



**HAL**  
open science

# Des fondements théoriques des concepts et méthodes de la chimie quantique à l'analyse et la prédiction d'observations

Patrick Cassam-Chenaï

► **To cite this version:**

Patrick Cassam-Chenaï. Des fondements théoriques des concepts et méthodes de la chimie quantique à l'analyse et la prédiction d'observations. Physique Quantique [quant-ph]. Université Nice Sophia Antipolis, 2003. tel-00919529

**HAL Id: tel-00919529**

**<https://theses.hal.science/tel-00919529>**

Submitted on 16 Dec 2013

**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.

*Université de Nice-Sophia Antipolis*

Document de synthèse pour l'obtention de l'habilitation à  
diriger des recherches

**Des fondements théoriques des  
concepts et méthodes de la chimie  
quantique à l'analyse et la prédiction  
d'observations**

*Habilitation à diriger des recherches présentée par*

Patrick CASSAM-CHENAÏ,

*soutenue le 17 Juin 2003 devant le jury composé de :*

J.-M. Lemaire      Président

J.-P. Daudey

M. Defranceschi

M. Faurobert

C. Leforestier

# Table des matières

<b>I</b>	<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>5</b>
<b>1</b>	<b>FORMATION</b>	<b>5</b>
1.1	Diplômes universitaires . . . . .	5
1.2	Écoles pour chercheurs . . . . .	5
<b>2</b>	<b>ACTIVITÉS PROFESSIONNELLES</b>	<b>6</b>
2.1	Postes occupés . . . . .	6
2.2	Distinctions . . . . .	6
2.3	Participation à des ateliers ou groupes de travail . . . . .	6
2.4	Séjours à l'étranger . . . . .	6
2.5	Évaluation de la recherche . . . . .	7
<b>3</b>	<b>ENCADREMENT DE LA RECHERCHE</b>	<b>7</b>
3.1	Second cycle . . . . .	7
3.2	Troisième cycle . . . . .	8
<b>II</b>	<b>SYNTHÈSE DES RECHERCHES EFFECTUÉES DEPUIS LA THÈSE</b>	<b>9</b>
<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Fondements théoriques des concepts et méthodes de la chimie quantique</b>	<b>11</b>
2.1	$p$ -Espace interne et forme canonique d'une fonction d'onde fermionique . . . . .	11
2.1.1	Le concept de $p$ -Espace interne . . . . .	11
2.1.2	Décomposition en somme directe d'une fonction d'onde . . . . .	13
2.2	Une définition quantique du concept de structure moléculaire . . . . .	15
2.2.1	Le problème du mouvement des noyaux . . . . .	16
2.2.2	Le problème du principe variationnel pour les atomes dans les molécules . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Analyse et prédiction d'observations physiques</b>	<b>19</b>
3.1	Contribution à l'analyse d'expérience de diffraction de neu- trons polarisés . . . . .	19
3.1.1	Dispositif expérimental . . . . .	19
3.1.2	Hypothèses nécessaires à l'interprétation théorique . . . . .	20
3.1.3	Étude détaillée du cristal de $Cs_3CoCl_5$ . . . . .	24

3.2	Prédiction des signatures spectrales de molécules d'intérêt astrochimique ou atmosphérique . . . . .	28
3.2.1	L'hamiltonien de Watson . . . . .	28
3.2.2	La méthode VMFCI . . . . .	29
3.2.3	La méthode de perturbation de Rayleigh-Schrödinger généralisée . . . . .	32
3.2.4	Application au méthane . . . . .	36
<b>4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>39</b>
<b>5</b>	<b>PUBLICATIONS ANNEXÉES</b>	<b>43</b>

