs exacts de chimie quantique), l'existence de deux grandes familles d'états de pliage. L'une de ces deux familles correspond à des fonctions d'onde avec de petites variations de l'angle \widehat{HCP} , alors que l'autre correspond à des fonctions d'onde avec de grandes variations angulaires, ces variations suivant le chemin d'isomérisation de HCP vers son isomère CPH (les propriétés de ces fonctions d'onde seront détaillées dans le paragraphe (7.3)). Nous appellerons les membres de cette dernière famille les états d'«isomérisation» pour les distinguer des états «normaux» de la première famille. On retrouve les éléments de la première famille aussi bien à basse énergie, puisqu'ils correspondent aux vibrations d'un mode normal, qu'à haute énergie, puisqu'on les retrouve, par exemple, bien au-dessus du point selle d'isomérisation, qui a une énergie de l'ordre de 24000 cm^{-1} par rapport au niveau fondamental. Par contre,

les états d'isomérisation apparaissent relativement brutalement pour des énergies de l'ordre de 10000cm^{-1} au-dessus du niveau fondamental et subsistent jusqu'au point selle. Plusieurs études, notamment classique [16], ont montré que ces derniers apparaissent à cause d'une bifurcation des orbites périodiques de l'Hamiltonien classique, bifurcation qui est due à une résonance de Fermi entre le mouvement de pliage et l'élongation CP et qui se produit dans la même zone d'énergie.

Le but de ce chapitre est donc, à partir d'un Hamiltonien effectif calculé dans le paragraphe (7.2), d'expliquer ces différentes observations ainsi que d'autres caractéristiques plus fines des fonctions d'onde, qui seront discutées dans la partie (7.3).

7.2 Hamiltonien de Fermi

Aspect quantique

L'Hamiltonien effectif utilisé dans cette étude n'a pas été obtenu par une théorie des perturbations mais par un ajustement des paramètres visant à reproduire les états obtenus par des calculs variationnels à partir de la surface d'énergie potentielle ab initio [73]. En effet, la théorie des perturbations donne de très mauvais résultats avec cette surface, car le développement en série de Taylor n'est pas assez précis.

Rappelons, pour fixer les idées, les éléments non nuls de la matrice Hamiltonienne dans la base $|v_1, v_2, v_3\rangle$. $|v_i\rangle$ désigne un vecteur propre de la base de l'oscillateur harmonique [20]. Les indices 1, 2 et 3 correspondent, quant à eux, respectivement, à l'élongation CH, à la coordonnée de pliage et à l'élongation CP. On suppose, de plus, que le moment angulaire total est nul. Dans cette base, les éléments diagonaux sont :

$$\langle v_1, v_2, v_3 | H | v_1, v_2, v_3 \rangle = \sum_i \omega_i n_i + \sum_{i \leq j} x_{ij} n_i n_j + \sum_{i \leq j \leq k} y_{ijk} n_i n_j n_k + \sum_{i \leq j \leq k \leq l} z_{ijkl} n_i n_j n_k n_l + \dots \quad (7.1)$$

où $n_1 = v_1 + \frac{1}{2}$, $n_2 = v_2 + 1$ et $n_3 = v_3 + \frac{1}{2}$. Le terme 1 dans l'expression de n_2 est dû à la dégénérescence de ce mode [7, 74]. Les termes non diagonaux sont de la forme :

$$\langle v_1, v_2, v_3 | H | v_1, v_2 + 2, v_3 - 1 \rangle = -n_2 n_3^{\frac{1}{2}} (k + \sum_i k_i n_i + \dots) \quad (7.2)$$

où $n_1 = v_1 + \frac{1}{2}$, $n_2 = v_2 + 2$ et $n_3 = v_3$. Ces termes non diagonaux sont connus sous le nom de résonance de Fermi. On appellera aussi Hamiltonien de Fermi l'Hamiltonien effectif dont l'expression quantique est donnée par les équations (7.1) et (7.2).

Quinze paramètres (3 ω , 6 x , 1 y , 1 z et 4 k) des expressions (7.1) et (7.2) ont été ajustés à partir de 361 des 370 premiers niveaux obtenus par des calculs quantiques exacts sur la surface d'énergie potentielle ab initio considérée [73] (les autres coefficients de ces deux équations sont nuls). Les valeurs numériques de ces paramètres sont données (avec leurs incertitudes) dans le tableau (7.1). L'erreur moyenne de l'Hamiltonien effectif pour

paramètre	valeur (cm^{-1})	incertitude (cm^{-1})
ω_1	3343.1123	1.6852
ω_2	697.7797	0.7516
ω_3	1301.0838	0.6911
x_{11}	-55.0161	0.2892
x_{12}	-16.8174	0.1186
x_{13}	-4.3375	0.1838
x_{22}	-5.3477	0.0829
x_{23}	-4.6460	0.0439
x_{33}	-5.8619	0.0541
y_{222}	0.23345	0.00520
z_{2222}	-0.00562	0.00014
k	3.6115	0.1585
k_1	0.805.60	0.04376
k_2	0.06727	0.00845
k_3	-0.22067	0.01097

TAB. 7.1 – Paramètres de l'Hamiltonien effectif décrivant la molécule HCP.

Les paramètres absents de cette table sont nuls.

ces 361 niveaux est de $7.7 cm^{-1}$ et l'erreur maximum de $35.6 cm^{-1}$. La résonance de Fermi élimine un bon nombre quantique, il ne reste donc plus que deux bons nombres quantiques (on ne tient pas compte ici du bon nombre quantique associé à l'Hamiltonien total) : v_1 , le nombre de quanta dans le mode d'élongation CH et P , le numéro de polyade. P est défini par :

$$P = v_2 + 2v_3 \quad (7.3)$$

Comme le montre l'équation (7.2), la résonance de Fermi ne couple dans la base $|v_1, v_2, v_3 \rangle$

que des niveaux avec les mêmes valeurs de v_1 et de P . Comme le moment cinétique total est nul, v_2 est pair [7]. On en déduit donc que P est aussi un nombre pair. L'équation (7.2) implique, de plus, que $\frac{P}{2} + 1$ niveaux ont les mêmes valeurs de v_1 et P . Un tel ensemble de niveaux est appelé une polyade et sera noté par la suite $[v_1, P]$. A l'intérieur d'une même polyade, les niveaux sont caractérisés individuellement par leur position i . Par convention, i décroît avec l'énergie de $i = \frac{P}{2}$ à $i = 0$.

L'Hamiltonien effectif reproduit très bien non seulement les niveaux d'énergie mais également les différentes caractéristiques observées sur les fonctions d'onde ab initio. Ainsi, les densités de probabilité de ces dernières, obtenues par une résolution directe de l'équation de Schrödinger, sont représentés sur les figures (7.3) et (7.4). Elles correspondent, respectivement, aux sept états de la polyade $[v_1, P] = [0, 12]$ et aux douze états de la polyade $[v_1, P] = [0, 22]$. Ces densités sont très similaires aux densités de probabilité de l'Hamiltonien effectif des figures (7.1) et (7.2).

Aspect classique

L'Hamiltonien classique correspondant à l'Hamiltonien quantique des équations (7.1) et (7.2) peut, d'après le principe de correspondance, s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_i \omega_i I_i + \sum_{i \leq j} x_{ij} I_i I_j + \sum_{i \leq j \leq k} y_{ijk} I_i I_j I_k + \sum_{i \leq j \leq k \leq l} z_{ijkl} I_i I_j I_k I_l + \dots \\
 & + 2I_2 I_3^{\frac{1}{2}} \cos(2\varphi_2 - \varphi_3) (k + \sum_i k_i I_i + \dots)
 \end{aligned} \tag{7.4}$$

Les couples (I_k, φ_k) sont les coordonnées actions-angles canoniquement conjuguées telles que [28] :

$$\begin{cases} q_k = \sqrt{2I_k} \cos \varphi_k \\ p_k = -\sqrt{2I_k} \sin \varphi_k \end{cases} \quad (1 \leq k \leq 3) \tag{7.5}$$

L'étude classique d'un tel Hamiltonien est très nettement simplifiée lorsque ce dernier est exprimé en fonction de I_1 et des nouvelles coordonnées canoniquement conjuguées (I, θ) et (J, ψ) obtenues à partir des couples de coordonnées (I_2, φ_2) et (I_3, φ_3) via la transformation

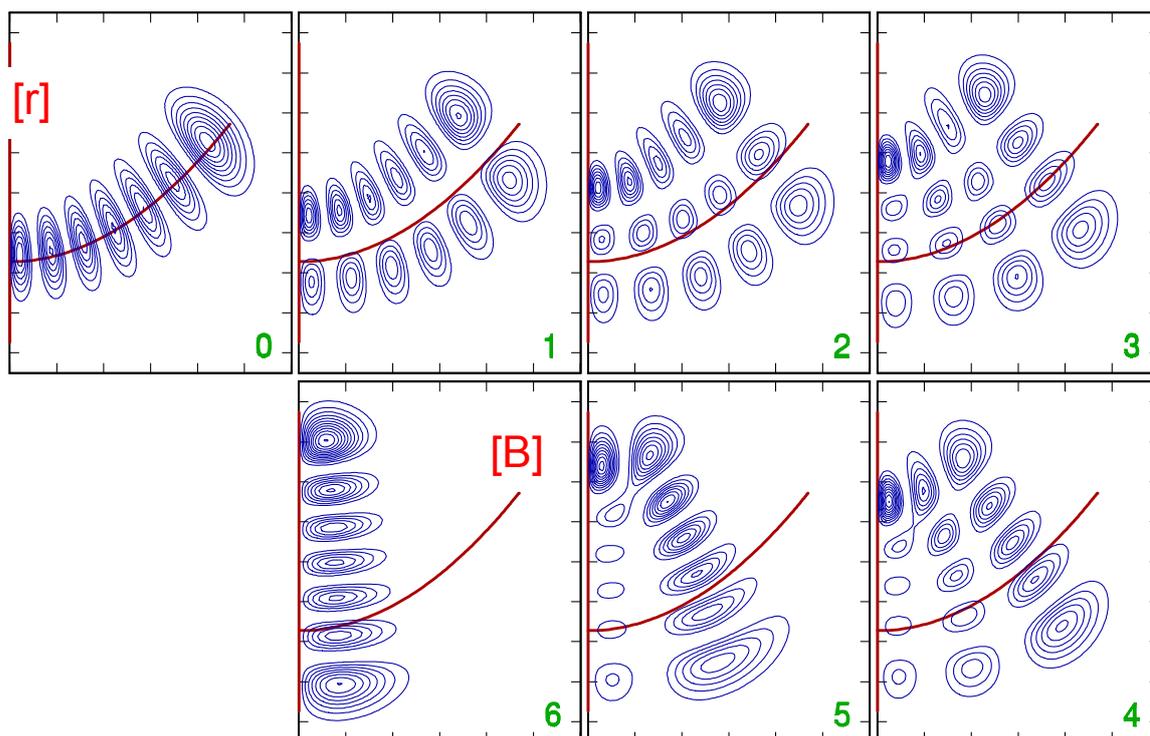


FIG. 7.1 – Densités de probabilité des états de la polyade $[v_1, P] = [0, 12]$ (Hamiltonien de Fermi)

Tracé dans le plan (q_2, q_3) des densités de probabilité des sept états de la polyade $[v_1, P] = [0, 12]$. Les niveaux ont une énergie allant de 7517 à 7783 cm^{-1} au dessus du niveau fondamental. Les deux orbites périodiques $[r]$ et $[B]$ sont aussi tracées. L'orbite $[r]$ est confondue avec l'axe des ordonnées. On notera que les densités des états 0 et 6 sont localisées, respectivement, le long des orbites $[B]$ et $[r]$.

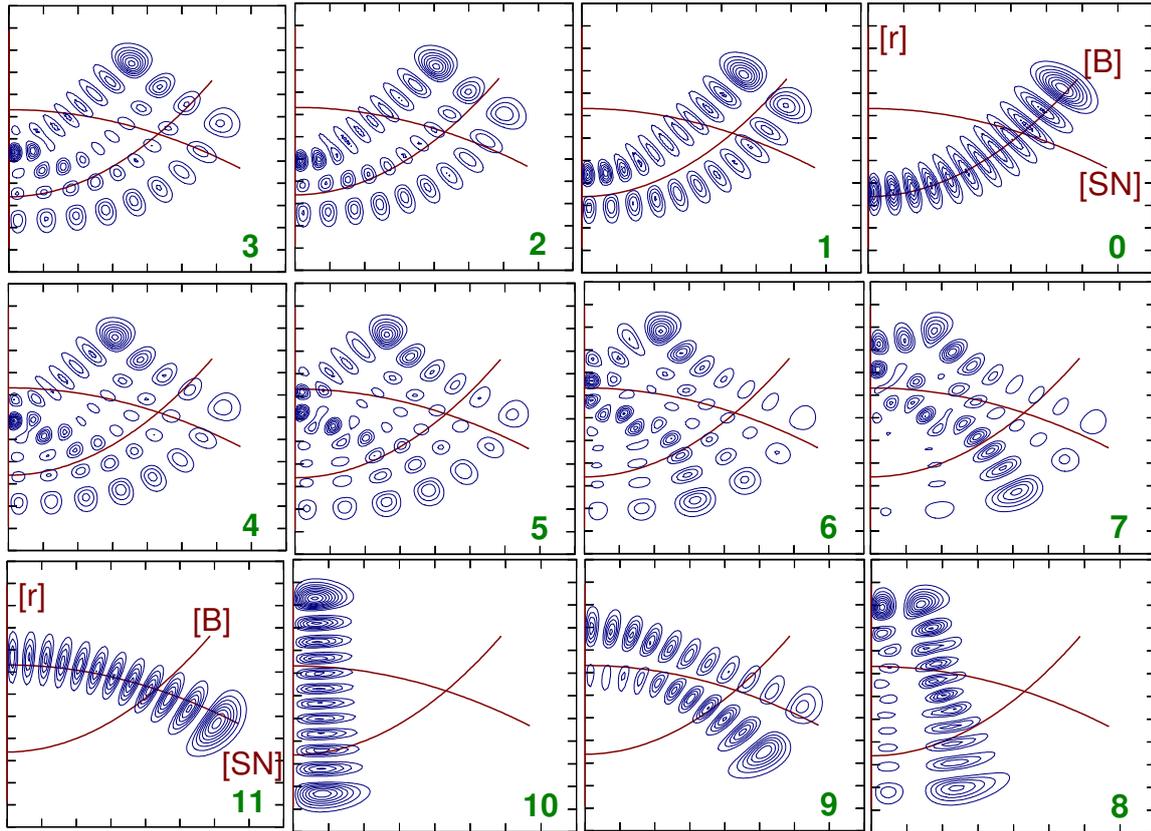


FIG. 7.2 – Densités de probabilité des états de la polyade $[v_1, P] = [0, 22]$ (Hamiltonien de Fermi)

Tracé dans le plan (q_2, q_3) des densités de probabilité des douze états de la polyade $[v_1, P] = [0, 22]$. Les niveaux ont une énergie allant de 13425 à 13948 cm^{-1} au dessus du niveau fondamental. Les trois orbites périodiques $[r]$, $[B]$ et $[SN]$ sont aussi tracées. L'orbite $[r]$ est confondue avec l'axe des ordonnées. On notera que les densités des états 0, 10 et 11 sont localisées, respectivement, le long des orbites $[B]$, $[r]$ et $[SN]$.

canonique suivante :

$$\begin{cases} I = I_2 + 2I_3 \\ J = 2I_3 \\ \theta = \varphi_2 \\ \psi = \frac{\varphi_3}{2} - \varphi_2 \end{cases} \quad (7.6)$$

En insérant ces équations dans l'Hamiltonien précédent (défini par l'équation (7.4)), on obtient alors pour les premiers termes :

$$\begin{aligned} H = & \omega_1 I_1 + \omega_2 (I - J) + \omega_3 \frac{J}{2} + \\ & x_{11} I_1^2 + x_{12} I_1 (I - J) + x_{13} I_1 \frac{J}{2} + x_{22} (I - J)^2 + x_{23} (I - J) \frac{J}{2} + x_{33} \left(\frac{J}{2}\right)^2 + \dots \quad (7.7) \\ & + 2(I - J) \sqrt{\frac{J}{2}} \cos(2\psi) (k + k_1 I_1 + k_2 (I - J) + k_3 \frac{J}{2} + \dots) \end{aligned}$$

On constate, d'après l'équation (7.7), que l'Hamiltonien ne dépend plus des angles φ_1 et θ , ce qui implique donc que les quantités I_1 et I sont des constantes du mouvement. Une quantification semi-classique EBK de ces deux actions est problématique du fait de la transformation canonique de l'équation (7.5) (nous reviendrons sur ce point en annexe). On peut, tout de même, quantifier ces actions en utilisant une correspondance classique-quantique entre les constantes du mouvement et les bons nombres quantiques [75, 76]. L'action I correspond, ainsi, à P . La condition de quantification est :

$$\begin{cases} I_1 = v_1 + \frac{1}{2} \\ I = P + 2 \end{cases} \quad (7.8)$$

Notons j la troisième intégrale d'action de ce système. j peut être calculée à partir de l'équation suivante [69] :

$$j(E, I, I_1) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi J(E, I, I_1) d\psi \quad (7.9)$$

La condition de quantification de cette intégrale est obtenue en calculant l'indice de Maslov lui étant associé. On a alors :

$$j = n + \frac{1}{2} \quad (7.10)$$

où n est un entier positif ou nul.

Chaque niveau appartenant à la polyade $[v_1, P]$ peut être associé à une trajectoire, quantifiée de façon semi-classique, pour laquelle $I_1 = v_1 + \frac{1}{2}$, $I = P + 2$ et $j = n + \frac{1}{2}$. Les figures (7.8) et (7.9) montrent des exemples de ces trajectoires dans le plan (J, ψ) .

7.3 Propriétés du spectre quantique

Nous rappelons dans cette partie les principales propriétés des fonctions d'onde obtenues à partir de la surface *ab initio* [73].

Pour les polyades où $v_1 = 0$, les fonctions d'onde ont un comportement tout à fait clair jusqu'à $P = 14$. Elles évoluent, en effet, d'une fonction d'onde avec $\frac{P}{2}$ noeuds le long d'une ligne pratiquement parallèle à l'axe vertical de la coordonnée d'élongation CP (qui correspond approximativement à l'élongation q_3), pour le bas de ces polyades, à une autre fonction d'onde avec $\frac{P}{2}$ noeuds le long d'une autre ligne pratiquement parallèle, celle-ci, à l'axe horizontal de la coordonnée de pliage $\gamma = \widehat{HCP}$ (qui correspond approximativement à la coordonnée q_2) pour le haut des polyades. Lorsque l'énergie augmente, ces dernières fonctions d'onde se courbent de plus en plus sous l'effet de la résonance de Fermi, acquérant un caractère CP de plus en plus marqué. Cette courbure implique que ces fonctions d'onde évitent, à partir de ce moment-là, le chemin réactionnel d'isomérisation. Ces caractéristiques peuvent être vérifiées sur la figure (7.3) pour la polyade $P = 12$.

Par contre, des états avec des fonctions d'onde qualitativement différentes apparaissent pour $P = 16$. Pour $P = 18$, le premier de ces états est le deuxième état de plus basse énergie de la polyade ($i = \frac{P}{2} - 1 = 8$). Son énergie est de 11159 cm^{-1} au dessus du niveau fondamental. Cette nouvelle classe de fonctions d'onde contient encore une contribution significative de l'élongation CP, mais celle-ci diminue lorsque le numéro de polyade augmente. Ce phénomène peut être vérifié sur la figure (7.4). Après la polyade $P = 22$, les densités de probabilité des nouvelles fonctions d'onde sont pratiquement localisées le long de la coordonnée de pliage et suivent de près le chemin d'énergie minimum menant de HCP à CPH. Un second état d'isomérisation apparaît dans cette même polyade $P = 22$. Ces deux états correspondent, comme on peut le vérifier sur la figure (7.4), au premier ($i = \frac{P}{2} = 11$) et au troisième niveau ($i = \frac{P}{2} - 2 = 9$) de cette polyade. Remarquons, cependant, que le deuxième niveau ($i = \frac{P}{2} - 1 = 10$) de cette polyade $P = 22$ a une densité localisée le long de la coordonnée d'élongation CP. Le nombre d'états d'isomérisation continue d'augmenter avec P et on en compte cinq pour la polyade $P = 32$, avec des positions respectives $i = 16$,

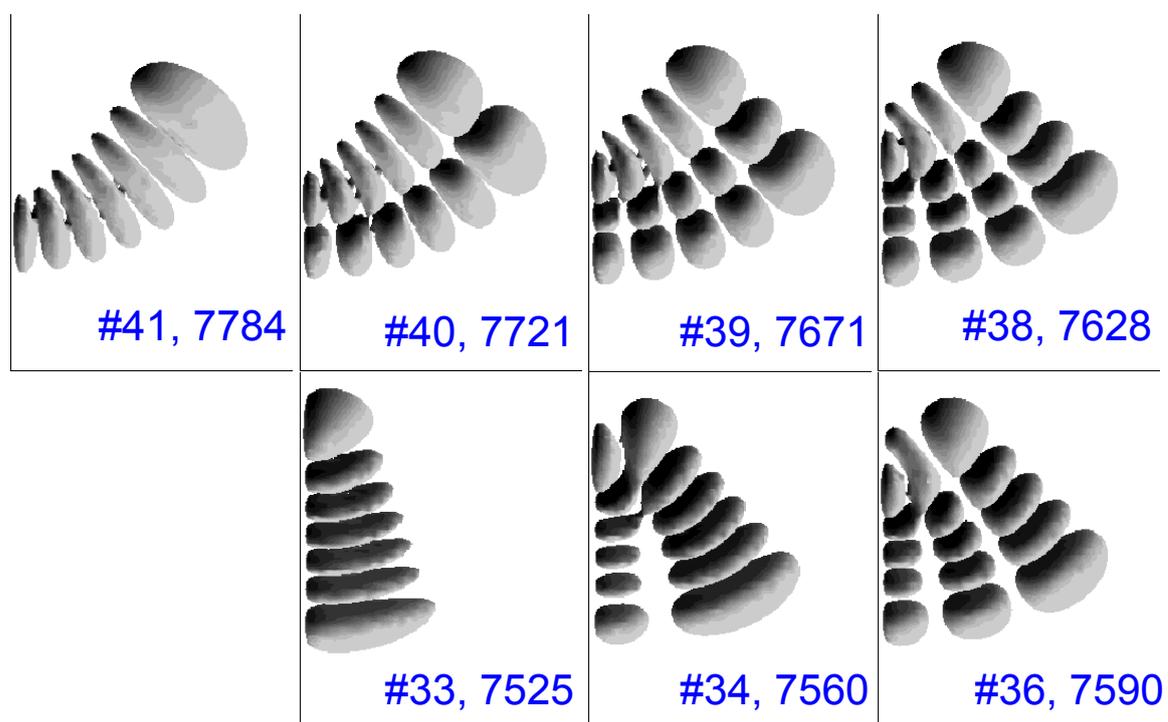


FIG. 7.3 – Densités de probabilité des états de la polyade $[v_1, P] = [0, 12]$ (surface *ab initio*)

Tracé dans le plan (γ, r) des densités de probabilité des sept états de la polyade $[v_1, P] = [0, 12]$. Les niveaux ont une énergie allant de 7525 à 7784 cm^{-1} au dessus du niveau fondamental.