## Table des figures

1	Densité électronique le long de l'axe reliant les deux noyaux de la molécule $N_2$ dans l'état électronique $X^1\Sigma_g^+$ , sur une tranche de 0.5 u.a. autour d'un noyau d'azote pour la densité de charge statique $\rho_e$ (pointillés), et pour la densité de charge moyennée sur le premier état vibrationnel excité, $\bar{\rho}$ , (ligne pleine). . . . .	17
2	Dispositif d'une expérience de diffraction de neutrons polarisés	20
3	Densité de la composante du spin parallèle au champ (en u. a.) pour un plan comprenant un atome de cobalt (au centre) et deux atomes de chlore, lorsque le champ est appliqué parallèlement à l'axe $c$ . Cette distribution ne présente aucune polarisation de spin bien qu'elle corresponde à un opérateur densité qui réalise un $\chi^2$ de 0.971 . . . . .	26
4	Densité de courant orbital (en $10^{-1}$ u. a.) autour du cobalt, lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe $c$ qui pointe vers le haut de la figure. L'arête du cube correspond à une distance de 2 u.a. La couleur des flèches est une fonction du module du vecteur courant. . . . .	27
5	Branche-Q de l'état vibrationnel fondamental du méthane à 296 K. Erreurs relatives entre les fréquences de transition calculées et celles dans HITRAN en ordonnée, fréquences (en $cm^{-1}$ ) en abscisse (a) $^{12}CH_4$ (b) $^{13}CH_4$ . . . . .	37
6	Branche-Q de l'état vibrationnel fondamental du méthane à 296 K. Erreurs relatives entre les intensités calculées en [ $cm^{-1} / (molécule.cm^{-2})$ ] et celles dans HITRAN en ordonnée, fréquences (en $cm^{-1}$ ) en abscisse (a) $^{12}CH_4$ (b) $^{13}CH_4$ . . . . .	37
7	Branche-Q de l'état vibrationnel fondamental du méthane à 500K. Comparaison des spectres extrapolés à partir d'HITRAN pour $^{12}CH_4$ (a) et $^{13}CH_4$ (b) avec les spectres calculés <i>ab initio</i> pour $^{12}CH_4$ (c) et $^{13}CH_4$ (d). Unités comme dans HITRAN ; intensités en [ $cm^{-1} / (molécule . cm^{-2})$ ], nombre d'onde en $cm^{-1}$ . Abondances isotopiques : 0.988274 pour $^{12}CH_4$ , 0.0111031 pour $^{13}CH_4$ . . . . .	38

# Première partie

# CURRICULUM VITAE

CASSAM-CHENAÏ Patrick

*né le* 16-12-1965 à Avignon (84)

*Nationalité* : française

*Situation de famille* : marié, 1 enfant

*Adresse professionnelle* : LETMEX, Physique-Recherche, Faculté des Sciences, Parc Valrose, 06108 NICE cedex 2.

*Tél.* : 04 92 07 65 74

## 1 FORMATION

### 1.1 Diplômes universitaires

- \* Entrée à l'École Normale Supérieure de la rue d'Ulm , (rang : 2, 1986).
- \* Licence de mathématiques de l'Université de Paris 6 (1986).
- \* Licence de chimie de l'Université de Paris 6 (1987).
- \* Maîtrise de chimie-physique de l'Université de Paris 6 (1988).
- \* Module de maîtrise de mathématiques de l'Université de Paris 6 (Formes quadratiques et groupes classiques, 1988).
- \* DEA de physique quantique de l'Université de Paris 6 (1988).
- \* Magistère inter-universitaire de chimie (1989).
- \* Thèse de doctorat de l'Université de Paris 6 (1992).
- \* Module de maîtrise de mathématiques de l'Université de Paris 6 (Représentation linéaire des groupes finis, 1993).

### 1.2 Écoles pour chercheurs

- \* École d'été de Chimie Théorique (Oxford, Royaume-Uni, 1988).
- \* École de l'OTAN sur la "Chimie dans l'espace" (Erice, Italie, 1989).
- \* Module "Avancées dans l'analyse des génomes" lors des journées interdisciplinaires pour les jeunes chercheurs du CNRS (Paris, 1994).
- \* École thématique CNRS-INSERM-INRA : Interactions Chimie-Biologie "Le vieillissement : de la chimie à la clinique" (La Londe-les-Maures, 1996).
- \* École thématique CNRS : Les traces du vivant & l'origine de la vie (La Colle-sur-Loup, 2001).

## 2 ACTIVITÉS PROFESSIONNELLES

### 2.1 Postes occupés

- \* Élève Professeur Stagiaire à l'École Normale Supérieure (1986-1990).
- \* "Research Associate" à l'Université d'Australie Occidentale (1990-1992).
- \* "Research Officer" à l'Université d'Australie Occidentale (1992).
- \* Chargé de Recherches 2<sup>nd</sup> classe au CNRS (1992-1996).
- \* "Honorary Research Fellow" à l'Université d'Australie Occidentale.
- \* Chargé de Recherches 1<sup>ère</sup> classe au CNRS (depuis le 01/10/1996).

### 2.2 Distinctions

- \* Médaille de bronze du CNRS 1996.

### 2.3 Participation à des ateliers ou groupes de travail

- \* "La science avec le satellite ODIN" (Observatoire d'Onsala, Suède, 1994).
- \* "Approches statiques et dynamiques dans la méthode du champ moyen, du noyau à la molécule" (Bruxelles, Belgique, 1996).
- \* Membre du groupe de travail sur l'astrochimie de la Société Royale de Chimie

### 2.4 Séjours à l'étranger

- \* Séjour à l'Université de Naples. Calculs semi-empiriques de chemins réactionnels mettant en jeu des hydrocarbures aromatiques polycycliques (V. Barone, Italie, 1989).
- \* Séjour d'un mois au centre de recherche IBM de San Jose. Application du formalisme de l'algèbre extérieure à la chimie quantique. (A.D. McLean, Californie, 1990).
- \* Stage post-doctoral à l'Université d'Australie Occidentale. Collaboration sur des problèmes théoriques liés au calcul *ab initio* de densités de spin (G.S. Chandler et M.D. Gould, Australie Occidentale, 1991-1992).
- \* Séjour de trois mois à l'Université d'Australie Occidentale. Développement d'une méthode d'optimisation de densités d'ensemble à partir de facteurs de structure expérimentaux (G.S. Chandler et B.N. Figgis, Australie Occidentale, 1993).
- \* Bref séjour à l'Université Libre de Bruxelles. Collaboration sur le calcul des spectres ro-vibrationnels de systèmes de moyenne dimension (J. Liévin, Belgique, 1993).
- \* Séjour de trois mois à l'Université d'Australie Occidentale. Optimisation de fonctions gaussiennes sur des fragments moléculaires

(G.S. Chandler et D. Jayatilaka, Australie Occidentale, 1994).

\* Séjour de trois mois à l'Université d'Australie Occidentale.

Collaboration franco-australienne de l'INSU : Étude de l'effet spin-orbite sur les spectres infrarouges d'hydrocarbures aromatiques polycycliques liés à des métaux de transition

(G.S. Chandler et D. Jayatilaka, Australie Occidentale, 1995).

\* Séjour de trois mois à l'Université d'Australie Occidentale. Optimisation de fonctions gaussiennes contractées sur des fragments moléculaires

(G.S. Chandler et D. Jayatilaka, Australie Occidentale, 1996).

\* Séjour de trois mois à l'Université d'Australie Occidentale. Obtention de densités de champ magnétique moléculaire dues au spin ou au courant orbital à partir de facteurs de structure expérimentaux.

(G.S. Chandler et D. Jayatilaka, Australie Occidentale, 1997).

\* Plusieurs séjours à l'Université Libre de Bruxelles.

Collaboration franco-belge TOURNESOL : Contribution à l'analyse et à la prédiction des signatures spectrales de molécules d'intérêt atmosphérique ou interstellaire.

(J. Liévin, Belgique, 1997-99).