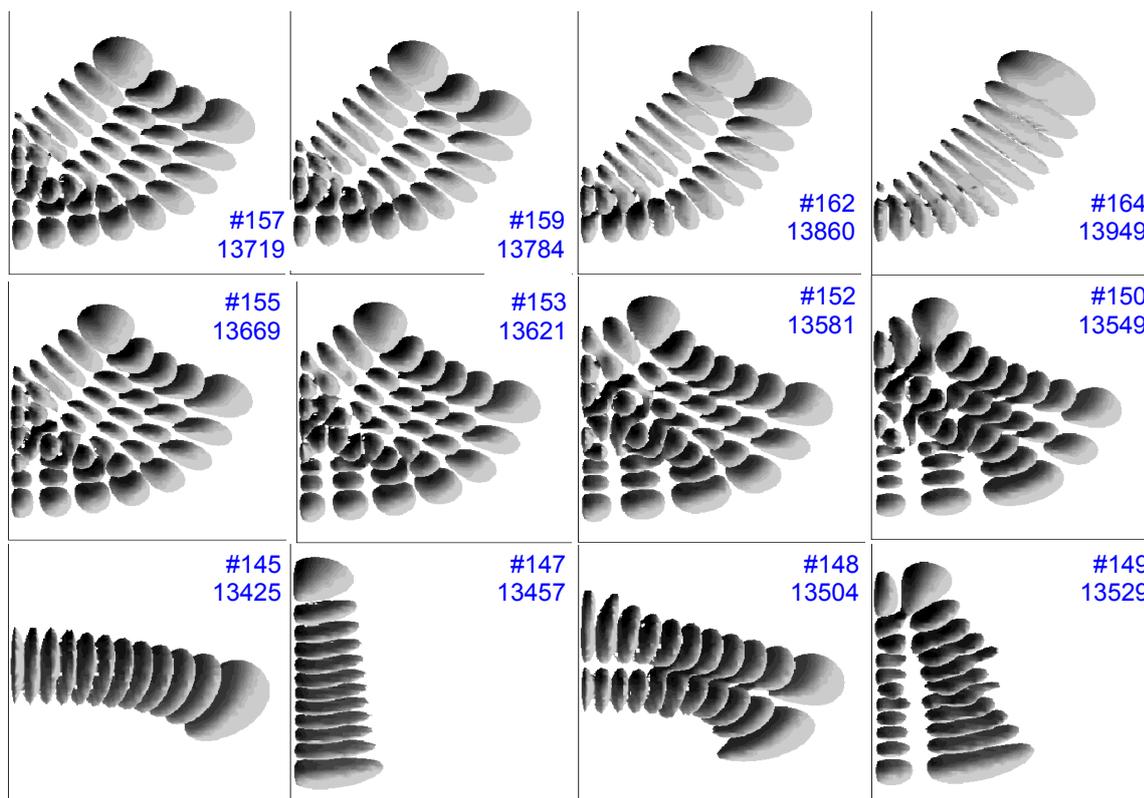


FIG. 7.4 – Densités de probabilité des états de la polyade $[v_1, P] = [0, 22]$ (surface *ab initio*).

Tracé dans le plan (γ, r) des densités de probabilité des douze états de la polyade $[v_1, P] = [0, 22]$. Les niveaux ont une énergie allant de 13425 à 13719 cm^{-1} au dessus du niveau fondamental.

15, 14, 13 et 11. Le niveau $i = 12$, qui est situé entre deux états d'isomérisation, est encore un état avec seulement une contribution de l'élongation CP.

Pour les polyades avec $v_1 = 1$ et $v_1 = 2$, on observe les mêmes caractéristiques spectrales que pour $v_1 = 0$, si ce n'est que les nouvelles fonctions d'onde apparaissent pour des valeurs plus faibles de P .

Les paragraphes suivants ont pour but d'expliquer ces observations. Nous utiliserons, pour cela, le formalisme des orbites périodiques (couplé à l'étude de leurs bifurcations) et de la quantification semi-classique. Comme le mouvement d'élongation CH (mode 1) ne participe pas à la résonance de Fermi, il suffit d'étudier les orbites périodiques du sous-espace (p_2, q_2, p_3, q_3) de l'espace des phases total à six dimensions.

7.4 Points fixes et orbites périodiques

Le but de cette section est d'indiquer comment on obtient les caractéristiques des orbites périodiques du sous-espace (p_2, q_2, p_3, q_3) , qui nous permettront ensuite de comprendre l'évolution des différentes fonctions d'onde. Il s'agit ici des orbites périodiques fondamentales. Toutes les autres orbites peuvent être décrites comme des combinaisons linéaires de ces dernières.

Considérons, pour cela, l'Hamiltonien de Fermi comme un système à une dimension dépendant des coordonnées canoniquement conjuguées (J, ψ) et paramétrisé par les deux constantes du mouvement I et I_1 , ainsi que nous le décrivons dans le paragraphe (7.2). Les orbites périodiques, intéressantes pour cette étude, sont des points fixes dans l'espace (J, ψ) (nous verrons pourquoi par la suite). Ces derniers vérifient les deux équations :

$$\begin{cases} \frac{dJ}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \psi} = 0 \\ \frac{d\psi}{dt} = \frac{\partial H}{\partial J} = 0 \end{cases} \quad (7.11)$$

Si I et I_1 sont données, le système (7.11) est un système de deux équations à deux inconnues, J et ψ . La stabilité de chaque point fixe du plan (J, ψ) est, comme nous l'avons rappelé

dans le chapitre 2, liée aux valeurs propres de la matrice M :

$$M = \begin{pmatrix} 1 - \frac{\partial^2 H}{\partial J \partial \psi} \delta t & -\frac{\partial^2 H}{\partial \psi^2} \delta t \\ \frac{\partial^2 H}{\partial J^2} \delta t & 1 + \frac{\partial^2 H}{\partial J \partial \psi} \delta t \end{pmatrix} \quad (7.12)$$

où les dérivées sont calculées aux points fixes. δt est l'intervalle de temps entre les deux points considérés. La détermination des bifurcations s'obtient en résolvant l'équation :

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial J \partial \psi}\right)^2 - \frac{\partial^2 H}{\partial J^2} \frac{\partial^2 H}{\partial \psi^2} = 0 \quad (7.13)$$

Nous devons donc résoudre le système constitué de l'équation (7.13) et des deux équations du système (7.11) pour déterminer les bifurcations. Ces trois équations ont quatre inconnues I , J , I_1 et ψ (le rôle du paramètre ε du chapitre 2 est joué par les constantes du mouvement I et I_1). La résolution de ce système donne donc typiquement une relation entre I et I_1 . La bifurcation obtenue est une bifurcation tangente, c'est-à-dire qu'il s'agit d'une valeur de I et I_1 pour laquelle un point fixe elliptique et un point fixe hyperbolique sont créés simultanément.

Les points fixes du plan (J, ψ) sont aussi des orbites périodiques du système à deux dimensions paramétrisé par I_1 . Réécrivons, pour que cela devienne apparent, les expressions des différentes coordonnées :

$$\begin{cases} q_3 = \sqrt{J} \cos(2\theta + 2\psi) & p_3 = -\sqrt{J} \sin(2\theta + 2\psi) \\ q_2 = \sqrt{2(I - J)} \cos\theta & p_2 = -\sqrt{2(I - J)} \sin\theta \end{cases} \quad (7.14)$$

I , J et ψ restant constants aux points fixes, la trajectoire paramétrisée par les équations (7.14) revient donc bien sur elle-même chaque fois que θ augmente de 2π . Ce sont, par contre, des orbites périodiques particulières. Nous verrons dans la partie (7.5) qu'elles correspondent à basse énergie à des mouvements selon un mode normal donné. Remarquons, enfin, que les points fixes que nous avons déterminés ne sont généralement pas des orbites périodiques du système total à trois dimensions, car il n'existe a priori aucune relation de phase entre θ et φ_1 .

7.5 Orbites périodiques stables et états d'isomérisation

Cette partie s'intéresse aux orbites périodiques stables et aux bifurcations. Cette étude nous permettra de comprendre pourquoi les états d'isomérisation apparaissent aux bas des polyades et pourquoi leurs fonctions d'onde ont une telle forme.

Pour une bifurcation classique, c'est-à-dire un point fonction, dans ce cas, de I et I_1 où le nombre et/ou la stabilité des orbites périodiques change(nt) brusquement, on s'attend à ce qu'il y ait un changement de comportement des fonctions d'onde. De nombreux travaux ont, en effet, montré que les densités de probabilités de ces dernières sont localisées le long des orbites périodiques. Cette localisation est connue dans la littérature sous le nom de «scar» ou «cicatrice» [2,77]. On n'observe, pour HCP, qu'un seul type de bifurcation, les bifurcations tangentes. Rappelons, pour mémoire, qu'une bifurcation tangente correspond à la création ou à la destruction simultanée d'une orbite périodique stable et d'une orbite périodique instable (chapitre 2). D'un point de vue quantique, des familles de fonctions d'onde avec des lignes nodales orientées le long de la nouvelle orbite périodique stable doivent donc apparaître ou disparaître lors de ces bifurcations.

La recherche des bifurcations implique une relation entre l'action I et l'action I_1 (paragraphe (7.4)). Les bifurcations apparaissent donc comme des courbes qui divisent le plan (I_1, I) en régions distinctes, chaque région étant caractérisée par un nombre différent d'orbites périodiques. Les règles de quantification (système d'équations (7.8)) permettent de tracer ces courbes dans le plan (v_1, P) , rendant ainsi la comparaison avec les résultats quantiques plus facile. On suppose, tout de même, que v_1 et P peuvent prendre toutes les valeurs réelles. Un tel diagramme est tracé sur la figure (7.5). La courbe en trait plein correspond aux positions de la bifurcation SN , la seule qui a été trouvée pour ce système. Cette courbe divise le plan (I, I_1) en deux régions contenant, respectivement, deux et quatre orbites périodiques. La forme en U de la courbe en trait plein est liée à la condition de résonance de l'Hamiltonien de Fermi $2\omega_2 \approx \omega_3$. En effet, on peut remarquer que plus la condition de résonance est exacte plus le numéro de polyade pour lequel la bifurcation tangente a

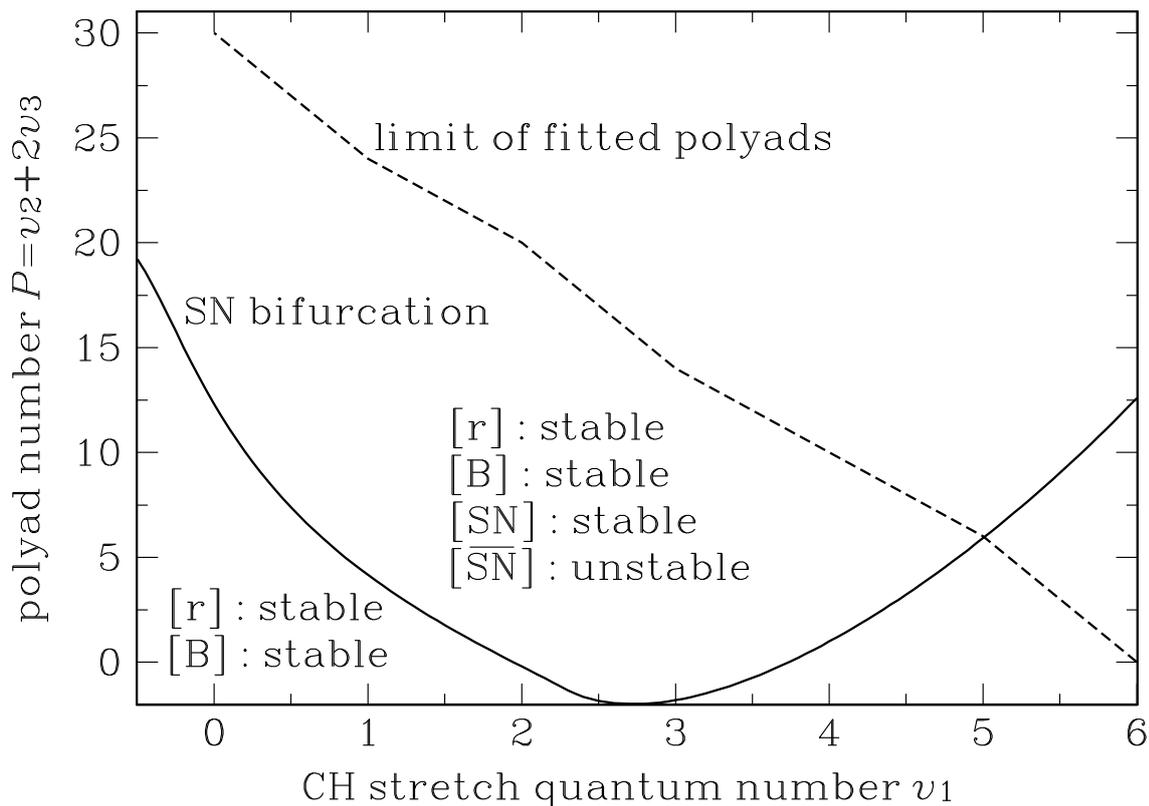


FIG. 7.5 – Diagramme de bifurcation des orbites périodiques de la molécule HCP.

Tracé dans le plan (ν_1, P) du diagramme de bifurcation des orbites périodiques de la molécule HCP. La courbe en trait plein indique les positions des bifurcations tangentes. Les orbites périodiques $[SN]$ et $[\overline{SN}]$ apparaissent à la bifurcation. Les deux orbites périodiques stables, $[r]$ et $[B]$, existent au-dessous et au-dessus de la bifurcation. La courbe en pointillés correspond à l'énergie maximum des polyades prises en compte par le modèle. La validité de cette étude est donc, a priori, limitée au domaine situé sous cette courbe.

lieu est petit. La différence d'énergie entre les niveaux $(v_1,0,1)$ et $(v_1,2,0)$ calculée pour un développement à la Dunham est égale à $-67.3, -38.0, -8.7, 20.6, 49.9, 79.2$ et 108.5 cm^{-1} pour des valeurs de v_1 de 0 à 6. La résonance exacte apparaît donc quelque part entre les valeurs $v_1 = 2$ et $v_1 = 3$, c'est-à-dire approximativement pour la valeur de v_1 pour laquelle la courbe atteint son minimum ($P = -2$).

La recherche de la bifurcation SN nous aide ensuite à placer des limites inférieures à l'énergie pour laquelle les états d'isomérisation peuvent apparaître. On trouve, ainsi, la bifurcation SN à $P = 12.30$ et $E = 7744 \text{ cm}^{-1}$ au-dessus du niveau fondamental lorsque $v_1 = 0$, à $P = 4.16$ et $E = 5850 \text{ cm}^{-1}$ lorsque $v_1 = 1$, à $P = -0.21$ et $E = 6176 \text{ cm}^{-1}$ lorsque $v_1 = 2$, à $P = -1.81$ et $E = 8159 \text{ cm}^{-1}$ lorsque $v_1 = 3$ et à $P = 0.98$ et $E = 12840 \text{ cm}^{-1}$ lorsque $v_1 = 4$ (pour des valeurs de v_1 supérieures à quatre, la bifurcation n'apparaît pas dans les polyades prises en compte, c'est pourquoi nous n'en parlerons pas par la suite). Les valeurs négatives de P pour $v_1 = 2$ et $v_1 = 3$ signifient que la bifurcation classique se produit à des énergies inférieures à celle du niveau fondamental ($P = 0$). Notons, cependant, que ces valeurs numériques pour P sont seulement des limites inférieures pour l'apparition des états d'isomérisation, puisque P ne peut prendre, en mécanique quantique, que des valeurs entières. De plus, un argument lié à l'énergie de point zéro (paragraphe (7.6)) implique que les états d'isomérisation peuvent très bien n'apparaître que pour des valeurs de P parfois assez grandes par rapport à la valeur de P à la bifurcation.

On peut obtenir plus d'informations sur les orbites périodiques en traçant leurs énergies en fonction du numéro de polyade P . La figure (7.6) montre un tel graphe pour $v_1 = 0$, $v_1 = 1$ et $v_1 = 2$ pour des valeurs de P allant de -2 ($I = 0$) à la valeur de la plus haute polyade prise en compte, c'est-à-dire $P = 30$ ($I = 32$). Pour une polyade $[v_1, P]$ donnée, les orbites périodiques et les niveaux d'énergie ont tous une énergie assez proche. Pour cette raison, les graphiques à gauche de la figure avec une échelle absolue sont assez difficiles à interpréter en détail. Les mêmes graphes ont donc été retracés à droite, mais avec une échelle en énergie relative à l'énergie de l'orbite périodique stable pour laquelle $I = J$, qui est notée $[r]$ sur les graphiques (nous expliquerons les notations utilisées dans le paragraphe

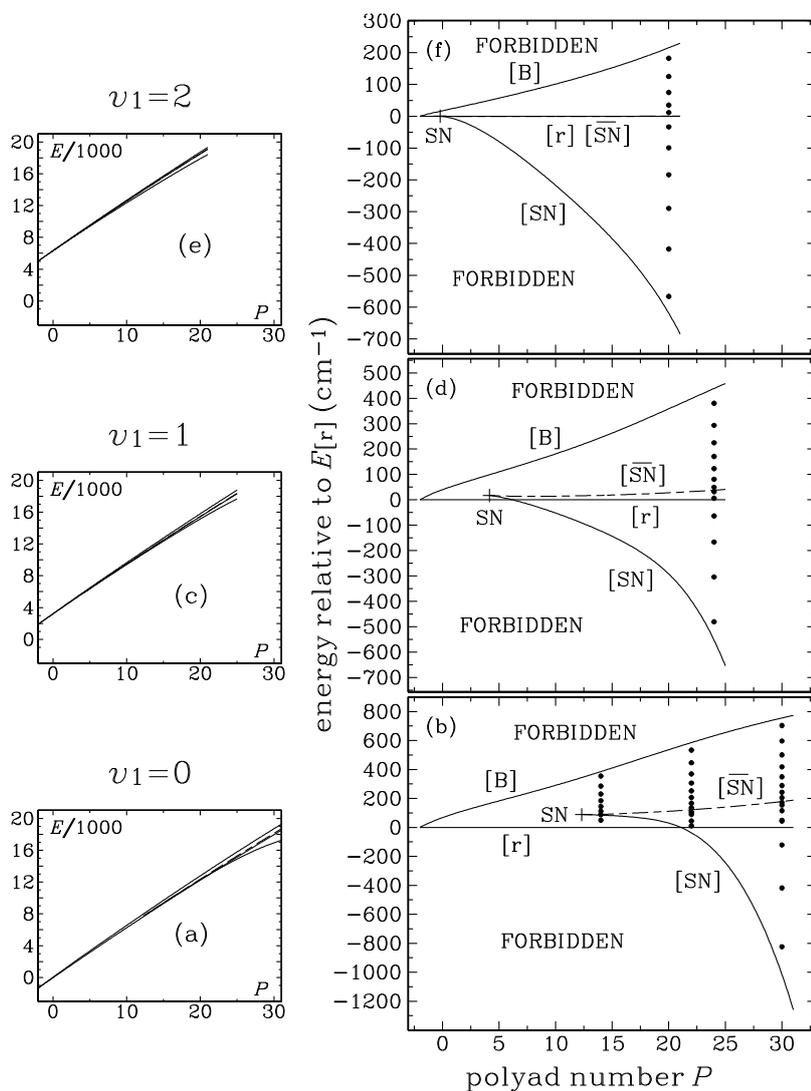


FIG. 7.6 – Tracé des énergies des orbites périodiques en fonction du numéro de polyade P .

Les figures de gauche correspondent au tracé des énergies (par rapport au niveau fondamental) des orbites périodiques de la molécule HCP en fonction du numéro de polyade P pour $v_1 = 0$ (figure du bas), $v_1 = 1$ (figure du milieu) et $v_1 = 2$ (figure du haut). Les figures de droite correspondent au même graphique mais, cette fois-ci, les énergies sont calculées par rapport à l'énergie de l'orbite périodique stable $[r]$. Les courbes en trait plein indiquent la position des orbites périodiques stables $[r]$, $[B]$ et $[SN]$. Les courbes en pointillés indiquent la position de l'orbite périodique instable $[SN]$. La croix SN correspond à la position de la bifurcation tangente où les orbites $[SN]$ et $[\overline{SN}]$ sont créées simultanément. La région classiquement permise est délimitée par les deux orbites stables les plus éloignées. Les énergies des niveaux appartenant à la polyade concernée appartiennent aussi à cette région. Les cinq colonnes de points représentent, respectivement de gauche à droite et de bas en haut, les niveaux d'énergie des polyades $[v_1, P] = [0, 14]$, $[0, 22]$, $[0, 30]$, $[1, 24]$ et $[2, 20]$.