\* Séjour de trois mois à l'Université d'Australie Occidentale.

Développement d'un code d'interaction de configurations fondé sur le nouveau concept d'excitation de  $p$ -orbitales internes.

(G.S. Chandler et D. Jayatilaka, Australie Occidentale, 1998).

\* Séjour de trois mois à l'Université d'Australie Occidentale. Contribution à l'analyse des expériences de diffraction de neutrons polarisés.

(G.S. Chandler et D. Jayatilaka, Australie Occidentale, 1999).

\* Séjour d'un mois à l'Université d'Australie Occidentale. Contribution à l'analyse des expériences de diffraction de neutrons polarisés.

(G.S. Chandler et D. Jayatilaka, Australie Occidentale, 2000).

## 2.5 Évaluation de la recherche

"Referee" pour *Journal of Physics B*.

"Referee" pour *Theoretical Chemical Accounts*.

# 3 ENCADREMENT DE LA RECHERCHE

## 3.1 Second cycle

Matthieu LENGAIGNE (Magistère Inter-universitaire de Physique de l'École Normale Supérieure, 1998)

Jérôme ROCCIA (Magistère Inter universitaire de Physique de Paris 11, 2002)

### **3.2 Troisième cycle**

J'ai co-encadré avec G. S. Chandler les Ph. D de :

Stephen K. WOLFF, (1992 à 1994, Ph. D soumis à examen le 24/03/1995)

Zucheng LI, (1996 à 1999, Ph. D soumis à examen en Janvier 2000)

J'ai aussi encadré un postdoc, le Dr. G. Granucci, entre 1995 et 1997.

# Deuxième partie

# SYNTHÈSE DES

# RECHERCHES EFFECTUÉES

# DEPUIS LA THÈSE

## 1 Introduction

Le problème typique du physicien théoricien, tel qu'il peut être décrit dans certains manuels scolaires, consiste à rendre compte de faits expérimentaux et d'observations à l'aide d'un modèle théorique. L'expérimentateur (qui peut être la même personne) quant à lui valide ou invalide le modèle au moyen de nouvelles expériences. Pour le physicien et épistémologiste Thomas S. Kuhn ("La structure des révolutions scientifiques", 1960), cette vision du progrès scientifique qui suppose, notons le en passant, que l'on ait affaire à des théories réfutables au sens de Popper, est quelque peu naïve. En effet, expérimentateurs et théoriciens sont déjà de connivence pour accepter les mêmes paradigmes au sens de Kuhn, c'est-à-dire en particulier qu'il y a accord, en général tacite, sur les problèmes susceptibles d'être formulés. Ils répondent malgré eux à des questions qu'ils ne se sont pas posés.

Notre travail s'inscrit dans le cadre orthodoxe de la théorie quantique. Nous avons cependant tenté de répondre à quelques questions que l'on omet généralement de poser. Ceci aussi bien au niveau des méthodes et des concepts de la chimie théorique qu'au niveau de l'analyse de données expérimentales. Par exemple, dans nos travaux théoriques nous nous sommes demandé si la définition de certains concepts tenus pour fondamentaux était véritablement indépendante de toute approximation ou représentation arbitraire, et inversement si d'autres concepts supposés liés à une approximation particulière, ne pouvaient pas être étendus ou avoir une signification plus profonde que celle qu'on leur accorde habituellement (cas des surfaces de Born-Oppenheimer). Dans nos travaux d'analyse de données nous avons tenté de remonter à des données expérimentales aussi brutes que possible pour éviter les biais que peuvent introduire les traitements qu'elles subissent. Ces traitements sont fonctions des modèles physiques auxquels les données sont supposées se conformer et que nous avons remis en question.

Depuis notre thèse, nous nous sommes efforcé de maintenir un équilibre entre une recherche fondamentale tournée vers la théorie et permettant de voir de façon plus synthétique ou plus critique, certains aspects de la chimie

quantique, et une recherche tournée vers l'expérience et les applications astrophysiques. La présentation de nos travaux s'articulera donc naturellement sur deux volets.

Notons aussi que cette présentation n'est pas exhaustive. En particulier nous n'aborderons pas ici nos travaux sur les hydrocarbures polycycliques aromatiques [9, 21] qui entrent dans une des thématiques traditionnelles du LETMEX. Notre exposé se limitera aux principaux projets de recherches dont nous avons eu l'initiative et qui ont donné lieu à des collaborations, (nous renvoyons le lecteur à la référence [16] pour un travail sur les bases flottantes dont il ne sera pas non plus question dans cette présentation). Ce choix nous a paru conforme à l'esprit de l'habilitation à diriger des recherches.

## 2 Fondements théoriques des concepts et méthodes de la chimie quantique

### 2.1 $p$ -Espace interne et forme canonique d'une fonction d'onde fermionique

Cette première thématique est le prolongement direct de notre thèse où nous avons tenté de jouer le rôle de passeur entre la chimie quantique et un domaine des mathématiques : l'algèbre extérieure. Depuis, de nouveaux développements ont donné lieu à plusieurs publications [12, 15, 18, 33]. Nous n'exposerons ici que quelques aspects de ces travaux parmi les plus récents.

Il est difficile de mettre des étudiants de chimie ou de physique sur des sujets très mathématiques. Nous avons encadré un postdoc sur une application du concept d'espace interne que nous avons introduit dans notre thèse. Plus récemment, quelques temps après notre arrivée à Nice, nous avons amené à notre sujet un mathématicien travaillant à l'UNSA, le Dr. F. Patras. Cette collaboration est d'ores et déjà très productive, puisque nous avons rédigé en commun un article important [26], soumis à publication, introduisant le formalisme des algèbres de Hopf pour les systèmes de particules fermioniques identiques. Nous avons en particulier défini un nouveau concept, la profondeur d'une fonction d'onde, et montré comment les outils de l'algèbre de Hopf fermionique permettaient de segmenter le traitement d'une fonction d'onde multi-configurationnelle en proposant un algorithme parallélisable pour l'extraction de l'espace interne.

#### 2.1.1 Le concept de $p$ -Espace interne

Le concept d'espace interne est la traduction en chimie quantique du concept mathématique de sous-espace associé à un vecteur décomposable de l'algèbre extérieure. Il s'est avéré particulièrement utile pour l'étude des méthodes variationnelles de la chimie quantique [8] et pour réaliser une transformation [7, 33] qui peut être considérée comme l'inverse de la transformation MO-VB d'Hiberty et Leforestier [36]. Le  $p$ -espace interne,  $\mathcal{I}^p[\Psi]$ , d'une fonction d'onde à  $n$ -fermions  $\Psi$ , en est une généralisation qui se définit dans le formalisme de l'algèbre extérieure par :

$$\mathcal{I}^p[\Psi] := \{\phi \in \wedge^p \mathcal{H}, \exists \Phi \in \wedge^{n-p} \mathcal{H}, \Phi \leftrightarrow \Psi = \phi\}. \quad (1)$$

où  $\wedge^p \mathcal{H}$  est la puissance extérieure  $p^{\text{ième}}$  de l'espace de Hilbert, et  $\leftrightarrow$  le produit intérieur. C'est l'ensemble des fonctions à  $p$ -fermions que l'on obtient en annihilant une fonction à  $(n-p)$ -fermions dans  $\Psi$  de toutes les manières possibles, c'est-à-dire lorsque l'on parcourt l'ensemble des fonctions à  $(n-p)$ -

fermions.