(7.6)). Pour $v_1 = 0$ et pour des valeurs de P inférieures à 12.30, il existe une seule autre orbite périodique, une orbite stable notée $[B]$. Ces deux orbites $[r]$ et $[B]$ forment respectivement l'épine dorsale des niveaux les plus hauts et les plus bas de chaque polyade. Par «épine dorsale», nous entendons que les densités de probabilité des niveaux proches en énergie de ces orbites périodiques sont localisées le long de celles-ci («scar» [77]). Deux autres orbites périodiques, notées $[SN]$ et $[\overline{SN}]$, sont créées à la bifurcation tangente SN . $[SN]$ désigne l'orbite stable le long de laquelle se localisent les densités de probabilité des états d'isomérisation, alors que $[\overline{SN}]$ correspond à l'orbite instable. L'accord entre les orbites périodiques classiques et les lignes nodales quantiques peut être vérifié sur les figures (7.1) et (7.2), où les orbites périodiques $[r]$, $[B]$ et $[SN]$ ont été tracées avec les densités de probabilité pour les polyades $[v_1, P] = [0, 12]$ et $[v_1, P] = [0, 22]$.

Remarquons un autre point important. La région classiquement permise est délimitée par les deux orbites périodiques extrêmes pour une valeur de v_1 et de P donnée. Comme, pour $v_1 = 0$, l'énergie de $[r]$ est inférieure à celle de $[SN]$ pour $P \leq 21.1$ mais lui est supérieure pour $P \geq 21.1$, on en déduit que la région classiquement permise est comprise entre $[r]$ et $[B]$ pour des valeurs de P allant de -2 à 21.1 et entre $[SN]$ et $[B]$ pour des valeurs de P plus grandes que 21.1. De même, les énergies des états quantiques sont aussi comprises entre les énergies de ces deux orbites périodiques extrêmes. Les états appartenant aux polyades $[v_1, P] = [0, 14]$, $[0, 22]$, $[0, 30]$, $[1, 24]$ et $[2, 20]$ sont, par exemple, représentés sur la figure (7.6) par des colonnes de points noirs. Notons, ensuite, que la bifurcation tangente se situe toujours près du bas (en énergie) de la région classiquement permise (c'est-à-dire près des niveaux de plus basse énergie). L'orbite $[SN]$ devient, de plus, rapidement la limite inférieure de la région classiquement permise. Tout ceci explique donc pourquoi les perturbations dans le spectre et les états d'isomérisation apparaissent d'abord au bas des polyades et non au sommet.

Le rapport $\frac{J}{P+2}$ pour les orbites périodiques en fonction de P est tracé sur la figure (7.7) pour les mêmes polyades que la figure (7.6). Notons qu'un rapport $\frac{J}{P+2} = \frac{2I_3}{I_2 + 2I_3}$ proche de 0 signifie que $I_3 \simeq 0$, et par conséquent que l'orbite périodique est un mouvement

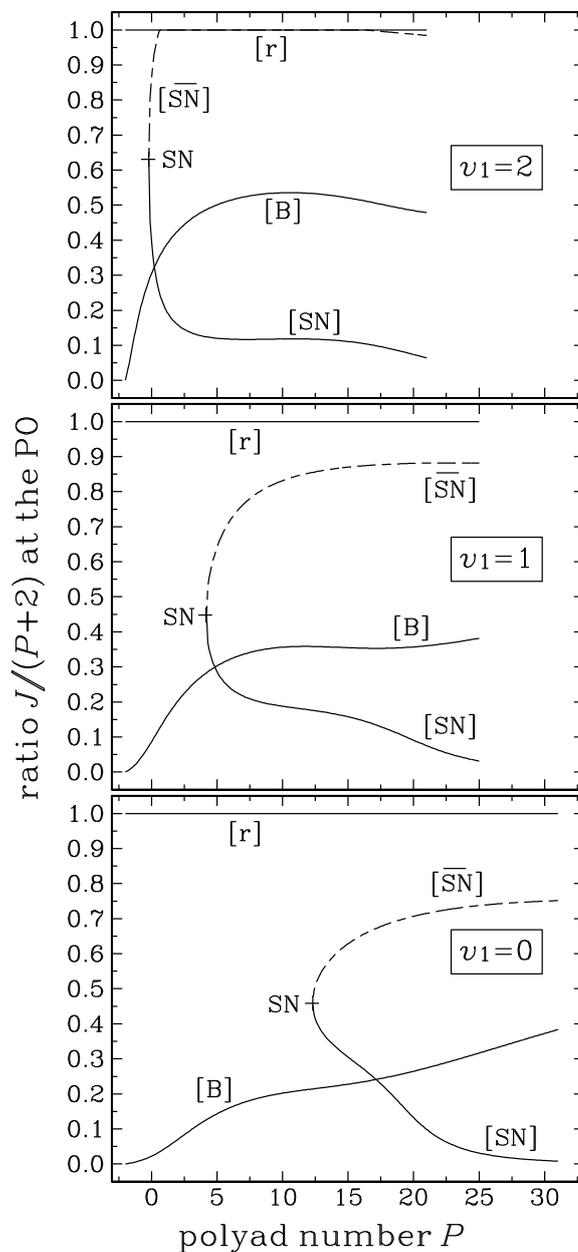


FIG. 7.7 – Caractéristique des orbites périodiques.

Tracé du rapport $\frac{J}{P+2}$ pour les orbites périodiques de la molécule HCP en fonction de P pour $v_1 = 0$ (figure du bas), $v_1 = 1$ (figure du milieu) et $v_1 = 2$ (figure du haut). $\frac{J}{P+2}$ est égal à 0 pour un mouvement de pliage pure et à 1 pour un mouvement le long de la coordonnée CP. Les courbes en trait plein correspondent au rapport $\frac{J}{P+2}$ pour les orbites périodiques stables, la courbe en pointillés correspond à ce même rapport pour l'orbite périodique instable $[\overline{SN}]$. La croix SN indique la position de la bifurcation tangente où les orbites $[SN]$ et $[\overline{SN}]$ sont créés simultanément.

de pliage pur (le long de la coordonnée q_2), alors qu'un rapport proche de 1 signifie que $I_2 \simeq 0$ et que le mouvement reste voisin de l'axe correspondant à l'élongation CP. La figure (7.7) montre donc que les deux orbites périodiques $[r]$ et $[B]$ ont, respectivement, des rapports de 0 et 1 pour la plus petite valeur de P ($P = -2$) car, à basse énergie, orbites périodiques et modes normaux sont confondus. Par conséquent, dans cette limite, elles correspondent à un mouvement de pliage pur et à un mouvement d'élongation pur. On les a donc notées $[B]$ (B pour bending) et $[r]$ (r est la coordonnée de Jacobi correspondant à la longueur CP). On peut aussi voir sur la figure (7.7) que l'orbite $[r]$ reste une trajectoire avec un caractère CP pur pour toutes les polyades prises en compte par le modèle, alors que l'orbite $[B]$ acquiert une contribution de l'élongation CP lorsque P augmente, avec, par exemple, un rapport $\frac{J}{P+2}$ proche de 0.4 pour les plus hautes polyades étudiées. Rappelons que cet accroissement de la contribution de l'élongation CP à l'orbite périodique $[B]$ est responsable du fait que les états de pliage «normaux» s'échappent du chemin d'isomérisation. D'un autre côté, les orbites stable $[SN]$ et instable $[\overline{SN}]$ sont créées avec un caractère mixte. A la bifurcation, $\frac{J}{P+2}$ est égal à 0.46, 0.45 et 0.63 pour, respectivement, $v_1 = 0, 1$ et 2. Lorsque P augmente, la contribution de l'élongation CP pour l'orbite $[SN]$ diminue rapidement alors, qu'à l'inverse, la contribution de la coordonnée de pliage diminue pour $[\overline{SN}]$. L'orbite $[SN]$ suit ensuite le chemin d'énergie minimum jusqu'à des énergies proches de celle de l'isomérisation.

7.6 Trajectoires quantifiées

Les trajectoires quantifiées sont étudiées dans cette partie pour comprendre l'alternance entre les états d'isomérisation et les états normaux aux bas des polyades (voir par exemple les figures (7.2) et (7.4)). Les figures (7.8) et (7.9) montrent le tracé de la troisième intégrale d'action j en fonction de l'énergie pour les polyades $[v_1, P] = [0, 12]$ et $[v_1, P] = [0, 22]$, la première polyade étant localisée sous la bifurcation et la seconde au-dessus. Notons, tout d'abord, que ces tracés comprennent une branche en dessous de la bifurcation et trois branches au dessus. Chaque branche a pour point de départ et pour point d'arrivée une orbite périodique, soit stable soit instable. Les trajectoires quantifiées

7.6. TRAJECTOIRES QUANTIFIÉES

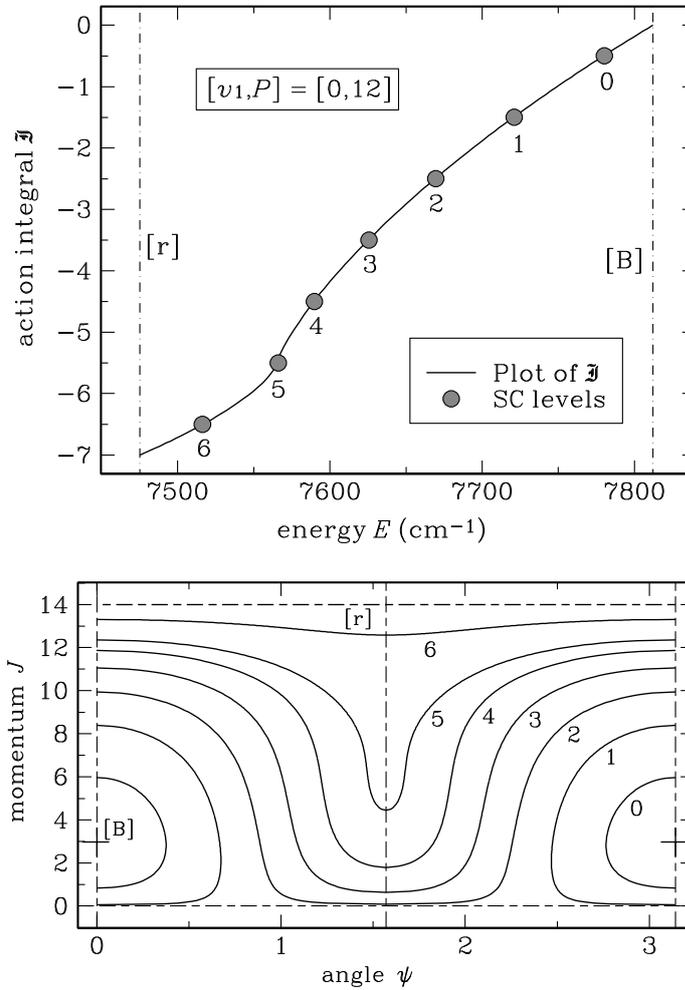


FIG. 7.8 – Trajectoires quantifiées pour la polyade $[v_1, P] = [0, 12]$.

La figure du haut correspond au tracé de la troisième intégrale d'action j en fonction de l'énergie E par rapport à l'énergie du niveau fondamental. Les trajectoires quantifiées associées aux niveaux quantiques (valeurs demi-entières de j) sont représentées par des points noirs. La position i de chaque niveau à l'intérieur de la polyade est indiquée près de chaque point ($i = 0$ pour le plus haut niveau de la polyade, $i = \frac{P}{2}$ pour le plus bas). Les énergies des orbites périodiques sont indiquées par des droites verticales en traits pointillés. La figure du bas montre les trajectoires quantifiées dans le plan (J, ψ) . La position i de chaque niveau à l'intérieur de la polyade est indiquée près de chaque trajectoire quantifiée. L'orbite périodique stable [r] est une droite horizontale d'équation $J = P + 2$. Les autres orbites périodiques apparaissent comme des points sur ce graphique.

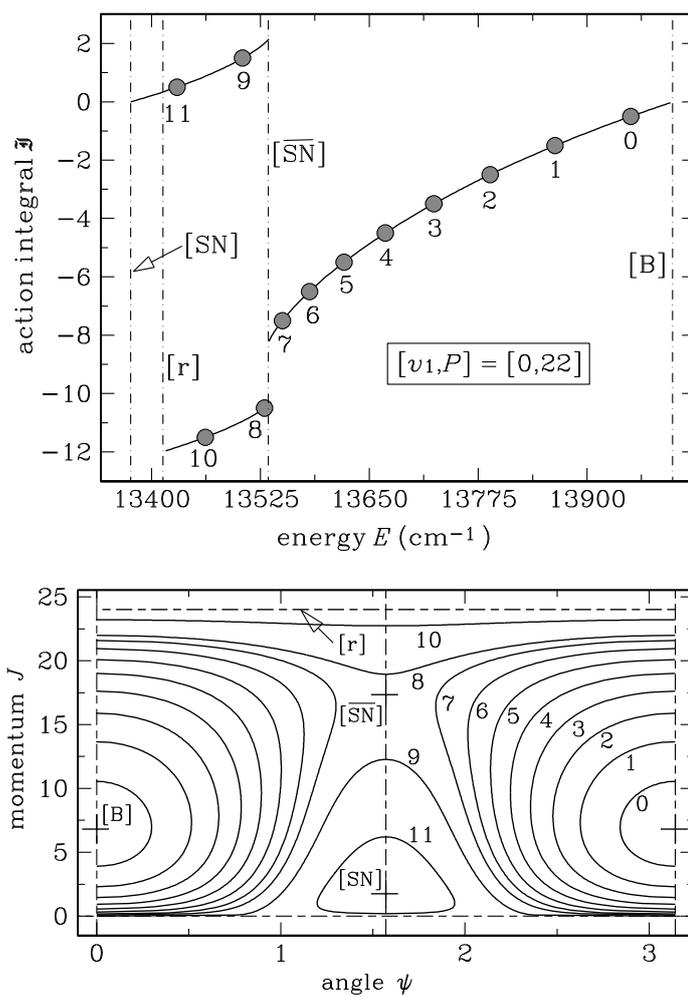


FIG. 7.9 – Trajectoires quantifiées pour la polyade $[v_1, P] = [0, 22]$.

Il s'agit des mêmes trajectoires que celles de la figure (7.8) mais pour la polyade $[0, 22]$.

7.6. TRAJECTOIRES QUANTIFIÉES

associées aux états quantiques correspondent à des valeurs demi-entières de j et sont représentées par des points sur les différents graphes. L'accord entre les énergies des états quantiques et les énergies des trajectoires quantifiées est excellent, puisque la plus grande erreur est, pour la polyade $[v_1, P] = [0, 22]$, inférieure à 1.3 cm^{-1} . Les trajectoires quantifiées sont aussi tracées dans le plan (J, ψ) au bas des figures (7.8) et (7.9). Ces tracés sont symétriques par rapport aux axes d'équation $\psi = 0$ et $\psi = \frac{\pi}{2}$ et périodiques avec une période égale à π . Dans le plan (J, ψ) , les orbites périodiques $[B]$, $[SN]$ et $[\overline{SN}]$ apparaissent seulement comme des points, alors que l'orbite $[r]$ apparaît comme une droite horizontale d'équation $J = I = P + 2$ (à cause de la périodicité, $[B]$ apparaît comme un point sur les deux axes d'équation $\psi = 0$ et $\psi = \pi$). Lorsque P augmente et tend par valeur inférieure vers la valeur de P à la bifurcation, un point particulier de la courbe apparaît. Ce point a une tangente dont le coefficient directeur devient de plus en plus grand. Ce point est localisé près du point $i = 5$ sur la figure (7.8). A la bifurcation, la tangente devient exactement verticale et la courbe d'équation $j = j(E)$ se divise en deux au voisinage de ce point. Ce sont les deux branches avec des valeurs négatives de j sur le graphe de la figure (7.8). La distance entre les deux courbes tend vers 0 lorsque l'on se rapproche de la bifurcation mais augmente assez rapidement lorsque P devient plus grand que sa valeur à la bifurcation. Il faut cependant noter que cette séparation en deux branches n'est pas due à l'apparition d'un nouveau type de mouvement. En effet, les figures (7.8) et (7.9) montrent que les trajectoires quantifiées pour $P = 12$ avec $i = 0$ et $i = 1$ sont topologiquement équivalentes aux trajectoires pour $P = 22$ avec $i=0,1,2\dots$ et 7. De la même manière, les trajectoires quantifiées pour $P = 12$ avec i variant de 2 à 6 sont équivalentes aux trajectoires pour $P = 22$ lorsque i varie de 8 à 10. Par contre, il apparaît, au dessus de la bifurcation, une troisième branche entre les énergies des deux orbites périodiques $[SN]$ et $[\overline{SN}]$. A la bifurcation, ces deux orbites périodiques sont dégénérées en énergie mais elles se séparent de plus en plus lorsque P augmente, et $[SN]$ correspond rapidement à la limite inférieure de la région classiquement accessible. De même, $[SN]$ et $[\overline{SN}]$ sont créées au même point sur l'axe d'équation $\psi = \frac{\pi}{2}$ à la bifurcation mais se séparent ensuite de plus en plus lorsque P augmente. Comme on peut le vérifier au bas de la figure (7.9), la trajectoire quantifiée localisée sur cette branche avec des

valeurs positives de j représente un nouveau type de mouvement, puisqu'elle tourne autour de l'orbite périodique $[SN]$ (comme pour $i = 11$) ou passe une grande partie du temps près de l'axe d'équation $J = 0$ (comme pour $i = 9$). Ces nouvelles trajectoires quantifiées avec un fort caractère de pliage sont celles qui sont associées aux états d'isomérisation quantique.

Nous pouvons à présent discuter deux autres observations que nous avons faites précédemment. Il s'agit de l'apparition du premier état d'isomérisation pour des valeurs de P et E sensiblement plus grandes que les valeurs à la bifurcation et de l'alternance entre les états normaux et les états d'isomérisation aux bas des polyades. Notons, tout d'abord, que la règle de quantification EBK s'applique à chacune des branches observées sur le graphique $j = j(E)$. La branche correspondant au nouveau type de mouvement de pliage est créée comme un point en $j = 0$ à la bifurcation, la valeur maximale de j augmentant avec P . Les états d'isomérisation apparaissent pour la première valeur de P pour laquelle cette branche atteint la valeur $j = \frac{1}{2}$. C'est la raison pour laquelle, pour $v_1 = 0$, le premier état d'isomérisation est observé dans la polyade $P = 16$ alors qu'on aurait pu l'attendre dans la polyade $P = 14$ (rappelons que $P = 12.30$ à la bifurcation).

De plus, deux branches coexistent sur le graphique $j = j(E)$ dans le domaine d'énergie compris entre l'énergie de $[r]$ ou $[SN]$ et celle de $[\overline{SN}]$. Ainsi, pour chaque énergie appartenant à cette intervalle il existe deux trajectoires, l'une avec un comportement de pliage prédominant et l'autre avec un caractère CP majoritaire (avec une densité le long de l'axe de l'élongation CP). Si cet intervalle est suffisamment grand, il existe au moins une trajectoire quantifiée sur chaque branche et donc une alternance inévitable entre les états normaux et les états d'isomérisation, l'ordre dépendant de la branche coupant une droite horizontale avec une valeur constante et demi-entière de j .

Enfin, si l'on revient sur la figure (7.6), on s'aperçoit que, pour $v_1 = 2$, les orbites périodiques $[r]$ et $[\overline{SN}]$ restent pratiquement dégénérées (d'un point de vue énergétique) pour toutes les valeurs possibles de P . C'est pourquoi on n'observe aucune alternance dans le spectre quantique pour $v_1 = 2$: la région où les deux branches coexistent est simplement beaucoup trop étroite.

7.7 Orbites instables et niveaux voisins

Nous avons précédemment interprété la forme des fonctions d'onde à partir des orbites périodiques stables de l'Hamiltonien classique; nous allons dans cette partie analyser la différence d'énergie entre deux niveaux consécutifs à l'intérieur d'une même polyade en liaison avec les orbites périodiques instables de l'Hamiltonien classique.

Rappelons, tout d'abord, différents points concernant la structure de l'espace des phases. La fréquence classique ω^* associée à la troisième intégrale d'action j tend, de façon logarithmique, vers 0 lorsque l'on se rapproche de l'orbite périodique $[\overline{SN}]$ [78]. Semi-classiquement, comme la différence d'énergie entre deux niveaux consécutifs d'une même polyade est proportionnelle à ω^* , cette différence diminue lorsque ces niveaux se rapprochent de l'orbite périodique instable. Par conséquent, si une seule branche existe sur le graphe $j = j(E)$ de chaque côté de $[\overline{SN}]$ alors la présence de cette orbite périodique instable implique l'existence d'un minimum pour la différence d'énergie entre deux niveaux consécutifs. Pour la molécule HCP, la situation est un peu plus complexe, puisque deux branches coexistent pour des énergies inférieures à celle de $[\overline{SN}]$. Les deux graphiques du bas de la figure (7.10) représentent l'espacement de deux niveaux consécutifs de la polyade $P = 22$ lorsque l'on ne considère qu'une seule des deux branches. Sur le graphique du bas, la polyade est donc traitée comme si elle contenait le niveau $i = 10$ et tous les niveaux de $i = 8$ à $i = 0$, les niveaux $i = 9$ et $i = 11$ étant exclus. On voit alors apparaître clairement un minimum pour une énergie de l'ordre de l'énergie de $[\overline{SN}]$. De même, on vérifie sur le graphique placé juste au dessus que ce minimum apparaît aussi si l'on considère la branche du haut (les niveaux $i = 8$ et $i = 10$ sont exclus). Si l'on veut traiter le spectre en entier, on doit, par contre, tenir compte de ces deux branches. Ces deux branches étant parallèles (ω^* est le même pour ces deux branches), il en résulte un zig-zag dans le tracé des différences d'énergie de deux niveaux voisins, comme on peut le vérifier sur les graphiques du haut de la figure (7.10). Remarquons, de plus, que ce zig-zag n'apparaît que pour des domaines d'énergie où les deux branchent coexistent.

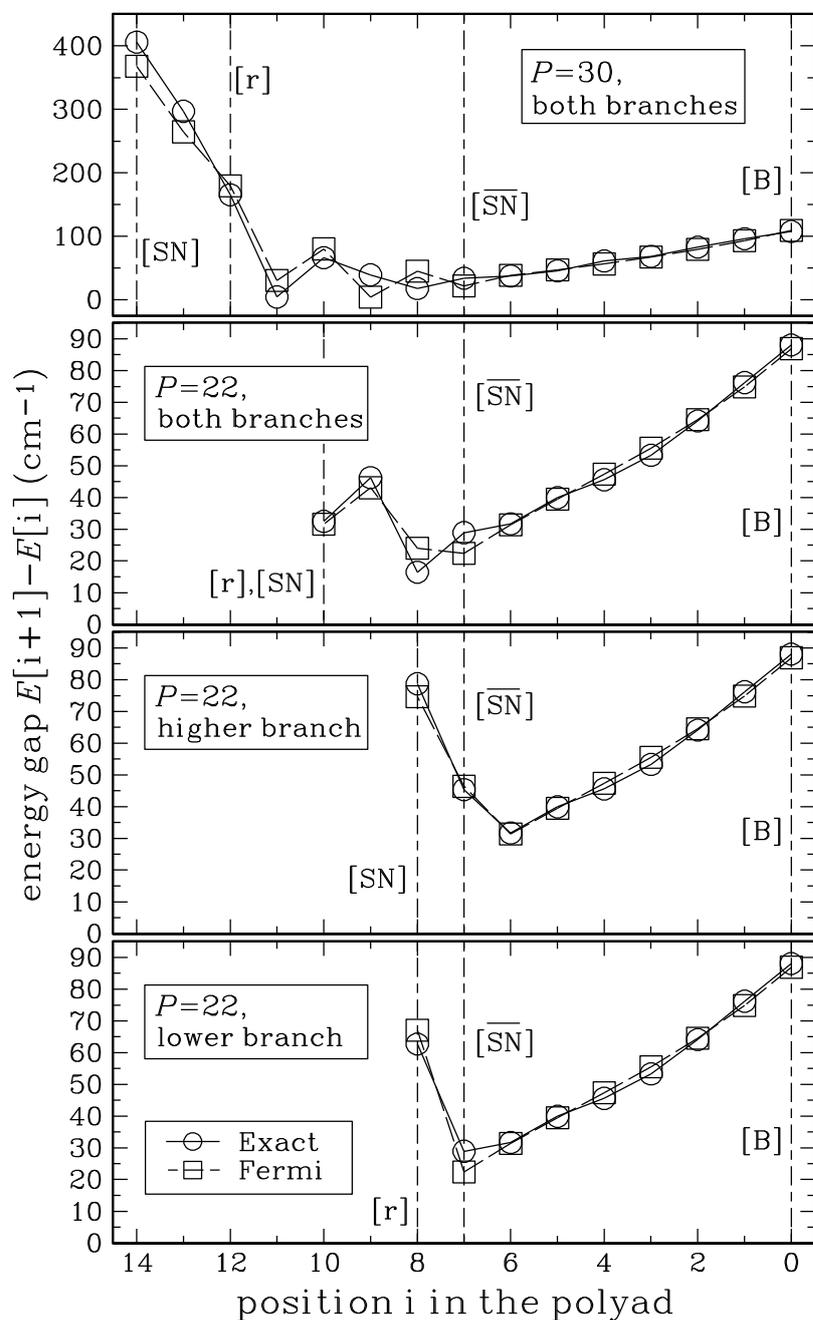


FIG. 7.10 – Différence d'énergie pour deux niveaux consécutifs.

Tracé des différences d'énergie entre deux niveaux consécutifs repérés par les nombres i et $i + 1$ en fonction de i pour les polyades $[v_1, P] = [0, 22]$ et $[v_1, P] = [0, 30]$. Les niveaux de la surface *ab initio* sont repérés par des cercles alors que les niveaux de l'Hamiltonien effectif sont repérés par des carrés. Les droites verticales en traits pointillés indiquent les positions des orbites périodiques classiques.

Chapitre 8

Dynamique vibrationnelle de la molécule HOCl

8.1 Introduction

Le but de ce chapitre est d'étudier, directement à partir de la surface *ab initio*, la dynamique classique et la dynamique quantique de la molécule HOCl. Nous ne passerons pas, comme nous l'avons fait dans les deux chapitres précédents, par l'intermédiaire d'un Hamiltonien effectif. Cette étude directe permettra de montrer, à la fois, les avantages et les limitations de l'utilisation de tels Hamiltoniens. Elle permettra en outre d'étudier, sur un exemple précis, le lien entre les dynamiques classique et quantique et les problèmes de chaos quantique qui ont été évoqués en introduction.

La molécule HOCl est une molécule qui a récemment fait l'objet de beaucoup d'études d'un point de vue expérimental aussi bien que théorique [79–81]. Signalons, par exemple, que les fonctions d'onde de tous les états liés ont été calculées et attribuées jusqu'au seuil de dissociation $\text{HOCl} \rightarrow \text{HO} + \text{Cl}$. Des études classique [82] et semi-classique [70], utilisant, pour cette dernière, un Hamiltonien effectif ajusté sur les niveaux quantiques, ont montré que la caractéristique essentielle du spectre est une résonance 2:1 entre le mode de pliage ($\omega_2 \simeq 1245 \text{ cm}^{-1}$) et l'élongation OCl ($\omega_3 \simeq 740 \text{ cm}^{-1}$). Cette résonance, comme pour la molécule HCP (chapitre 7), est responsable d'une bifurcation tangente à une énergie de l'ordre de 13000 cm^{-1} au dessus du niveau fondamental pour des états sans excitation dans

le mode d'élongation OH. Les nouvelles orbites périodiques, qui apparaissent lors de cette bifurcation, suivent le chemin menant à la dissociation lorsque l'énergie augmente. Une autre famille d'orbites périodiques, qui suivaient quant à elle ce chemin de dissociation à basse énergie, se courbe petit à petit lorsque l'énergie augmente et évite, ainsi, la dissociation. Les nouvelles fonctions d'onde, qui apparaissent à la bifurcation et dont le squelette est constitué par la nouvelle orbite périodique, sont appelées les états de dissociation. C'est l'équivalent, pour HOCl, des états d'isomérisation de la molécule HCP.

L'étude présentée dans ce chapitre est basée sur une particularité très intéressante de la molécule HOCl. En effet, pour celle-ci, l'élongation OH reste largement découplée des deux autres degrés de liberté jusqu'au seuil de dissociation. On peut ainsi réduire son étude à l'étude d'un système à deux dimensions en fixant la longueur OH à sa valeur d'équilibre dans le fragment OH isolé. Cette réduction de la dimension de l'espace des phases à étudier est particulièrement importante, d'un point de vue classique, car elle autorise le tracé des sections de Poincaré (il existe des sections de Poincaré globales à deux dimensions) et facilite la recherche des orbites périodiques.

L'étude de la dynamique sera divisée en deux grandes parties. La première partie sera consacrée aux orbites périodiques et aux bifurcations. Nous verrons que le fait de se limiter à deux degrés de liberté permettra d'avoir une compréhension plus fine de la dynamique. La seconde partie reviendra sur le lien, pour cette molécule, entre la dynamique classique et quantique.

Nous utilisons pour décrire cette molécule la surface de Peterson, Skokov et Bowman [80]. Les coordonnées utilisées sont les coordonnées de Jacobi, c'est-à-dire, dans ce cas, la longueur OH notée r , la distance R entre l'atome de chlore et le centre de masse G de la liaison OH et l'angle \widehat{OGCl} noté γ . Les deux surfaces, à deux et à trois dimensions, sont très similaires et donnent des résultats classiquement et quantiquement équivalents [80,83]. La surface à deux dimensions est tracée sur la figure (8.1). Elle est symétrique par rapport aux axes d'équation $\gamma = 0$ et $\gamma = \pi$. La dissociation intervient pour une énergie égale à 20296.3 cm^{-1} au dessus du minimum de la surface. Sur la figure (8.1), trois points selles,

dus à des intersections coniques avec une surface électronique excitée et dont les énergies sont inférieures à celle du seuil de dissociation, sont indiqués par des points noirs. Signalons enfin, pour être complet, que HOCl a un isomère, HClO, dont l'énergie est inférieure à celle de la dissociation. La barrière d'énergie potentielle séparant ces deux isomères est, cependant, trop haute (au dessus du seuil de dissociation) et trop large pour que HClO joue un rôle dans la dissociation de HOCl.

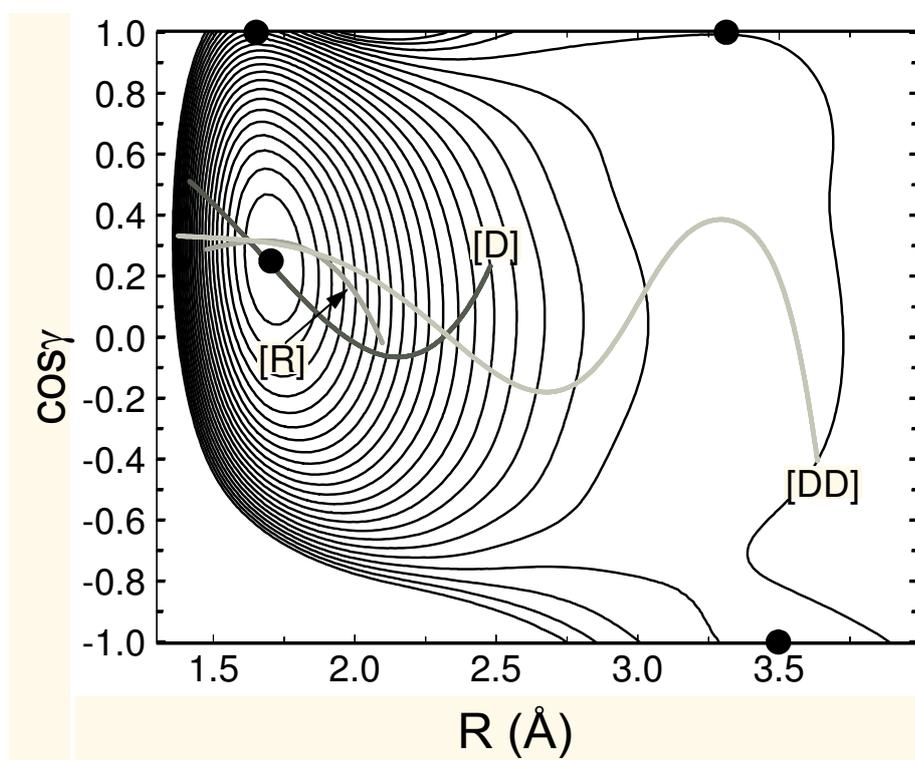


FIG. 8.1 – Surface à deux dimensions de la molécule HOCl.

Surface d'énergie potentielle à deux dimensions de la molécule HOCl. L'élongation OH (coordonnée r) est fixée à sa valeur à la dissociation, $r=0.9702 \text{ \AA}$. L'axe horizontal correspond à la coordonnée R en angstroms et l'axe vertical au cosinus de l'angle γ . La figure est symétrique par rapport aux axes $\gamma = 0$ et $\gamma = \pi$. Les équipotentielles ont des énergies allant de 1000 à 20000 cm^{-1} , par pas de 1000 cm^{-1} , par rapport au minimum de la surface. Les points noirs indiquent les positions du minimum et des trois points selles. Les orbites périodiques [R], [D] et [DD] sont aussi tracées sur ce graphique. Elles ont, respectivement, une énergie égale à 6500 , 14000 et 19000 cm^{-1} par rapport au niveau fondamental. Elles correspondent à trois familles d'orbites périodiques, qui forment les ossatures successives des états de dissociation.

8.2 Orbites périodiques et bifurcations

Dans cette partie, comme pour la molécule HCP, nous nous intéressons aux orbites périodiques fondamentales. Dans le cas général, la recherche des orbites périodiques n'est pas une tâche aisée. Plusieurs méthodes numériques sont utilisables pour résoudre ce problème [84–86]. La méthode que nous avons utilisée consiste à partir d'un choix de conditions initiales sur les moments et les coordonnées d'espace, à intégrer les équations de Hamilton pendant un certain temps (correspondant à la période de l'orbite périodique) et à comparer les coordonnées finales aux coordonnées initiales. Si la différence entre ces deux jeux de coordonnées est trop grande, les conditions initiales et le temps d'intégration sont modifiés.

Le tracé du diagramme de bifurcation pour un Hamiltonien effectif est particulièrement simple (paragraphe (7.5)), car le paramètre, qui varie lors de l'étude de la bifurcation (paramètre ε du chapitre 2), est directement défini dans l'expression de cet Hamiltonien. Il s'agissait, par exemple pour la molécule HCP, du numéro de polyade P . Pour les problèmes à trois degrés de liberté, on ne peut guère utiliser d'autre paramètre que l'énergie [82], ce qui ne facilite pas la correspondance classique-quantique. Il serait préférable, comme pour l'Hamiltonien effectif à une résonance, d'utiliser le numéro de polyade. Malheureusement, cette grandeur ne peut être définie rigoureusement pour une surface *ab initio* à trois degrés de liberté. On peut, par contre, et c'est là l'un des avantages d'avoir gelé un degré de liberté, définir ce paramètre pour la surface à deux degrés de liberté que nous utilisons dans ce chapitre. P peut ainsi être défini, à une constante multiplicative près, comme l'intégrale d'action le long des orbites périodiques [26, 75]:

$$P = \frac{1}{2^N} \frac{1}{2\pi\hbar} \oint_{O.P.} p_R dR + p_\gamma d\gamma - \frac{3}{2} \quad (8.1)$$

La constante N dépend de l'orbite périodique considérée. N est, respectivement, égale à -1 et 0 pour des orbites qui sont parallèles (au moins à basse énergie) à l'axe de la coordonnée de pliage γ et à l'axe de la coordonnée d'élongation R . N est augmentée de 1 chaque fois que l'orbite rencontre une bifurcation par doublement de période car, à ce moment-là, la période de l'orbite périodique stable est doublée (chapitre 2). Plus précisément, N est égale à -1 pour les orbites appelées $[B]$ et $[B^*]$ par la suite, à 0 pour les orbites $[R]$, $[2B]$, $[D]$,

$[D^*]$ et $[DD]$ et à 1 pour les orbites $[2R]$, $[4B]$ et $[2D]$. Le terme $\frac{3}{2}$ correspond à la somme des indices de Maslov [75]. Comme pour HCP, ce terme est soustrait à l'intégrale d'action afin que le résultat corresponde au numéro de polyade $P = 2v_2 + v_3$, où v_2 et v_3 sont égaux aux nombres de quanta dans les deux modes impliqués dans la résonance de Fermi.

En utilisant l'équation (8.1), nous pouvons à présent tracer l'énergie des orbites périodiques en fonction de leur numéro de polyade P . Comme pour la molécule HCP (paragraphe (7.5)), les énergies de toutes les orbites périodiques sont pratiquement dégénérées à cause de la résonance de Fermi. Une solution, pour s'affranchir de ce problème, est de tracer les énergies des orbites périodiques relativement à une référence. Nous avons choisi, comme référence, la fonction de P suivante :

$$E_{av}(P) = 114.59 + 728.038P - 5.61245P^2 - 0.0324305P^3 + 0.00255035P^4 - 0.0000447972P^5 \quad (8.2)$$

Cette énergie est exprimée en cm^{-1} par rapport au niveau fondamental. Cette fonction est tracée dans une petite figure en haut et à gauche de la figure (8.2). Les énergies des orbites périodiques, relativement à E_{av} , sont aussi tracées sur cette figure en fonction de P . Les courbes en trait plein correspondent à des orbites périodiques stables, alors que les courbes en pointillés correspondent à des orbites périodiques instables. Les gros points noirs (distingués par les lettres (a) à (f)) indiquent la position des différentes bifurcations. Notons aussi, comme nous l'avons déjà mentionné pour la molécule HCP, que, pour une valeur donnée de P , la région classiquement accessible et les différents états quantiques sont toujours contenus entre les deux orbites périodiques stables extrêmes. La colonne de petits points noirs correspond, par exemple, aux 16 niveaux de la polyade $P = 30$.

Revenons à présent en détail sur les bifurcations. Nous utiliserons, pour cela, le tracé des densités de probabilité dans le plan $(R, \cos(\gamma))$ des niveaux de la polyade $P = 30$ (figure (8.3)).

L'orbite périodique, qui coïncide à basse énergie avec le mode normal correspondant à l'élongation OCl, est appelée $[R]$. Il s'agit, pour toutes les polyades étudiées, de l'orbite

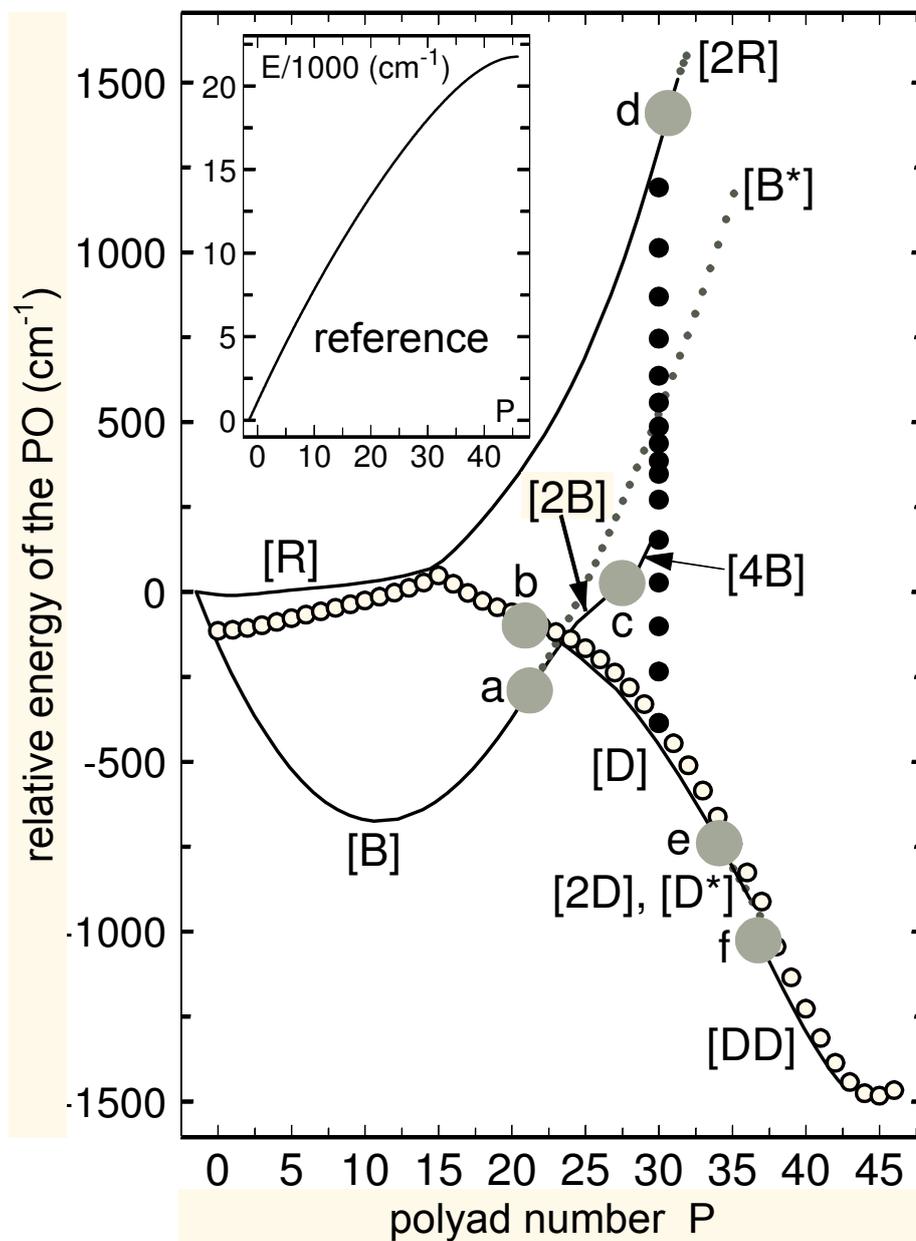


FIG. 8.2 – Energie des orbites périodiques fondamentales de la molécule HOCl.

La petite figure en haut à gauche correspond au tracé de l'énergie de référence E_{av} de l'équation (8.2) en fonction de P . Le reste de la figure correspond au tracé de l'énergie des orbites périodiques relativement à E_{av} en fonction de P . Les orbites périodiques stables et instables sont tracées, respectivement, en traits pleins et en pointillés. Les gros points (distingués par les lettres (a) à (f)) indiquent la position des différentes bifurcations. Les petits points noirs correspondent aux 16 niveaux de la polyade $P=30$. Les petits cercles correspondent aux 47 états de dissociation pour des valeurs de P allant de 0 à 46.

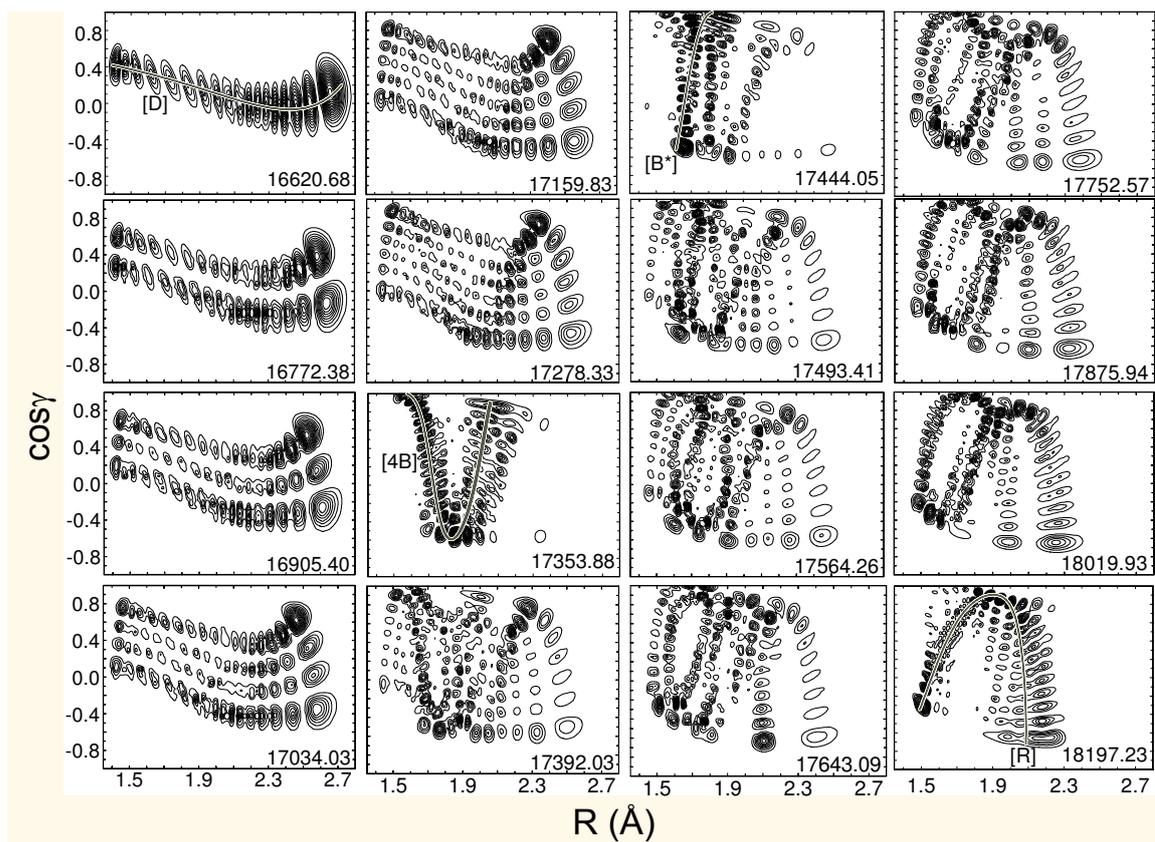


FIG. 8.3 – Densités de probabilité dans le plan $(R, \cos(\gamma))$ pour les 16 niveaux de la polyade $P = 30$ de HOCl (Hamiltonien *ab initio*).

Densités de probabilité dans le plan $(R, \cos(\gamma))$ pour les 16 niveaux de la polyade $P = 30$ obtenues d'après des calculs à deux dimensions. L'élongation OH (coordonnée r) est fixée à sa valeur à la dissociation, $r=0.9702$ Å. L'énergie par rapport au niveau fondamental est indiquée pour chaque fonction d'onde. Plusieurs orbites périodiques stables ([D], [4B], [R]) et instable ([B*]) ont été tracées sur le même diagramme pour illustrer le phénomène des «scars».

8.2. ORBITES PÉRIODIQUES ET BIFURCATIONS

périodique avec l'énergie la plus grande. Comme on peut le vérifier sur la figure (8.3), cette orbite forme effectivement le squelette du niveau de plus haute énergie de la polyade $P = 30$. Cette orbite périodique suit le chemin de dissociation jusqu'à une valeur de P de l'ordre de 15 (cette valeur correspond à une énergie de l'ordre de 10000 cm^{-1} au dessus du niveau fondamental). Pour des valeurs plus grandes de P , $[R]$ acquiert une forme en U, évitant, ainsi, le chemin de dissociation. Cette évolution est nettement visible lorsque l'on compare les figures (8.1) et (8.3), où cette orbite périodique est tracée pour des énergies respectives de 6500 et 18200 cm^{-1} . Le gros point (d) de la figure (8.2) correspond à une bifurcation par doublement de fréquence de l'orbite $[R]$. Ce point a pour coordonnées $P = 30.6$ et $E = 18600 \text{ cm}^{-1}$. L'orbite périodique $[2R]$, qui apparaît lors de cette bifurcation, correspond, essentiellement, à l'orbite $[R]$ parcourue deux fois. Après la bifurcation, l'orbite périodique $[R]$ devient instable. Elle n'a pas été indiquée sur le graphique (8.2).

L'orbite périodique qui coïncide, à basse énergie, avec le mode normal de pliage, est appelée $[B]$. Le gros point (a) correspond à une bifurcation par doublement de fréquence de cette orbite. Ce point a pour coordonnées $P = 21$ et $E = 12500 \text{ cm}^{-1}$. L'orbite périodique $[B]$ est instable après la bifurcation; elle est notée $[B^*]$ pour souligner ce fait. Cependant, pour des énergies inférieures à 18000 cm^{-1} , cette orbite est seulement très peu instable. Ceci peut être vérifié sur la figure (8.3), qui montre que cette orbite périodique sert de squelette à la fonction d'onde du neuvième état, en partant du bas, de la polyade $P = 30$, état qui a une énergie de l'ordre de 17450 cm^{-1} . L'orbite périodique stable, qui apparaît à cette bifurcation, est appelée $[2B]$ et présente, comme $[R]$, une forme en U. L'étude de la dynamique montre, qu'ensuite, cette orbite passe par une deuxième bifurcation par doublement de fréquence qui correspond au point (c). Ce point a pour coordonnées $P = 27$ et $E = 15500 \text{ cm}^{-1}$. A cette énergie, l'orbite $[2B]$ passe par l'axe d'équation $\gamma = 0$ et pénètre dans le puits pour lequel l'angle γ a des valeurs négatives. Après cette bifurcation, le mouvement selon l'orbite $[4B]$ consiste, en fait, en une orbite périodique $[2B]$ dans le puits pour lequel $\gamma > 0$ et en une seconde orbite périodique $[2B]$ dans le puits pour lequel $\gamma < 0$. Comme l'orbite périodique $[4B]$ passe par les deux positions d'équilibre équivalente et par le point selle qui les sépare, les états quantiques alignés sur cette orbite peuvent être appelés les états d'inversion. La

figure (8.3) nous montre, avec le septième niveau en partant du bas de la polyade $P = 30$, un exemple d'un tel état. Cependant, le nombre d'états d'inversion est assez limité, de l'ordre de 4 ou 5, car l'orbite périodique $[4B]$ devient rapidement instable.

Le point (b) correspond à une bifurcation tangente. Ce point a pour coordonnées $P = 21$ et $E = 12800 \text{ cm}^{-1}$. L'orbite périodique stable, qui apparaît à cette bifurcation, est appelée $[D]$, car elle suit le chemin de dissociation sur une large plage d'énergie. Très rapidement, $[D]$ devient la limite de basse énergie de la polyade. Pour une polyade donnée, on s'attend donc à ce que cette orbite serve de squelette à la fonction d'onde du niveau quantique ayant l'énergie la plus petite. On vérifie que c'est bien le cas sur la figure (8.3). Le point (e) correspond à une bifurcation par doublement de fréquence de cette orbite, où $[D]$ devient instable (et est notée $[D^*]$), alors que cette même orbite périodique parcourue deux fois reste stable (et est notée $[2D]$). Les coordonnées du point (e) sont $P = 34$ et $E = 17500 \text{ cm}^{-1}$. L'étude de la dynamique montre, ensuite, la présence d'une autre bifurcation tangente (point (f)), pour $P = 36.5$ et $E = 18300 \text{ cm}^{-1}$, et l'apparition d'une autre orbite périodique stable $[DD]$.

Pour conclure ce paragraphe, signalons que les états de dissociation ont, successivement, pour squelette les orbites $[R]$, $[D]$, $[D^*]$ et $[DD]$ [83]. L'évolution des états de dissociation est illustrée sur les figures (8.1) et (8.2). Les trois familles d'orbites périodiques, $[R]$, $[D]$, et $[DD]$ sont tracés sur la figure (8.1). Sur cette figure, ces orbites ont, respectivement, des énergies égales à 6500 , 14000 et 19000 cm^{-1} . Cette figure montre comment chaque orbite périodique suit le chemin d'isomérisation sur une certaine plage d'énergie avant de se courber et donc de s'en échapper. Tous les états de dissociation, de l'état fondamental ($P = 0$) au plus haut état lié ($P = 46$), sont indiqués par des petits cercles sur la figure (8.2). L'accord entre les résultats classique et quantique est excellent, sauf à très basse énergie où la notion d'état de dissociation n'est pas très bien définie.

8.3 Régularité quantique et chaos classique

Cette partie a pour but de souligner que la dynamique classique à deux dimensions de la molécule HOCl est beaucoup plus chaotique que la dynamique quantique. Considérons

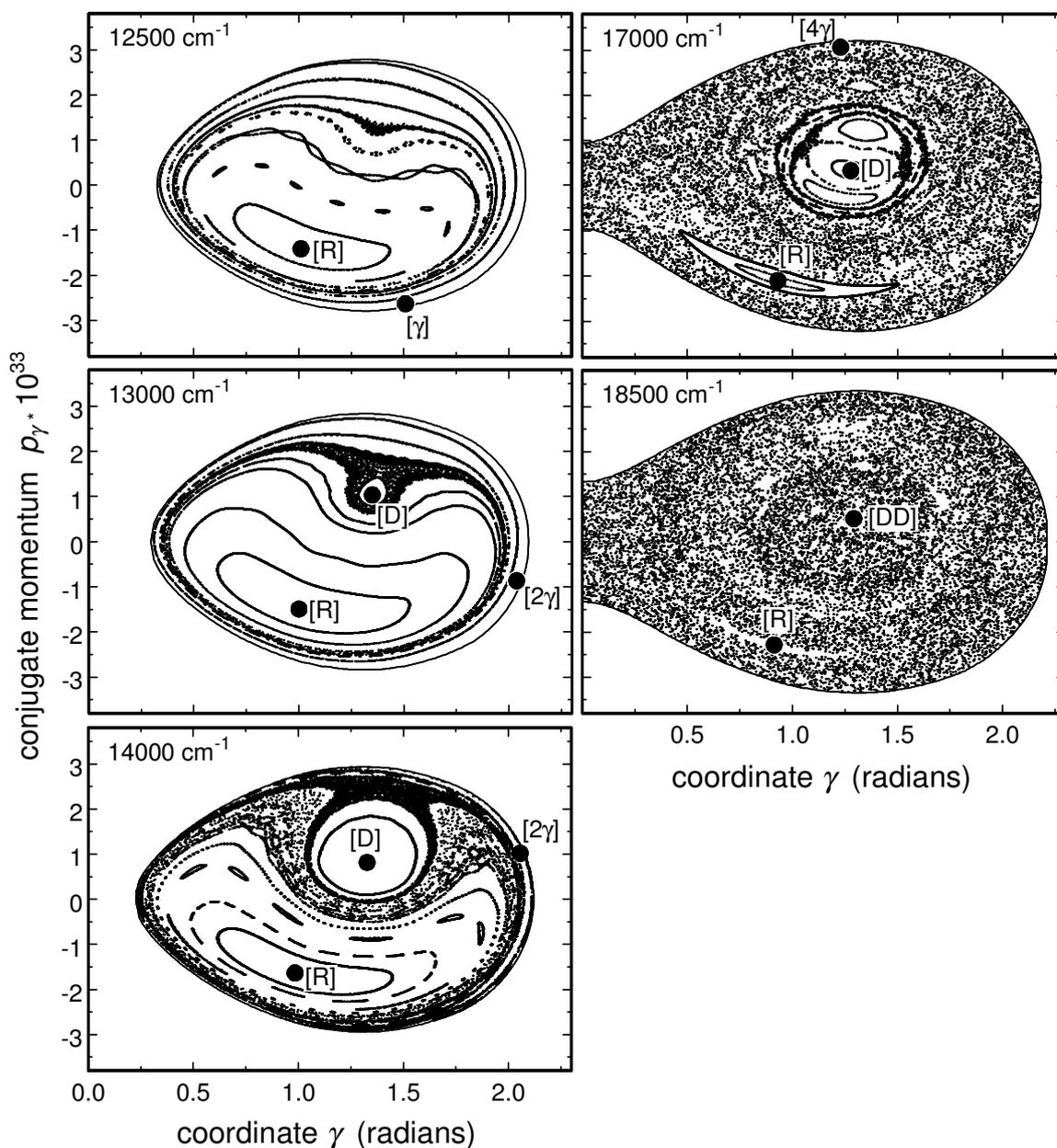


FIG. 8.4 – Sections de Poincaré de l'espace des phases de la molécule HOCl.

Sections de Poincaré du plan (γ, p_γ) à différentes énergies pour la molécule HOCl à deux dimensions. La longueur OH est fixée à sa valeur à l'équilibre lorsque le fragment OH est isolé. Les points noirs indiquent les positions des intersections entre les orbites périodiques et les surfaces de Poincaré.

pour cela les sections de Poincaré dans le plan (γ, p_γ) de la figure (8.4). A $E = 14000 \text{ cm}^{-1}$, on constate qu'une grande partie de l'espace des phases est encore régulière, surtout autour des orbites périodiques stables que nous venons d'étudier. Lorsque l'énergie augmente, les zones régulières disparaissent progressivement. L'espace des phases est complètement chaotique pour une énergie de l'ordre de 18500 cm^{-1} . Les petits îlots de régularité autour des orbites périodiques stables sont définitivement détruits par le chaos lorsque ces orbites deviennent elles-mêmes instables. Ce phénomène est constaté, par exemple, pour l'orbite $[2R]$, qui devient rapidement instable au dessus de la bifurcation (d) (figure (8.2)).

Le fait que le chaos soit complètement généralisé à cette énergie est en contradiction avec plusieurs observations en mécanique quantique. Tout d'abord, à cette énergie, les fonctions d'onde sont encore très régulières, comme le montre la figure (8.3). Il a de plus été montré qu'un Hamiltonien effectif intégrable reproduisait très bien le spectre de la molécule HOCl jusqu'à une énergie de 19900 cm^{-1} [70]. On peut, enfin, montrer la différence entre les dynamiques classique et quantique à l'aide des distributions de Husimi [87–89]. La distribution de Husimi est une quantité intéressante, puisqu'elle permet de définir la densité de probabilité de présence d'un objet quantique à q et p données.

La distribution de Husimi utilise ce que l'on appelle les états cohérents, ou quasi-classiques, de l'oscillateur harmonique [20]. Rappelons brièvement à quoi correspondent ces états. Les états stationnaires de l'oscillateur harmonique ne conduisent pas à un régime semi-classique facilement interprétable puisque, pour ces états, $\langle q \rangle$ et $\langle p \rangle$ ne correspondent pas du tout aux valeurs classiques de la coordonnée d'espace et de l'impulsion. Les états cohérents, qui sont une combinaison linéaire des états stationnaires, sont, par contre, des états quantiques dont la limite semi-classique conduit à des prévisions pratiquement identiques aux prévisions classiques. Pour ces états, $\langle q \rangle$ et $\langle p \rangle$ coïncident avec les valeurs classique de l'impulsion et de la position.

Soit $|\alpha\rangle$ un état cohérent quelconque. Ce dernier est complètement défini par la donnée de la valeur moyenne des opérateurs impulsion et position. Notons :

$$\begin{aligned} q_\alpha &= \langle \alpha | q | \alpha \rangle \\ p_\alpha &= \langle \alpha | p | \alpha \rangle \end{aligned} \tag{8.3}$$

8.3. RÉGULARITÉ QUANTIQUE ET CHAOS CLASSIQUE

La fonction d'onde de ces états peut s'écrire en représentation q à une dimension sous la forme d'un paquet d'ondes gaussien [89] :

$$\Phi_{q_\alpha, p_\alpha} = \frac{1}{(2\pi(\Delta q)^2)^{1/4}} \exp\left[-\frac{1}{4(\Delta q)^2}(q - q_\alpha)^2 + \frac{i}{\hbar}p_\alpha(q - q_\alpha)\right] \quad (8.4)$$

où Δq vérifie :

$$\Delta q = \sqrt{\frac{\hbar}{2}} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial p^2}\right)^{1/4} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q^2}\right)^{-1/4} \quad (8.5)$$

La distribution de Husimi est, par définition, la densité de probabilité ρ pour un système décrit par la fonction d'onde $|\Psi\rangle$ de se trouver dans l'état $|\alpha\rangle$. Pour la molécule

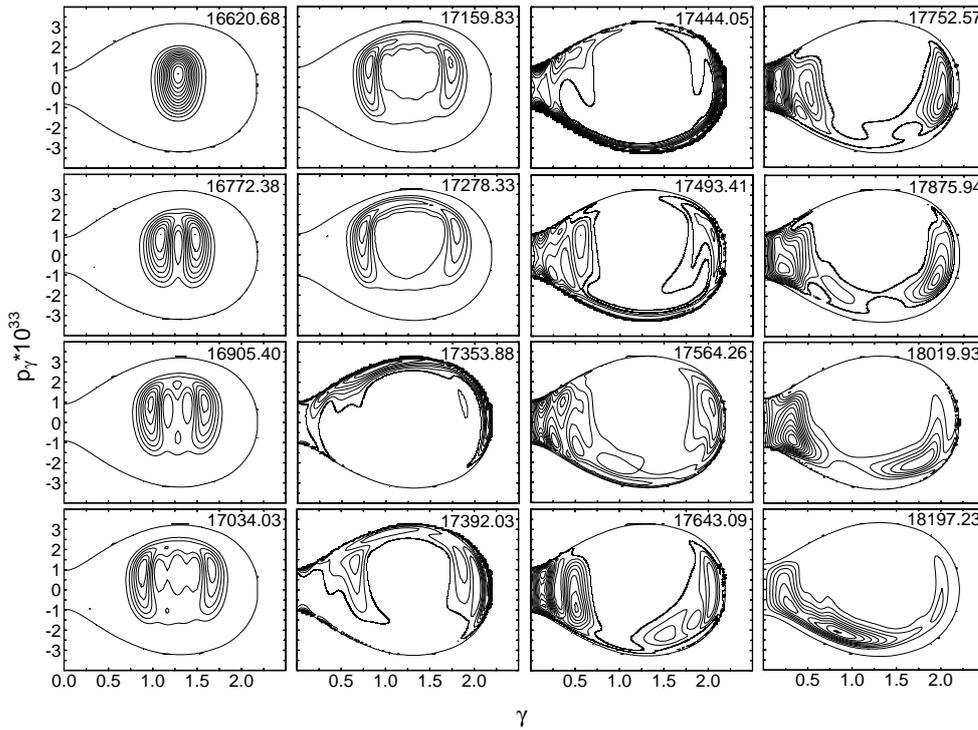


FIG. 8.5 – Distribution de Husimi dans le plan (p_γ, γ) pour $R=1.70 \text{ \AA}$ et $p_R > 0$ pour les niveaux de la polyade $P=30$.

Tracé des distributions de Husimi dans le plan (p_γ, γ) pour les 16 niveaux appartenant à la polyade $P=30$ dont les densités de probabilité sont tracées sur la figure (8.3). p_R est choisie pour que l'énergie totale soit égale à l'énergie de chaque état quantique. Les distributions de Husimi de cette figure sont l'analogie quantique des sections de Poincaré de la figure (8.4).

HOCl, cette distribution s'écrit :

$$\rho(\psi, R, \gamma, p_R, p_\gamma) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} |\langle \alpha | \psi \rangle|^2 \quad (8.6)$$

Dans l'équation (8.6), les indices α ont été omis. Pour HOCl, nous avons obtenu $\Delta R = 0.044 \text{ \AA}$ et $\Delta\gamma = 0.050 \text{ rad}$. Les distributions de Husimi pour les 16 états de la polyade $P = 30$ ont été tracées sur la figure (8.5). Ces distributions peuvent être vues comme l'analogue quantique des sections de Poincaré de la figure (8.5). Comme les fonctions d'onde, elles indiquent un comportement relativement régulier de la dynamique quantique.

Signalons toutefois, pour conclure, qu'il existe encore quelques structures dans l'espace des phases classique, même aux très hautes énergies, contrairement à ce que la figure (8.4) semblerait suggérer. Ces structures sont appelées des tores vagues. Ce sont des tores déformés et troués en certains endroits. Ces trous permettent aux trajectoires qui les traversent de ne pas rester confinées dans une zone donnée de l'espace des phases. On constate alors que les trajectoires sont, par moment, chaotiques puis deviennent régulières et vice versa [32,90]. Ces tores vagues permettent parfois, lorsqu'ils ne sont pas trop troués, une quantification semi-classique [91] et sont particulièrement importants pour l'étude des transferts énergétiques intra-moléculaires [90–93]. Il peuvent, par exemple, contraindre une trajectoire à rester un certain temps dans une zone de l'espace des phases. Physiquement, cela veut dire qu'une partie de l'énergie est alors confinée dans un certain type de mouvement. Les sections de Poincaré séquentielles de la figure (8.6) permettent d'illustrer cette idée. Cette figure montre l'intersection d'une seule trajectoire avec le plan (p_γ, γ) . Son énergie est égale à 18500 cm^{-1} au dessus du niveau fondamental. Cette trajectoire a été intégrée pendant 1.4 ns . Au lieu de tracer les 14000 points d'intersection sur un même graphique, comme nous l'avons fait pour la figure (8.4), nous avons découpé l'intervalle de temps total en huit intervalles successifs. On constate alors que la trajectoire passe un temps allant de 30 à 500 ps dans chaque région de l'espace des phases avant de passer dans l'autre région. En termes de transfert d'énergie intra-moléculaire, la région extérieure de la figure (8.6) correspond à un mouvement de dissociation, alors que celle à l'intérieur correspond à un

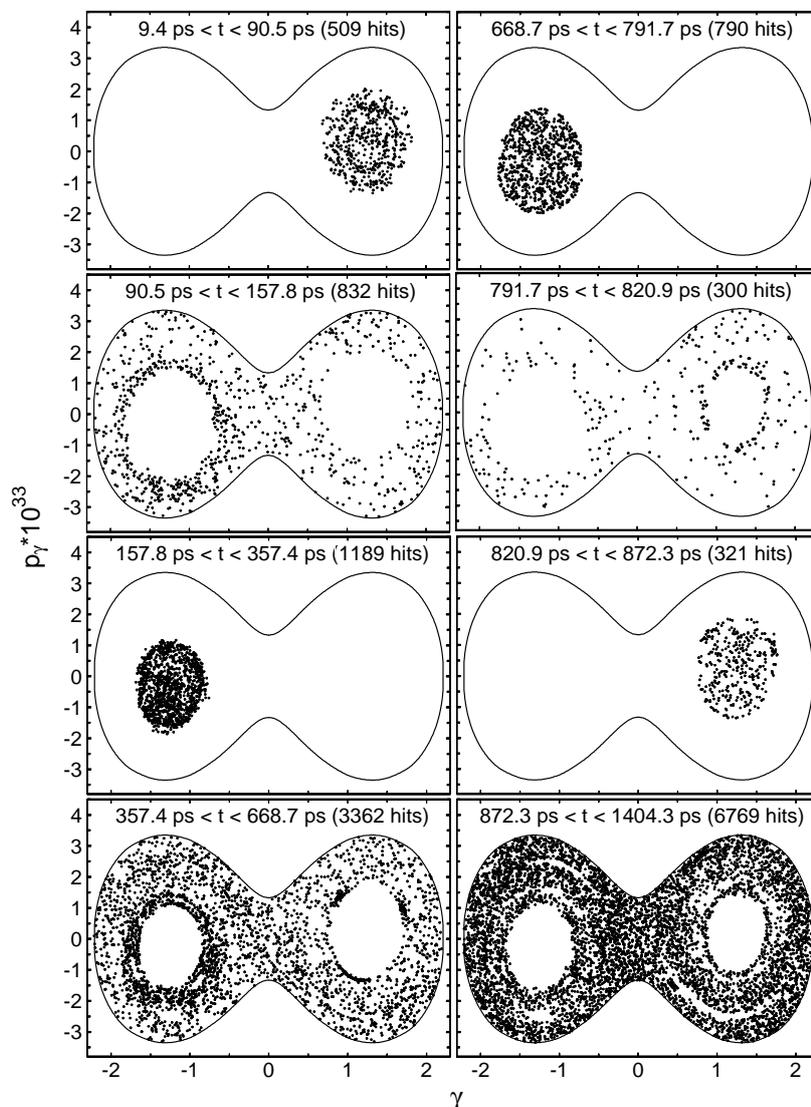


FIG. 8.6 – Sections de Poincaré séquentielles pour $R=1.70 \text{ \AA}$ et $p_R > 0$ ($E=18500 \text{ cm}^{-1}$).

Sections de Poincaré séquentielles dans le plan (p_γ, γ) pour une énergie E de 18500 cm^{-1} au dessus du niveau fondamental. Les huit graphiques correspondent aux intersections avec le plan (p_γ, γ) d'une seule trajectoire intégrée durant 1.4 ns . Ce temps total est découpé en huit intervalles. Les deux puits symétriques par rapport à la configuration linéaire de la molécule HOCl ($\gamma = 0$) ont été tracés pour faciliter la lecture de la figure.

mouvement non-dissociatif. Le tore vague séparant ces deux parties de l'espace des phases ralentit donc la vitesse de transfert entre ces deux mouvements. La figure (8.4), pour une énergie de 18500 cm^{-1} , tendait à montrer que le chaos était pratiquement généralisé. Cette constatation est partiellement fautive puisqu'il reste toujours des structures dans l'espace des phases. Ces structures peuvent avoir une influence sur la dynamique quantique puisque, dans cette zone d'énergie, la densité d'états correspond à un temps typique de 1.7ps . Lorsque l'énergie augmente, les tores sont toutefois de plus en plus poreux. Par exemple, pour une énergie de 19200 cm^{-1} , le temps dans chaque région est compris entre 1 et 13ps . L'existence de tels tores vagues joue peut-être un rôle dans la différence entre chaos classique et quasi-régularité quantique, ainsi que l'ont suggéré Reinhardt et ses collaborateurs [32,90,92], mais il serait à tout le moins hasardeux, dans l'état actuel des connaissances, de leur attribuer toute la responsabilité de cette différence.

8.4 Hamiltonien ab initio - Hamiltonien effectif

Ce chapitre a mis en évidence qu'une étude basée sur l'Hamiltonien ab initio est plus complète qu'une étude basée sur un Hamiltonien effectif [70]. Ce dernier ne reproduit, par exemple, que les bifurcations (a) et (b) de la figure (8.2). Toutefois, cette précision accrue est obtenue au prix de calculs longs et fastidieux. Cette méthode n'est pas non plus forcément généralisable à trois dimensions. En effet, à trois dimensions on ne peut pas, par exemple, définir le numéro de polyade P (équation (8.1)) et tracer le diagramme de bifurcation (figure (8.2)).

D'autre part, on pourrait s'inquiéter du fait qu'on étudie des régions chaotiques de l'espace des phases avec un Hamiltonien effectif intégrable. Mais, paradoxalement, la dynamique quantique régulière de la surface ab initio est plus proche de la dynamique classique régulière de l'Hamiltonien effectif que de la dynamique classique chaotique sur la surface ab initio. Cette constatation reste cependant assez difficile à comprendre, notamment lorsque le chaos est très développé.

Conclusion générale

Alors que la théorie des perturbations canonique a été à l'origine conçue pour obtenir une approximation de l'Hamiltonien du système au voisinage d'une position d'équilibre, nous avons entrepris d'en faire un outil pour étudier des situations plus complexes. Les Hamiltoniens effectifs, déterminés par cette méthode, se révèlent être un complément précieux pour la compréhension de la dynamique quantique jusqu'à des énergies élevées par rapport au minimum de la surface d'énergie potentielle.

Les différents schémas de théorie des perturbations, que nous avons proposés dans la deuxième partie de ce mémoire, permettent d'obtenir des Hamiltoniens effectifs dans des situations très diverses : systèmes présentant de fortes résonances (chapitre 3), molécules non-rigides à plusieurs positions d'équilibre (chapitre 4) et surfaces électroniques couplées (chapitre 5). La théorie des perturbations canonique permet, dans chaque cas, de réduire la dimension effective du système considéré. L'Hamiltonien final ne dépend que de certaines variables, dites actives, et de paramètres (constantes du mouvement ou bons nombres quantiques) fonctions des autres coordonnées, dites inactives. Même si certains problèmes de convergence ne doivent pas être oubliés, cette théorie fournit donc une méthode rigoureuse pour la réduction de dimensionalité en chimie quantique.

La diminution du nombre de degrés de liberté effectifs des systèmes considérés permet ensuite d'étudier très facilement la dynamique classique et quantique de molécules telles que HCN, HCP ou HOCl. A partir d'arguments classiques et semi-classiques, on peut expliquer les principales caractéristiques du spectre et des fonctions d'onde de ces molécules, notamment en terme de bifurcations des orbites périodiques classiques. Les Hamiltoniens effectifs

sont des outils particulièrement intéressants dans ce contexte, car ils ne reproduisent pas toute la complexité de l'Hamiltonien classique, notamment lorsque celui-ci est chaotique, mais seulement les structures essentielles de l'espace des phases.

Nous voudrions, pour conclure, évoquer plusieurs points, pour certains déjà mentionnés au cours de ce mémoire, qui pourront être analysés de façon plus pointue à l'avenir. Tous ces projets sont liés à la théorie des perturbations canonique et à son utilisation en physique moléculaire.

La première perspective concerne l'attribution de niveaux quantiques à l'aide de la théorie des perturbations canonique. L'attribution des niveaux du spectre vibrationnel d'une molécule constitue, en effet, un défi important en chimie quantique et en physique moléculaire avec, à la clef, la possibilité d'une meilleure compréhension de la dynamique de la molécule. Ce projet consiste donc à voir s'il serait possible d'attribuer les niveaux du spectre de l'Hamiltonien exact à l'aide des bons nombres quantiques de l'Hamiltonien effectif. Ces opérateurs n'étant connus qu'en fonction des nouvelles coordonnées de ce dernier, ils devront, dans un premier temps, être exprimés en fonction des coordonnées de l'Hamiltonien initial. Connaissant les bons nombres quantiques en fonction des coordonnées de départ, il faudra alors calculer la valeur moyenne de ces opérateurs sur chaque état propre de l'Hamiltonien initial. Ce calcul, simple sur le principe, peut s'avérer relativement complexe à implémenter pratiquement.

Une seconde perspective est basée sur l'observation que la condition principale pour pouvoir appliquer la théorie des perturbations canonique à un système est qu'on sache obtenir un développement simple et précis de la surface d'énergie potentielle. Comme nous l'avons vu, par exemple, pour la molécule HCP dans le chapitre 7, il se peut que le développement en série de Taylor de la surface d'énergie potentielle ne soit pas une assez bonne approximation de celle-ci. Cette imprécision rend inutilisable l'Hamiltonien effectif obtenu. Pourtant, pour la molécule HCP, un Hamiltonien effectif précis existe bien, puisque un

CONCLUSION GENERALE

Hamiltonien de Fermi, dont les paramètres sont ajustés sur les niveaux quantiques exacts de l'Hamiltonien initial, se révèle être une très bonne approximation. Il serait intéressant, dans ce cas, de trouver une autre approximation polynomiale de la surface d'énergie potentielle qui donne de meilleurs résultats. Comme nous l'avons vu pour la molécule HCN, l'utilisation de splines dans l'expression de certaines surfaces empêche, de toute façon, le développement de Taylor habituel. Cette généralisation est donc cruciale, mais elle n'est vraisemblablement pas facile. Les différents termes du développement doivent, en effet, pour un bon fonctionnement de la théorie des perturbations, décroître suffisamment vite.

La théorie des perturbations modifiée que nous avons introduite au chapitre 4 est, sur ce point, moins restrictive. En effet, seules les coordonnées inactives doivent être développées en polynômes. Pour les coordonnées actives, un développement plus général est possible, qui ne doit pas nécessairement vérifier le critère concernant la décroissance rapide des différents termes du développement. Ce degré de liberté supplémentaire a, par contre, le désavantage de faire perdre à l'Hamiltonien effectif final une constante du mouvement ou un bon nombre quantique. De façon générale, tous les problèmes où un chemin de réaction est défini par une ou plusieurs coordonnées actives peuvent, et doivent, être traités par la théorie modifiée. Ainsi, une description réaliste de la dissociation d'une molécule triatomique comme la molécule HOCl (chapitre 8) nécessiterait, typiquement, la prise en compte de deux coordonnées actives avec une grande amplitude de variation : la coordonnée de dissociation et le mode de pliage. L'Hamiltonien final ne dépendrait alors plus que d'une seule constante du mouvement.

Un troisième développement possible concerne l'utilisation de la théorie des perturbations de Van Vleck pour calculer, de façon très précise, les niveaux d'énergie d'une molécule. Dans ce but, la plupart des termes de l'Hamiltonien transformé, qui sont négligés après la dernière transformation dans les théories que nous avons exposées, doivent au contraire être conservés, ce qui devrait permettre de retrouver l'Hamiltonien initial. On ne chercherait donc plus, comme cela a été le cas tout au long de ce rapport, à obtenir le plus de constantes du mouvement possible, mais plutôt, en utilisant les divisions successives par

CONCLUSION GENERALE

des combinaisons linéaires des fréquences fondamentales, à diminuer les couplages entre les différentes coordonnées. Cette procédure devrait permettre de diminuer la taille de la matrice Hamiltonienne à diagonaliser, puisque l'importance des termes hors-diagonaux par rapport à celle des termes diagonaux serait plus faible qu'au départ. Si cette idée s'avère correcte, elle pourrait avoir des applications pratiques intéressantes, puisqu'elle rendrait accessible à tout un chacun le calcul des niveaux vibrationnels de molécules triatomiques, voire de taille supérieure.

Annexe A

Quantification semi-classique

A.1 Introduction

Le but de cette annexe est de rappeler certains points de mécanique semi-classique qui sont utilisés de façon implicite tout au long de ce mémoire de thèse. Précisons, de plus, qu'en aucun cas nous n'avons voulu être exhaustif (les références indiquées sont, elles, exhaustives et peuvent servir de complément au lecteur) mais seulement faciliter la lecture de ce mémoire.

Cette annexe est une introduction aux opérateurs intégraux de Fourier pour des physiciens non-mathématiciens. Après avoir rappelé le calcul des niveaux d'énergie semi-classiques dans le cas connu d'un Hamiltonien de vibration, nous montrerons comment on peut utiliser de tels opérateurs pour résoudre ce même problème. Cette annexe n'est pas originale sur le fond, puisqu'un tel calcul a déjà été publié [94] mais elle l'est en ce qui concerne l'utilisation des opérateurs intégraux de Fourier pour arriver au résultat de la référence [94].

La mécanique semi-classique permet de faire le lien entre la mécanique classique et la mécanique quantique. Cette théorie est bien connue à la fois des physiciens et des mathématiciens. Pour les premiers, elle fut par exemple utilisée dès les années 1920, au tout début de la mécanique quantique, pour servir de base au principe de correspondance. Elle est encore utilisée régulièrement de nos jours, par l'intermédiaire des conditions de quantification BKW ou des indices de Maslov, dans de nombreux domaines de physique [3, 25, 95].

Les calculs des physiciens, dans un premier temps assez empiriques [5, 75], ont été, au fur et à mesure, vérifiés et généralisés par les mathématiciens, notamment depuis les années 1970, dans ce que l'on appelle plus généralement l'analyse micro-locale [96]. Dans ce domaine, de nombreux progrès ont été effectués très récemment comme, par exemple, pour le traitement de l'effet tunnel [97, 98] ou celui de la formule de Landau-Zener [99]. L'un des principaux outils de ces nouveaux travaux sont les opérateurs intégraux de Fourier, que l'on notera par la suite OIF. Ces derniers sont à la mécanique semi-classique ce que peuvent être les transformations canoniques à la mécanique classique ou les transformations unitaires à la mécanique quantique. Comme l'on peut s'en douter, ils permettent de faire le lien, dans un sens que l'on précisera par la suite, entre ces 2 types de transformations. Le but de cette annexe est de montrer l'utilité de ce type d'opérateurs pour la quantification semi-classique. Précisons, par avance, que ce paragraphe s'adresse à un public de physiciens non mathématiciens. Par conséquent, pour la clarté de notre exposé, nous nous affranchirons, en général, d'une partie de la rigueur mathématique, rigueur que l'on pourra retrouver dans d'autres articles, malheureusement souvent difficilement abordables pour un non-mathématicien. Pour montrer tout l'intérêt des OIF, nous allons répondre à la question suivante : pourquoi après certaines transformations canoniques de l'Hamiltonien du système ne retrouve-t-on pas les mêmes niveaux d'énergie semi-classiques ?

Pour illustrer notre propos, considérons, par exemple, le cas de l'oscillateur harmonique et d'un Hamiltonien de la forme $H = \frac{1}{2}(p^2 + q^2)$. Les niveaux d'énergie E_n sont égaux à $E_n = \hbar(n + \frac{1}{2})$ où n est un entier positif ou nul. Si l'on introduit les coordonnées action-angle par l'intermédiaire d'une transformation canonique [27], on obtient un Hamiltonien classique de la forme $H = I$. On s'aperçoit que les niveaux d'énergie de cet Hamiltonien sont alors égales à $E_n = \hbar n$ et donc différents des précédents par un terme d'ordre \hbar purement quantique. Nous allons dans la suite de cette annexe nous restreindre à ces deux exemples simples à une dimension.

La suite de cette annexe est organisée comme suit. Tout d'abord, nous rappellerons la méthode de résolution de ce type de problème en mécanique semi-classique puis, dans une seconde partie, nous introduirons les opérateurs intégraux de Fourier, ce qui nous permettra

de répondre à la question posée précédemment dans une troisième partie.

A.2 Calcul des niveaux d'énergie semi-classique

A.2.1 Cas général

Cette partie a pour but de rappeler brièvement la résolution semi-classique d'un problème de mécanique semi-classique [5, 75] pour un Hamiltonien décrivant une vibration, c'est-à-dire avec, par exemple, le potentiel $V(q)$ de la figure (A.1). Supposons, ensuite, que

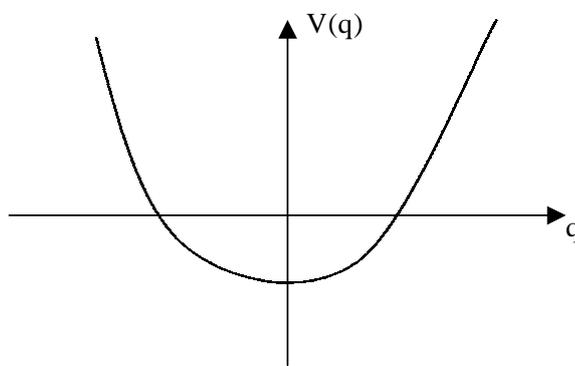


FIG. A.1 – *Energie potentielle décrivant une vibration.*

l'Hamiltonien de ce système ait la forme classique suivante :

$$H = p^2 + V(q) = E \quad (\text{A.1})$$

L'espace des phases pour une énergie E fixée supérieure au minimum du potentiel est représenté sur la figure (A.2). Notons q_0 la coordonnée vérifiant $V(q_0) = E$. La méthode de Brillouin, Kramers et Wentzel (méthode BKW [3]) consiste à chercher pour l'équation de Schrödinger indépendante du temps la fonction d'onde sous la forme :

$$\psi(q) = e^{i\frac{S(q)}{\hbar}} \quad (\text{A.2})$$

où $S(q) = S_0 + \hbar S_1 + \hbar^2 S_2 \dots$

Cette fonction d'onde doit vérifier :

$$-\hbar^2 \frac{d^2}{dq^2} \psi(q) + V(q) \psi(q) = E \psi(q) \quad (\text{A.3})$$

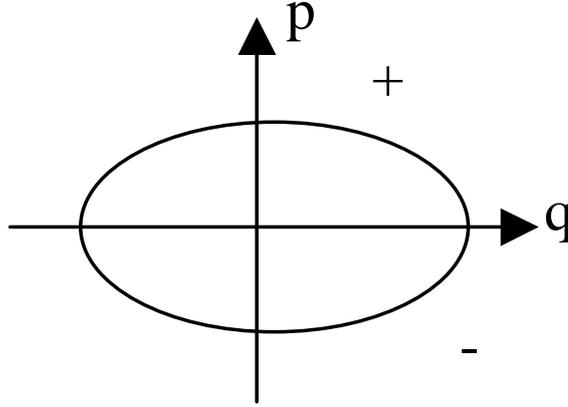


FIG. A.2 – Espace des phases d'un Hamiltonien décrivant une vibration.

En identifiant les termes devant chaque puissance en \hbar , on obtient pour les deux premiers ordres :

$$\begin{cases} S_0'(q)^2 + V(q) = E \\ S_0'' + 2S_0'(q)S_1'(q) = 0 \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

La première équation nous permet de calculer S_0 :

$$S_0'(q)^2 = E - V(q) \Rightarrow S_0'(q) = \varepsilon \sqrt{E - V(q)} = p_\varepsilon(q) \quad (\text{A.5})$$

où p est considéré comme une fonction de q et ε appartient à $\{-1,1\}$ suivant le signe de l'impulsion p . Lorsque, par exemple, $\varepsilon = +1$, on dit, en général, que l'on a construit la solution correspondant à la branche + de la figure (A.2). La fonction $p(q)$ étant multivaluée, on doit tenir compte de cet ε supplémentaire.

Soit q_1 un élément quelconque de l'intervalle $] -q_0, q_0[$. S_0^ε est alors égale à :

$$S_0^\varepsilon(q) = \int_{q_1}^q p_\varepsilon(q) dq \quad (\text{A.6})$$

Nous avons, comme pour la fonction p , labellé la fonction solution S_0 avec l'indice ε suivant la branche choisie. La deuxième équation du système d'équations (A.4) se met alors sous la forme :

$$S_1'(q) = -\frac{S_0''(q)}{2S_0'(q)} \quad (\text{A.7})$$

Cette solution n'est pas définie lorsque $S_0'(q) = 0$, c'est-à-dire lorsque l'impulsion p s'annule. Il s'agit du fameux problème lié aux points tournants en mécanique semi-classique. Nous

nous plaçons pour l'instant sur une des deux branches + ou - en ne considérant pas ces points tournants. La solution de l'équation (A.7) s'écrit sous la forme :

$$S_1(q) = \int_{q_1}^q -\frac{S_0''(q)}{2S_0'(q)} dq = -\frac{1}{2}[\ln |S_0'(q)|]_{q_1}^q \quad (\text{A.8})$$

La fonction d'onde BKW ψ^ε , solution de ce problème à l'ordre un en puissance de \hbar , est donc, en dehors des points tournants, de la forme :

$$\psi^\varepsilon(q) = \frac{A_\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon p_\varepsilon(q)}} e^{i S_0^\varepsilon(q)} \quad (\text{A.9})$$

A_ε est une constante qui dépend du choix de l'origine q_1 .

A.2.2 Traitement des points tournants

Pour pouvoir prendre en compte les points tournants, on ne peut plus considérer la fonction d'onde $\psi^\varepsilon(q)$ comme une fonction de q mais comme une fonction de p . Il suffit, pour cela, de prendre la transformée de Fourier de $\psi^\varepsilon(q)$. Partant de deux fonctions de q , nous allons ainsi obtenir deux fonctions de p , qui seront, elles, définies aux points tournants en q qui ne sont pas des points tournants en p . On a :

$$\psi^\varepsilon(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{\mathbb{R}} \psi^\varepsilon(q) \exp[-\frac{i}{\hbar} qp] dq = \int_{\mathbb{R}} \frac{A_\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon p_\varepsilon(q)}} \exp[\frac{i}{\hbar}(-qp + S_0^\varepsilon(q))] dq \quad (\text{A.10})$$

La fonction d'onde semi-classique $\psi^\varepsilon(q)$ n'est définie que sur l'intervalle $] -q_0, q_0[$, elle est donc prolongée mathématiquement sur \mathbb{R} pour que l'on puisse calculer l'expression précédente [96]. On travaille, de plus, toujours dans la limite semi-classique $\hbar \rightarrow 0$, c'est-à-dire que l'on peut calculer cette intégrale à partir de la méthode de la phase stationnaire [5, 75].

Notons T la fonction définie par $T(q) = -qp + S_0^\varepsilon(q)$. Les points critiques q_c vérifient $\frac{dT}{dq}|_{q_c} = 0$ c'est-à-dire :

$$-p + S_0^\varepsilon(q_c)' = 0 \iff p = p_\varepsilon(q_c) \quad (\text{A.11})$$

Pour chaque valeur de p , et à ε fixé (on suppose que les signes correspondent), on obtient deux solutions que l'on notera q_c^γ où γ appartient à l'ensemble $\{-1, 1\}$ suivant le signe de q_c .

A.2. CALCUL DES NIVEAUX D'ÉNERGIE SEMI-CLASSIQUE

Calculons, ensuite, la Hessienne que l'on notera $Hess$ de cette intégrale :

$$Hess_{\varepsilon,\gamma} = S_0^{\varepsilon''}|_{q_c^\gamma} = \frac{d(\varepsilon\sqrt{E-V(q)})}{dq}|_{q_c^\gamma} \quad (\text{A.12})$$

On obtient :

$$Hess_{\varepsilon,\gamma} = \frac{-\varepsilon V'(q_c^\gamma)}{2\sqrt{E-V(q_c^\gamma)}} = \frac{-V'(q_c^\gamma)}{2p_\varepsilon(q_c^\gamma)} \quad (\text{A.13})$$

Nous devons aussi déterminer le signe de $Hess_{\varepsilon,\gamma}$. On suppose, pour cela, que le potentiel est relativement simple et que le signe de la dérivée de V correspond à γ , d'où :

$$\text{sign}(Hess_{\varepsilon,\gamma}) = -\varepsilon\gamma \quad (\text{A.14})$$

On obtient finalement pour la transformée de Fourier $\psi^{\varepsilon,\gamma}(p)$:

$$\psi^{\varepsilon,\gamma}(p) = \frac{A_\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon p(q_c^\gamma)}} \exp[-i\varepsilon\gamma\frac{\pi}{4}] \frac{\sqrt{2\varepsilon p(q_c^\gamma)}}{\sqrt{\gamma V'(q_c^\gamma)}} \exp[\frac{i}{\hbar}(-q_c^\gamma p + S_0^\varepsilon(q_c^\gamma))] \quad (\text{A.15})$$

L'exposant de l'exponentiel de l'équation (A.15) est une fonction de p que l'on notera par la suite $\tilde{S}^{\varepsilon,\gamma}$, on a donc $\tilde{S}^{\varepsilon,\gamma}(p) = pq_c^\gamma - S_0^\varepsilon(q_c^\gamma)$. Mathématiquement, la fonction $\tilde{S}^{\varepsilon,\gamma}$ est la transformée de Legendre de la fonction S_0^ε . La fonction d'onde semi-classique en p s'écrit finalement :

$$\psi^{\varepsilon,\gamma}(p) = \frac{A_\varepsilon\sqrt{2}}{\sqrt{\gamma V'(q_c^\gamma)}} \exp[-i\varepsilon\gamma\frac{\pi}{4}] \exp[-\frac{i}{\hbar}\tilde{S}^{\varepsilon,\gamma}(p)] \quad (\text{A.16})$$

Pour obtenir la condition de quantification semi-classique, on impose, ensuite, la continuité de cette fonction d'onde en $p = 0$.

Considérons, pour cela, le point de l'espace des phases de coordonnées $(\gamma q_0, 0)$, on obtient la condition :

$$A_+ \exp[-i\gamma\frac{\pi}{4}] \exp[-\frac{i}{\hbar}\tilde{S}^{+,\gamma}(0)] = A_- \exp[+i\gamma\frac{\pi}{4}] \exp[-\frac{i}{\hbar}\tilde{S}^{-,\gamma}(0)] \quad (\text{A.17})$$

D'après les définitions données ci-dessus, nous savons, de plus, que :

$$\tilde{S}^{\varepsilon,\gamma}(0) = -S_0^\varepsilon(\gamma q_0) = -\int_{q_1}^{\gamma q_0} p_\varepsilon(q) dq \quad (\text{A.18})$$

L'équation (A.15) se réécrit alors sous la forme :

$$\begin{aligned} A_+ &= A_- \exp[i\gamma\frac{\pi}{2}] \exp[-\frac{i}{\hbar}(\tilde{S}^{-,\gamma}(0) - \tilde{S}^{+,\gamma}(0))] \\ &= A_- \exp[i\gamma\frac{\pi}{2}] \exp[-\frac{i}{\hbar}(-\int_{q_1}^{\gamma q_0} p_-(q) dq + \int_{q_1}^{\gamma q_0} p_+(q) dq)] \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

puis :

$$A_+ = A_- \exp[i\gamma \frac{\pi}{2}] \exp[\frac{i}{\hbar} \int_{q_1(\gamma+)}^{q_1} p_\varepsilon(q) dq] \quad (\text{A.20})$$

L'indice $(\gamma,+)$ dans l'intégrale précédente indique par quel chemin l'on passe dans l'espace des phases pour aller du point de coordonnées $(q_1, p_-(q_1))$ au point de coordonnées $(q_1, p_+(q_1))$. Les deux conditions précédentes correspondent à un système de deux équations, dont on cherche des solutions A_+ et A_- non nulles :

$$\begin{cases} A_+ = A_- \exp[i\frac{\pi}{2}] \exp[\frac{i}{\hbar} \int_{q_1(+)}^{q_1} p_\varepsilon(q) dq] \\ A_+ = A_- \exp[-i\frac{\pi}{2}] \exp[\frac{i}{\hbar} \int_{q_1(-)}^{q_1} p_\varepsilon(q) dq] \end{cases} \quad (\text{A.21})$$

On obtient finalement :

$$\exp[i\pi] \exp[\frac{i}{\hbar} \oint p_\varepsilon(q) dq] = 1 \quad (\text{A.22})$$

Et en introduisant l'action $I = \frac{1}{2\pi} \oint p_\varepsilon(q) dq$ associée à ce système [27, 28], on retrouve la condition de quantification bien connue en mécanique semi-classique :

$$I = \hbar(n + \frac{1}{2}) \quad (\text{A.23})$$

La démonstration ci-dessus a été faite dans un cas relativement simple avec un indice de Maslov égal à deux. Elle se généralise, sans difficulté, à des cas plus compliqués avec un plus grand nombre de points tournants [75].

Revenons, pour conclure cette partie, sur le problème posé par l'introduction. Nous étions partis d'un Hamiltonien de la forme :

$$H = p^2 + V(q) = E \quad (\text{A.24})$$

Considérons maintenant une transformation canonique nous permettant de passer aux coordonnées action-angle (I, θ) . L'Hamiltonien final se réécrira sous la forme $H = \tilde{H}(I) = E$. \tilde{H} est une certaine fonction de l'action I qui dépend du système étudié. Nous noterons F_2 la fonction génératrice de type 2 de cette transformation canonique. Cette fonction des variables I et q vérifie :

$$\begin{cases} p = \frac{\partial F_2}{\partial q} \Big|_I \\ \theta = \frac{\partial F_2}{\partial I} \Big|_q \end{cases} \quad (\text{A.25})$$

A.2. CALCUL DES NIVEAUX D'ÉNERGIE SEMI-CLASSIQUE

La première équation du système (A.25) se réécrit sous la forme :

$$p = \left. \frac{\partial F_2}{\partial q} \right|_I = \varepsilon \sqrt{\tilde{H}(I) - V(q)} \quad (\text{A.26})$$

C'est cette équation qui permet, dans ce cas, de trouver la fonction génératrice F_2 . Un point, qui est souvent passé sous silence dans la littérature mais qui va être crucial par la suite, est que l'on doit en fait définir non pas une fonction génératrice mais deux fonctions génératrices, suivant le signe de la variable p . Cette fonction devient donc multivaluée en $p = 0$ [27]. Classiquement, ce point ne pose pas de problème puisque l'on obtient le même Hamiltonien de la forme $H = \tilde{H}(I) = E$. On doit, par contre, en tenir compte, comme nous allons le montrer par la suite, pour une quantification semi-classique. Utilisons la méthode précédente pour calculer les niveaux d'énergie de cet Hamiltonien $H = \tilde{H}(I)$. Supposons que la fonction \tilde{H} puisse se développer en série entière sous la forme :

$$\tilde{H}(I) = \sum_{n=0}^{+\infty} a_n I^n \quad (\text{A.27})$$

Les coefficients a_n sont des coefficients réels qui peuvent être nuls. La fonction d'onde BKW ψ s'écrit comme précédemment :

$$\psi(\varphi) = \exp\left[\frac{i}{\hbar} S(\varphi)\right] \quad (\text{A.28})$$

où $S(\varphi) = S_0(\varphi) + \frac{\hbar}{i} S_1(\varphi) + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 S_2(\varphi) + \dots$

Elle doit vérifier l'équation de Schrödinger suivante :

$$\begin{aligned} H\psi(\varphi) &= E\psi(\varphi) \\ \Leftrightarrow \tilde{H}\left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}\right)\psi(\varphi) &= E\psi(\varphi) \\ \Leftrightarrow \sum_{n=0}^{+\infty} a_n \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}\right)^n \psi(\varphi) &= E\psi(\varphi) \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

On résout, ensuite, l'équation (A.29) suivant les puissances croissantes de \hbar . On utilise, pour cela, la relation suivante que l'on ne donne qu'à l'ordre \hbar pour simplifier son écriture :

$$\begin{aligned} I^n \psi(\varphi) &= \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}\right)^n \psi(\varphi) \\ &= (S'_0(\varphi))^n + \frac{\hbar}{i} \frac{n(n-1)}{2} S''_0(\varphi) S'_0(\varphi)^{n-2} + \frac{\hbar}{i} n S'_0(\varphi)^{n-1} S'_1(\varphi) \psi(\varphi) + O(\hbar^2) \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

On obtient alors à l'ordre 0 en puissance de \hbar :

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{+\infty} a_n S_0'(\varphi)^n &= E \\ \Leftrightarrow \tilde{H}(S_0'(\varphi)) &= E \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

La solution de l'équation (A.31) est la constante I , il vient donc :

$$S_0'(\varphi) = I \Rightarrow S_0(\varphi) = I\varphi \quad (\text{A.32})$$

On choisit d'annuler la fonction S_0 en $\varphi = 0$. Pour l'ordre un en puissances de \hbar :

$$\sum_{n=0}^{+\infty} a_n \left[\frac{n(n-1)}{2} S_0''(\varphi) S_0'(\varphi)^{n-2} + n S_0'(\varphi)^{n-1} S_1'(\varphi) \right] = 0 \quad (\text{A.33})$$

Comme $S_0''(\varphi) = 0$, on obtient la condition $S_1'(\varphi) = 0$, d'où $S_1(\varphi) = cst$. Cette constante pourra être, ensuite, déterminée en imposant une condition de normalisation pour la fonction d'onde semi-classique. En conclusion, la fonction d'onde semi-classique que nous cherchions est de la forme :

$$\psi(\varphi) = A \exp\left[\frac{i}{\hbar} I\varphi\right] \quad (\text{A.34})$$

Cette dernière est une fonction périodique en φ de période 2π . Cette propriété nous permet d'obtenir la condition de quantification semi-classique :

$$I = \hbar n \quad (\text{A.35})$$

On ne retrouve donc pas les indices de Maslov et la correction d'ordre \hbar à cette quantification. Pour résoudre ce problème, nous devons travailler plus proprement et introduire l'analogue des transformations canoniques en mécanique semi-classique, analogue que l'on nomme opérateurs intégraux de Fourier, ou parfois transformations canoniques quantifiées. Une présentation de ces opérateurs fera l'objet de la prochaine partie.

A.3 Opérateurs intégraux de Fourier

Le but de cette partie est de présenter les opérateurs intégraux de Fourier [96]. Rappelons, une fois de plus, que nous nous sommes affranchis d'une partie de la rigueur mathématique pour permettre une meilleure compréhension des idées physiques à la base de cette théorie.

A.3.1 Première approche

Une transformation canonique permet, par exemple, de passer d'un couple de variables canoniquement conjuguées (p, q) à un autre couple de variables canoniquement conjuguées (I, φ) en donnant des relations entre toutes ces variables. En général, on ne sait pas, connaissant la transformation canonique, trouver la transformation unitaire correspondante en mécanique quantique, dont la limite lorsque $\hbar \rightarrow 0$ est cette transformation canonique. Cela est, par contre, possible avec un OIF, l'équivalent semi-classique d'une transformation unitaire, au moins jusqu'à l'ordre un en puissance de \hbar . Un OIF possède toutes les caractéristiques d'une transformation unitaire; il permet, par exemple, de déterminer une fonction d'onde semi-classique dans une base lorsque l'on connaît cette fonction d'onde dans une autre base.

Dans notre exemple, la transformation semi-classique associée à l'OIF U_2 peut s'écrire :

$$\psi(I) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{\mathbb{R}} \exp[-\frac{i}{\hbar}F_2(I, q)]U_2(I, q)\psi(q)dq \quad (\text{A.36})$$

U_2 est une fonction de I et de q qui reste à déterminer. F_2 correspondant à la fonction génératrice de la transformation canonique associée à cet OIF, on voit bien dans cette écriture le lien entre ces deux transformations. L'indice deux correspond au type de fonction génératrice utilisée. $\psi(q)$ et $\psi(I)$ sont les fonctions d'onde semi-classique habituelles. Montrons, qualitativement, pourquoi une telle définition a été choisie.

Tout d'abord, si la transformation canonique est la transformation unité alors :

$$F_2(I, q) = Iq \quad (\text{A.37})$$

La transformation semi-classique de l'équation (A.36) correspondrait donc à une transformation de Fourier classique. Il suffit, ainsi, de choisir $U_2(I, q) = 1$. Remarquons, de plus, que cette transformation peut être écrite pour les quatre types de fonctions génératrices [27] ou bien, ce qui revient au même, réécrire $\psi(\varphi)$ sous les formes équivalentes suivantes :

$$\psi(\varphi) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{\mathbb{R}^2} \exp[\frac{i}{\hbar}(I\varphi - F_2(I, q))]U_2(I, q)\psi(q)dq dI \quad (\text{A.38})$$

et :

$$\psi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{\mathbb{R}} \exp[\frac{i}{\hbar}(-F_1(q, \varphi))]U_1(q, \varphi)\psi(q)dq \quad (\text{A.39})$$

Montrons, ensuite, pourquoi l'exposant de l'exponentielle correspond bien à la fonction génératrice. Nous nous plaçons dans le premier cas, celui de la fonction F_2 (équation (A.36)). Calculons, pour cela, cette intégrale par la méthode de la phase stationnaire. Nous allons simplement faire pour l'instant un calcul partiel en nous intéressant seulement à l'exponentielle. On a donc :

$$\psi(q) \propto \exp\left[\frac{i}{\hbar}S(q)\right] \quad (\text{A.40})$$

et

$$\psi(\varphi) \propto \int_{\mathbb{R}^2} U_2(I,q) \exp\left[\frac{i}{\hbar}(I\varphi + S(q) - F_2(I,q))\right] dq dI \quad (\text{A.41})$$

Cherchons les points critiques; ils vérifient :

$$\begin{cases} S'(q) - \frac{\partial F_2}{\partial q}|_I = 0 \\ \varphi - \frac{\partial F_2}{\partial I}|_q = 0 \end{cases} \quad (\text{A.42})$$

d'où

$$\begin{cases} p = \frac{\partial F_2}{\partial q}|_I \\ \varphi = \frac{\partial F_2}{\partial I}|_q \end{cases} \quad (\text{A.43})$$

La fonction F_2 utilisée, qui pouvait a priori être quelconque au départ, vérifie les mêmes relations que la fonction génératrice de la transformation canonique considérée. Il s'agit donc bien de cette fonction génératrice que nous pouvons donc noter sans problème F_2 . Nous compléterons ce calcul par la suite.

A.3.2 OIF unitaire

Imposons, ensuite, à l'OIF d'être unitaire. Cette condition nous permettra de déterminer la fonction U_2 . Ecrivons, pour cela, les deux transformations inverses l'une de l'autre permettant de passer de $\psi(\varphi)$ à $\psi(q)$:

$$\psi(\varphi) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{\mathbb{R}^2} \exp\left[\frac{i}{\hbar}(I\varphi - F_2(I,q))\right] U_2(q,I) \psi(q) dq dI \quad (\text{A.44})$$

$$\psi(q) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{\mathbb{R}^2} \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(I\varphi - F_2(I,q))\right] U_2^*(q,I) \psi(\varphi) d\varphi dI \quad (\text{A.45})$$

U_2^* est le complexe conjugué de la fonction U_2 . En utilisant ces deux expressions, on obtient :

$$\psi(q) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int_{\mathbb{R}^4} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\chi\right] U_2(q,I) U_2^*(q',I') \psi(q') dq' dI' dI d\varphi \quad (\text{A.46})$$

où $\chi = -I\varphi + F_2(I, q) + I'\varphi - F_2(I', q')$.

En calculant cette intégrale par la méthode de la phase stationnaire, il vient finalement :

$$\psi(q) = \psi(q)|U_2(q, I)|^2 \left(\sqrt{\left(\frac{\partial^2 F_2}{\partial q \partial I} \right)^2} \right)^{-1} \quad (\text{A.47})$$

Ce qui implique, pour que la transformation soit effectivement unitaire, que :

$$|U_2(q, I)| = \left| \frac{\partial^2 F_2}{\partial q \partial I} \right|^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.48})$$

Remarquons toutefois que la phase de la fonction U_2 n'est pas déterminée par la condition de l'équation (A.48). On obtient, enfin, des résultats analogues pour les autres types de fonctions génératrices.

A.4 Quantification semi-classique

A.4.1 Calcul des fonctions d'onde semi-classique

Le but de cette partie est désormais de résoudre complètement et rigoureusement le problème posé au départ. Comme nous l'avons précédemment montré dans la partie (A.2), la transformation canonique pour un problème de vibration pose problème. Nous n'allons donc plus utiliser une transformation canonique, mais plutôt un OIF. Cet OIF permet de calculer la fonction d'onde semi-classique $\psi(\varphi)$ ce qui donne, par un raisonnement analogue à celui du paragraphe (A.2) (continuité de la fonction d'onde), les conditions exactes de quantification. L'espace des phases pour l'Hamiltonien de vibration est représenté à nouveau sur la figure (A.3). L'intervalle $[0, 2\pi]$ de variation de l'angle φ est découpé en quatre intervalles, chaque intervalle contenant un point tournant en p ou en q . Nous avons choisi, respectivement, pour les indices 1, 2, 3 et 4 les intervalles suivants : $[\frac{\pi}{4}, \frac{3\pi}{4}]$, $[\frac{7\pi}{4}, \frac{\pi}{4}]$, $[\frac{5\pi}{4}, \frac{7\pi}{4}]$ et $[\frac{3\pi}{4}, \frac{5\pi}{4}]$. Nous cherchons désormais à calculer la fonction d'onde semi-classique $\psi(\varphi)$ sur l'ensemble de l'intervalle $[0, 2\pi]$. Cette dernière sera obtenue à partir de $\psi(q)$ dans les zones où celle-ci est définie, c'est-à-dire dans les zones (1) et (3) et par $\psi(p)$ dans les zones (2) et (4). Les fonctions F_2 et F_4 sont des fonctions génératrices du problème considéré.

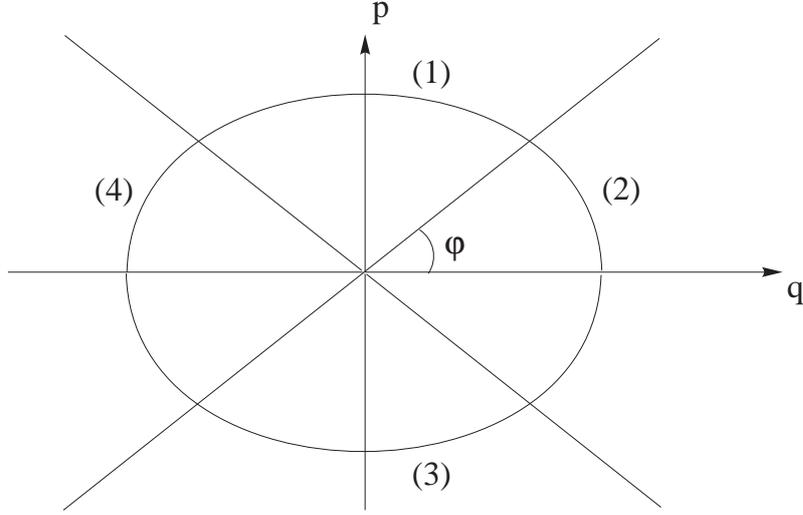


FIG. A.3 – Découpage de l'espace des phases d'un Hamiltonien décrivant une vibration.

Pour les zones (1) et (3), on a :

$$\psi(\varphi) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{\mathbb{R}^2} \exp\left[\frac{i}{\hbar}(I\varphi - F_2(I, q))\right] \sqrt{\left|\frac{\partial^2 F_2}{\partial q \partial I}\right|} \exp[i\alpha] \frac{A_\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon p_\varepsilon(q)}} \exp\left[\frac{i}{\hbar} S_\varepsilon(q)\right] dq dI \quad (\text{A.49})$$

α est un nombre complexe qui peut a priori dépendre de q et de I et qui correspond à la phase de U_2 , que l'on n'a pour l'instant pas encore déterminée. Utilisons la méthode de la phase stationnaire pour calculer cet intégrale. Notons pour cela :

$$\chi(q, I) = I\varphi - F_2(I, q) + S_\varepsilon(q) \quad (\text{A.50})$$

Les points critiques vérifient :

$$\begin{cases} \frac{\partial \chi}{\partial I} \Big|_{q_c, I_c} = 0 \Leftrightarrow \varphi = \frac{\partial F_2}{\partial I} \Big|_{q_c, I_c} \\ \frac{\partial \chi}{\partial q} \Big|_{q_c, I_c} = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial F_2}{\partial q} \Big|_{q_c, I_c} = \frac{dS_\varepsilon(q)}{dq} \Big|_{q_c} \end{cases} \quad (\text{A.51})$$

La dernière condition est automatiquement vérifiée d'après les définitions que nous avons utilisées pour F_2 et S_ε . $I_c = I$ est une constante déterminée par l'équation $E = \tilde{H}(I)$. q_c est, par contre, déterminée par la première équation du système (A.51).

Le calcul de la Hessienne nécessite le calcul de toutes les dérivées secondes de χ . On

a donc :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \chi}{\partial I^2} = -\frac{\partial^2 F_2}{\partial I^2} \\ \frac{\partial^2 \chi}{\partial q^2} = 0 \\ \frac{\partial^2 \chi}{\partial I \partial q} = -\frac{\partial^2 F_2}{\partial I \partial q} \end{cases} \quad (\text{A.52})$$

d'où :

$$H_{ess} = -\left(\frac{\partial^2 F_2}{\partial I \partial q}\right)^2 \quad (\text{A.53})$$

L'intégrale de l'équation (A.49) devient alors :

$$\psi(\varphi) = \frac{A_\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon p_\varepsilon(q_c)}} \sqrt{\left| \frac{\partial^2 F_2}{\partial q \partial I} \right|_{q_c}} \frac{1}{\left| \frac{\partial^2 F_2}{\partial q \partial I} \right|_{q_c}} \exp[i\alpha(\varphi)] \exp\left[\frac{i}{\hbar} I \varphi\right] \quad (\text{A.54})$$

Comme $p = \frac{\partial F_2}{\partial q}$ et $p_\varepsilon = \varepsilon \sqrt{\tilde{H}(I) - V(q)}$, on sait que :

$$|p_\varepsilon| = \left| \frac{\tilde{H}'(I)}{2 \frac{\partial^2 F_2}{\partial q \partial I}} \right| \quad (\text{A.55})$$

La fonction d'onde semi-classique en φ peut donc s'écrire après simplification :

$$\psi_n(\varphi) = A'_\varepsilon \exp[i\alpha(\varphi)] \exp\left[\frac{i}{\hbar} I \varphi\right] \quad (\text{A.56})$$

où $n = 1$ si $\varepsilon = +1$ et $n = 3$ si $\varepsilon = -1$. A'_ε est une constante.

Remarquons que la seule différence entre la fonction d'onde semi-classique de l'équation (A.34) (obtenue pour un Hamiltonien du type $H = \tilde{H}(I) = E$) et la fonction d'onde de l'équation (A.56) est la présence de la phase $\alpha(\varphi)$.

Pour les zones (2) et (4), nous devons partir d'une fonction d'onde semi-classique $\psi(p)$ et utiliser une fonction génératrice de type 4 que l'on notera F_4 . On obtient alors :

$$\psi(\varphi) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{\mathbb{R}^2} \exp\left[\frac{i}{\hbar}(I\varphi - F_4(I,p))\right] \sqrt{\left| \frac{\partial^2 F_4}{\partial p \partial I} \right|} \exp[i\beta] \frac{B_\varepsilon}{\sqrt{\gamma V'(q^\gamma)}} \exp\left[\frac{i}{\hbar} \tilde{S}^{\varepsilon,\gamma}(p)\right] dp dI \quad (\text{A.57})$$

Comme précédemment, l'exposant β correspond à la phase de la fonction complexe U_4 . Par des calculs similaires, on obtient finalement :

$$\psi_n(\varphi) = B'_\varepsilon \exp[i\beta(\varphi)] \exp\left[\frac{i}{\hbar} I \varphi\right] \quad (\text{A.58})$$

où $n = 2$ si $\varepsilon = +1$ et $n = 4$ si $\varepsilon = -1$.

A.4.2 Calcul des phases relatives

Nous n'avons a priori aucun moyen avec les hypothèses utilisées de calculer de façon absolue les phases des fonctions U_2 et U_4 . Nous allons simplement chercher leurs variations relatives suivant les valeurs de φ .

Pour cela, nous allons utiliser le fait que la fonction génératrice F_4 est la transformée de Legendre de la fonction F_2 . Les fonctions U_4 et U_2 sont donc reliées par une transformée de Fourier.

Comme $U_2(I, q) = \exp[i\alpha] \sqrt{\left| \frac{\partial^2 F_2}{\partial q \partial I} \right|} \exp\left[\frac{i}{\hbar} F_2(I, q)\right]$ et

$U_4(I, p) = \exp[i\beta] \sqrt{\left| \frac{\partial^2 F_4}{\partial p \partial I} \right|} \exp\left[\frac{i}{\hbar} F_4(I, p)\right]$, on a :

$$\begin{aligned} U_4(I, p) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{\mathbb{R}} \exp\left[-\frac{i}{\hbar} pq\right] U_2(I, q) dq \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{\mathbb{R}} \exp[i\alpha] \sqrt{\left| \frac{\partial^2 F_2}{\partial q \partial I} \right|} \exp\left[\frac{i}{\hbar} (F_2(I, q) - pq)\right] dq \end{aligned} \quad (\text{A.59})$$

Calculons cette intégrale par la méthode de la phase stationnaire. Les points critiques vérifient :

$$\frac{\partial F_2}{\partial I} \Big|_I - p = 0 \Leftrightarrow p = p_\varepsilon(q_c) = \varepsilon \sqrt{\tilde{H}(I) - V(q_c)} \quad (\text{A.60})$$

On a donc :

$$Hess = \frac{\partial^2 F_2(I, q)}{\partial q^2} \Big|_{I, q_c^\varepsilon} = \frac{\varepsilon(-V'(q_c^\varepsilon))}{2\sqrt{\tilde{H}(I) - V(q_c^\varepsilon)}} = \frac{-\varepsilon\gamma|V'(q_c^\varepsilon)|}{2\sqrt{\tilde{H}(I) - V(q_c^\varepsilon)}} \quad (\text{A.61})$$

Finalement nous obtenons :

$$U_4(I, p) = \exp[i\beta] \sqrt{\left| \frac{\partial^2 F_4}{\partial p \partial I} \right|} \exp\left[\frac{i}{\hbar} F_4(I, p)\right] \quad (\text{A.62})$$

C'est-à-dire que :

$$U_4(I, p) = \exp[i\alpha] \sqrt{\left| \frac{\partial^2 F_2}{\partial q \partial I} \right|_{q_c}} \sqrt{\frac{2\sqrt{\tilde{H}(I) - V(q_c)}}{|V'(q_c)|}} \exp\left[\frac{i}{\hbar} (F_2(I, q_c) - pq_c)\right] \exp\left[-i\varepsilon\gamma\frac{\pi}{4}\right] \quad (\text{A.63})$$

On a aussi $\frac{\partial F_4}{\partial p} \Big|_I = q = V^{-1}(\tilde{H}(I) - p^2)$, donc $\frac{\partial^2 F_4}{\partial p \partial I} = \frac{\tilde{H}'(I)}{V'(q_c)}$.

De plus, nous savons que $F_4(I,p) = F_2(I,q_c) - pq_c$, par conséquent l'égalité précédente se simplifie sous la forme :

$$\begin{aligned} U_4(I,p) &= \exp[i\beta] \sqrt{\left| \frac{\partial^2 F_4}{\partial p \partial I} \right|} \exp\left[\frac{i}{\hbar} F_4(I,p)\right] \\ &= \exp[i\alpha] \sqrt{\left| \frac{\partial^2 F_4}{\partial p \partial I} \right|} \exp\left[\frac{i}{\hbar} F_4(I,p)\right] \exp\left[-i\varepsilon\gamma \frac{\pi}{4}\right] \end{aligned} \quad (\text{A.64})$$

Ce qui implique la relation suivante entre les phases :

$$\beta(\varphi) = \alpha(\varphi) - \varepsilon\gamma \frac{\pi}{4} = \alpha(\varphi) - \text{sign}(p \star q) \frac{\pi}{4} \quad (\text{A.65})$$

A.4.3 Condition de quantification

Réécrivons à présent les 4 fonctions d'ondes semi-classiques sur les 4 intervalles précédents. La condition de quantification semi-classique sera obtenue en imposant la continuité de cette fonction $\psi(\varphi)$.

$$\begin{cases} \psi_1(\varphi) = A'_+ \exp[i\alpha(\varphi)] \exp\left[\frac{i}{\hbar} I\varphi\right] \\ \psi_2(\varphi) = B'_+ \exp[i\beta(\varphi)] \exp\left[\frac{i}{\hbar} I\varphi\right] \\ \psi_3(\varphi) = A'_- \exp[i\alpha(\varphi)] \exp\left[\frac{i}{\hbar} I\varphi\right] \\ \psi_4(\varphi) = B'_- \exp[i\beta(\varphi)] \exp\left[\frac{i}{\hbar} I\varphi\right] \end{cases} \quad (\text{A.66})$$

- Pour $\varphi = \frac{\pi}{4}$:

$$A'_+ \exp[i\alpha] \exp\left[\frac{i}{\hbar} I \frac{\pi}{4}\right] = B'_+ \exp[i\beta] \exp\left[\frac{i}{\hbar} I \frac{\pi}{4}\right] \quad (\text{A.67})$$

Comme $\beta = \alpha - \frac{\pi}{4}$, on obtient la condition suivante : $A'_+ = B'_+ \exp[-i\frac{\pi}{4}]$.

- Pour $\varphi = \frac{3\pi}{4}$:

$$A'_+ \exp[i\alpha] \exp\left[\frac{i}{\hbar} I \frac{3\pi}{4}\right] = B'_- \exp[i\beta] \exp\left[\frac{i}{\hbar} I \frac{3\pi}{4}\right] \quad (\text{A.68})$$

Comme $\beta = \alpha + \frac{\pi}{4}$, on obtient la condition suivante : $A'_+ = B'_- \exp[i\frac{\pi}{4}]$.

- Pour $\varphi = \frac{5\pi}{4}$:

$$A'_- \exp[i\alpha] \exp\left[\frac{i}{\hbar} I \frac{5\pi}{4}\right] = B'_- \exp[i\beta] \exp\left[\frac{i}{\hbar} I \frac{5\pi}{4}\right] \quad (\text{A.69})$$

Comme $\beta = \alpha - \frac{\pi}{4}$, on obtient la condition suivante : $A'_- = B'_- \exp[-i\frac{\pi}{4}]$.

- Pour $\varphi = \frac{7\pi}{4}$:

$$A'_- \exp[i\alpha] \exp\left[\frac{i}{\hbar} I \frac{7\pi}{4}\right] = B'_- \exp[i\beta] \exp\left[\frac{i}{\hbar} I \frac{-\pi}{4}\right] \quad (\text{A.70})$$

Comme $\beta = \alpha + \frac{\pi}{4}$, on obtient la condition suivante : $A'_- \exp[\frac{i}{\hbar} 2\pi I] = B'_+ \exp[i\frac{\pi}{4}]$.

L'angle φ varie continuellement pour chaque fonction d'onde semi-classique. Ainsi pour ψ_2 , φ appartient à l'intervalle $[-\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{4}]$ et pour ψ_3 , φ appartient, par contre, à l'intervalle $[\frac{5\pi}{4}, \frac{7\pi}{4}]$.

En utilisant les quatre égalités précédentes, on obtient :

$$\exp[-i\pi] \exp[-\frac{i}{\hbar} 2\pi I] = 1 \quad (\text{A.71})$$

La condition de quantification semi-classique est donc :

$$I = \hbar(n + \frac{1}{2}) \quad (\text{A.72})$$

Pour l'énergie, la condition de quantification est :

$$E = \tilde{H}(\hbar(n + \frac{1}{2})) \quad (\text{A.73})$$

Remarquons tout d'abord qu'il s'agit bien de la condition de quantification que nous attendions. On retrouve, par exemple, la présence des indices de Maslov. De plus, nous avons obtenu les véritables fonctions d'ondes semi-classiques en φ . En effet, si nous étions partis directement d'un Hamiltonien de la forme $H = \tilde{H}(I)$, ces fonctions auraient eu la forme suivante :

$$\psi(\varphi) = A \exp[\frac{i}{\hbar} I \varphi] \quad (\text{A.74})$$

Nous aurions donc négligé un facteur de phase responsable de la présence des indices de Maslov.

A.5 Conclusion

Nous avons donc montré dans cette annexe toute l'utilité des opérateurs intégraux de Fourier, notamment pour déterminer à l'ordre \hbar les transformations des fonctions d'onde semi-classique à partir d'une transformation canonique donnée. Au contraire de cette dernière, ils permettent de plus de rétablir rigoureusement les indices de Maslov.

Nous avons traité dans cette annexe un cas relativement simple à un seul degré de liberté et avec deux points tournants. La présence d'un nombre de points tournants plus important ne pose pas de problème d'un point de vue conceptuel, les calculs sont simplement

A.5. CONCLUSION

plus compliqués. Il faut appliquer la méthode que nous avons exposée au voisinage de chacun de ces points et ensuite raccorder les différentes contributions. L'augmentation du nombre de degrés de liberté pose, quant à lui, un véritable problème (sauf pour le cas séparable) même dans le cas usuel de la mécanique semi-classique [75] (ne serait-ce que pour trouver les chemins d'intégration adéquats). Ces problèmes sont l'objet de recherches actuelles.

Références

- [1] Ruelle, D. *Le Monde 2000* .
- [2] Gutzwiller, M. C. *Chaos in Classical and Quantum Mechanics*; Springer-Verlag: New York Heidelberg Berlin, 1990.
- [3] Messiah, A. *Mécanique Quantique tome 1*; Dunod: Paris, 1995.
- [4] *Nature* **1992**, *355*, 133.
- [5] Child, M. S. *Semiclassical Mechanics with Molecular Applications*; Oxford Science Publications: Oxford, 1991.
- [6] Joyeux, M.; Sugny, D. *Canadian Journal of Physics* **2002**, à paraître,.
- [7] Barchewitz, P. *Spectroscopie atomique et moléculaire*; Masson: Paris, 1971.
- [8] Boiron, M. *Etude semi-classique de molécules à deux niveaux électroniques couplés et propagation de paquets d'ondes par trajectoires complexes.*; Thèse: Université de Grenoble I, 1995.
- [9] Baer, M. *Chem. Phys.* **2000**, *259*, 123.
- [10] Longuet-Higgins, H. C. *Adv. Spectrosc.* **1961**, *2*, 429.
- [11] Köppel, H.; Domcke, W.; Cederbaum, L. S. *Adv. Chem. Phys.* **1984**, *57*, 59.
- [12] Thiel, A.; Köppel, H. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 9371.
- [13] Pacher, T.; Cederbaum, L. S.; Köppel, H. *Adv. Chem. Phys.* **1993**, *84*, 293.
- [14] Hollebeek, T.; Ho, T. S.; Rabitz, H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1999**, *50*, 537.
- [15] Schatz, G. *In Reaction and Molecular Dynamics*; Springer: Berlin, 2000.
- [16] Ishikawa, H.; Field, R. W.; Farantos, S. C.; Joyeux, M.; Koput, J.; Beck, C.; Schinke, R. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1999**, *50*, 443.

- [17] Bacic, Z.; Light, J. C. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1989**, *40*, 469.
- [18] Tennyson, J.; Miller, S.; Henderson, J. R. *In Methods in Computational Chemistry*; Plenum: New-york, 1992.
- [19] Carrington, T. J. *In Encyclopedia of Computational Chemistry*; John Wiley and Sons: Chichester, 1998.
- [20] Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloë, F. *Mécanique Quantique, tome 1.*; Hermann: Paris, 1977.
- [21] Light, J. C. *In Time-Dependent Quantum Molecular Dynamics*; Plenum Press: New York, 1992.
- [22] Wall, M. R.; Neuhauser, D. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 8011.
- [23] Mandelshtam, V. A.; Grozdanov, T. P.; Taylor, H. S. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 10074.
- [24] Dobbyn, A. J.; Stumpf, M.; Keller, H. M.; Schinke, R. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 9947.
- [25] Landau, L. *Mécanique Quantique*; Mir: Moscou, 1975.
- [26] Tabor, M. *Chaos and integrability in nonlinear dynamics*; Wiley and sons: New-York, 1989.
- [27] Goldstein, H. *Classical Mechanics*; 2nd édition, Addison-Wesley: New York, 1980.
- [28] Landau, L. *Mécanique*; Mir: Moscou, 1975.
- [29] Ott, E. *Chaos in dynamical systems*; Cambridge University Press: Cambridge, 1993.
- [30] Sadovskii, D. A.; Delos, J. B. *Phys. Rev. E* **1996**, *54*, 2033.
- [31] Lichtenberg, A. J.; Leiberman, M. A. *Regular and Stochastic Motion*; Springer-Verlag: New York Heidelberg Berlin, 1983.
- [32] Reinhardt, W. P. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2158.
- [33] Pollet, J. *Analyse semi-classique d'un système d'équations de Schrödinger couplées: Formule de Landau-Zener*; Thèse: Université de Grenoble I, 1997.
- [34] Birkhoff, G. D. *Dynamical Systems*; AMS Colloquium, New-York: 1966.
- [35] Gustavson, F. G. *Astron. J.* **1966**, *670*,.

- [36] Swimm, R. T.; Delos, J. B. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 1706.
- [37] Uzer, T.; Noid, D. W.; Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 4412.
- [38] Dragt, A. J.; Finn, J. M. *J. Math. Phys.* **1976**, *17*, 2215.
- [39] Dragt, A. J.; Finn, J. M. *J. Math. Phys.* **1979**, *20*, 2649.
- [40] Dragt, A. J.; Forest, E. *J. Math. Phys.* **1983**, *24*, 2734.
- [41] Sugny, D. *Résultats non publiés* .
- [42] Vleck, J. H. V. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *22*, 213.
- [43] Sibert, E. L. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 4378.
- [44] Polyansky, O. L.; Jensen, P.; Tennyson, J. *J. Mol. Spec.* **1996**, *178*, 184.
- [45] Meyer, R.; Günthard, H. H. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 1510.
- [46] Jr, E. B. W.; Decius, J. C.; Cross, P. C. *Molecular Vibrations*; Dover Publications, INC.: New York, 1955.
- [47] Joyeux, M. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 2111.
- [48] Joyeux, M. *Communication personnelle* .
- [49] Chapuisat, X.; Saint-Espes, C. *Chem. Phys.* **1992**, *159*, 391.
- [50] Lauvergnat, D.; Nauts, A.; Justum, Y.; Chapuisat, X. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 6592.
- [51] Miller, W. H.; Handy, N. C.; Adams, J. E. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 99.
- [52] McCoy, A. B.; Sibert, E. L. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3488.
- [53] McCoy, A. B.; Sibert, E. L. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3476.
- [54] McCoy, A. B.; Sibert, E. L. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2938.
- [55] Murrell, J. N.; Carter, S.; Halonen, L. O. *J. Mol. Spectrosc.* **1982**, *93*, 307.
- [56] Bowman, J. M.; Gazdy, B.; Bentley, J.; Lee, T. J.; Dateo, C. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 308.
- [57] Bacic, Z. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3456.
- [58] Saint-Espes, C.; Chapuisat, X.; Schneider, F. *Chem. Phys.* **1992**, *159*, 377.
- [59] Bentley, J. A.; Huang, C. M.; Wyatt, R. E. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5207.

- [60] Chapuisat, X.; Saint-Espes, C.; Zuhrt, C.; Zülicke, L. *Chem. Phys.* **1997**, *217*, 43.
- [61] Saint-Espes, C.; Chapuisat, X.; Zuhrt, C. *Chem. Phys.* **1994**, *188*, 33.
- [62] Light, J. C.; Bacic, Z. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 4008.
- [63] Meyer, H. D.; Miller, W. H. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 2156.
- [64] Mahapatra, S.; Köppell, H.; Cederbaum, L. S.; Stampfub, P.; W.Wenzel, *Chem. Phys.* **2000**, *259*, 211.
- [65] Salzgeber, R. F.; Mandelshtam, V.; Schlier, C.; Taylor, H. S. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 3756.
- [66] Grebenschikov, S. Y.; Beck, C.; Flöthman, H.; Schinke, R.; S.Kato, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 619.
- [67] Jost, R.; Joyeux, M.; Jacon, M. *Chem. Phys.* **2002**, *sous presse*.
- [68] Joyeux, M.; Sugny, D.; Tyng, V.; Kellman, M. E.; Ishikawa, H.; Field, R. W.; C.Beck; R.Schinke, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 4162.
- [69] Joyeux, M.; Grebenschikov, S. Y.; Schinke, R. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8342.
- [70] Jost, R.; Joyeux, M.; Skokov, S.; Bowman, J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 6807.
- [71] Founargiotakis, M.; Farantos, S. C.; Tennyson, J. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 1598.
- [72] Farantos, S. C.; Llorente, J. M. G.; Hahn, O.; Taylor, H. S. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 76.
- [73] Beck, C.; Schinke, R.; Koput, J. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 8446.
- [74] Joyeux, M. *Chem. Phys* **1997**, *221*, 269.
- [75] Percival, I. C. *Adv. Chem. Phys.* **1977**, *36*, 1.
- [76] Maslov, V. P.; Fedoriuk, M. V. *Semiclassical Approximations in Quantum Mechanics*; Deidel: Dordrecht, 1981.
- [77] Heller, E. J. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 1515.
- [78] Joyeux, M. *Chem. Phys* **1996**, *203*, 281.
- [79] Skokov, S.; Peterson, K. A.; Bowman, J. M. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 2662.
- [80] Peterson, K. A.; Skokov, S.; Bowman, J. M. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7446.

- [81] Skokov, S.; Peterson, K. A.; Bowman, J. M. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *312*, 494.
- [82] Weib, J.; Hauschildt, J.; Grebenschikov, S. Y.; Düren, R.; Schinke, R.; Koput, J.; Stamatiadis, S.; Farantos, S. C. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 77.
- [83] Joyeux, M.; Sugny, D.; Lombardi, M.; Jost, R.; Schinke, R.; Sokov, S.; Bowman, J. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9610.
- [84] Farantos, S. C. *Int. Rev. Phys. Chem.* **1996**, *15*, 345.
- [85] Farantos, S. C. *Comp. Phys. Comm.* **1998**, *108*, 240.
- [86] Vrahatis, M. N.; Perdiou, A. E.; Kalantonis, A. E.; Perdios, V. S.; Papadakis, E. A.; Prosmiiti, R.; Farantos, S. C. *Comp. Phys. Comm.* **2001**, *138*, 53.
- [87] Husimi, K. *Proc. Phys. Math. Soc. Jpn.* **1940**, *22*, 264.
- [88] Weissman, Y.; Jortner, J. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 1486.
- [89] Takahashi, K.; Saito, N. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 645.
- [90] Shirts, R. B.; Reinhardt, W. P. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 5204.
- [91] Davis, M. J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 106.
- [92] Jaffé, C.; Reinhardt, W. P. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 5191.
- [93] Davis, M. J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 4507.
- [94] Miller, W. H. *Adv. Chem. Phys.* **1974**, *25*, 69.
- [95] de Verdière, Y. C. *L'Enseignement Mathématique* **1998**, *44*, 23.
- [96] de Verdière, Y. C. *Méthodes semi-classiques et théorie spectrale*; non publié: 2000.
- [97] de Verdière, Y. C.; Parisse, B. *Comm. Part. Diff. Equa.* **1994**, *19*, 1553.
- [98] de Verdière, Y. C.; Parisse, B. *Annale I.H.P.(physique théorique)* .
- [99] de Verdière, Y. C.; Lombardi, M.; Pollet, J. *Annale I.H.P.(physique théorique)* **1999**, *71*, 95.