L'espace interne défini dans notre thèse correspond au cas  $p = 1$ . Une base de ses éléments appelés "spin-orbitales internes" permet d'exprimer une fonction d'onde à l'aide du plus petit nombre possible de spin-orbitales. Par exemple, considérons un système de 5 fermions de spin  $\frac{1}{2}$  et la fonction d'onde suivante, développée sur 16 configurations, elles-mêmes construites à l'aide de 12 spin-orbitales orthonormales (6 de spin  $\alpha = \frac{1}{2}$ ,  $\phi_1^\alpha, \dots, \phi_6^\alpha$ , et 6 de spin  $\beta = -\frac{1}{2}$ ,  $\phi_1^\beta, \dots, \phi_6^\beta$ ),

$$\begin{aligned} \Psi = \frac{1}{4} \{ & \phi_1^\alpha \wedge \phi_3^\alpha \wedge \phi_5^\alpha \wedge \phi_1^\beta \wedge \phi_3^\beta + \phi_1^\alpha \wedge \phi_3^\alpha \wedge \phi_6^\alpha \wedge \phi_1^\beta \wedge \phi_4^\beta \\ & + \phi_1^\alpha \wedge \phi_4^\alpha \wedge \phi_6^\alpha \wedge \phi_1^\beta \wedge \phi_3^\beta + \phi_1^\alpha \wedge \phi_4^\alpha \wedge \phi_5^\alpha \wedge \phi_1^\beta \wedge \phi_4^\beta + \phi_1^\alpha \wedge \phi_3^\alpha \wedge \phi_5^\alpha \wedge \phi_2^\beta \wedge \phi_3^\beta \\ & + \phi_1^\alpha \wedge \phi_3^\alpha \wedge \phi_6^\alpha \wedge \phi_2^\beta \wedge \phi_4^\beta + \phi_1^\alpha \wedge \phi_4^\alpha \wedge \phi_6^\alpha \wedge \phi_2^\beta \wedge \phi_3^\beta + \phi_1^\alpha \wedge \phi_4^\alpha \wedge \phi_5^\alpha \wedge \phi_2^\beta \wedge \phi_4^\beta \\ & + \phi_2^\alpha \wedge \phi_3^\alpha \wedge \phi_5^\alpha \wedge \phi_1^\beta \wedge \phi_3^\beta + \phi_2^\alpha \wedge \phi_3^\alpha \wedge \phi_6^\alpha \wedge \phi_1^\beta \wedge \phi_4^\beta + \phi_2^\alpha \wedge \phi_4^\alpha \wedge \phi_6^\alpha \wedge \phi_1^\beta \wedge \phi_3^\beta \\ & + \phi_2^\alpha \wedge \phi_4^\alpha \wedge \phi_5^\alpha \wedge \phi_1^\beta \wedge \phi_4^\beta + \phi_2^\alpha \wedge \phi_3^\alpha \wedge \phi_5^\alpha \wedge \phi_2^\beta \wedge \phi_3^\beta + \phi_2^\alpha \wedge \phi_3^\alpha \wedge \phi_6^\alpha \wedge \phi_2^\beta \wedge \phi_4^\beta \\ & \left. + \phi_2^\alpha \wedge \phi_4^\alpha \wedge \phi_6^\alpha \wedge \phi_2^\beta \wedge \phi_3^\beta + \phi_2^\alpha \wedge \phi_4^\alpha \wedge \phi_5^\alpha \wedge \phi_2^\beta \wedge \phi_4^\beta \right\}. \end{aligned} \quad (2)$$

Cette même fonction peut se ré-exprimer à l'aide des 8 spin-orbitales internes,  $\{\psi_1^\alpha, \psi_1^\beta, \phi_3^\alpha, \phi_3^\beta, \phi_4^\alpha, \phi_4^\beta, \phi_5^\alpha, \phi_6^\alpha\}$ , où,

$$\psi_1^\alpha := \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1^\alpha + \phi_2^\alpha), \quad \psi_1^\beta := \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1^\beta + \phi_2^\beta). \quad (3)$$

On obtient alors le développement plus simple suivant :

$$\begin{aligned} \Psi = \frac{1}{2} \{ & \psi_1^\alpha \wedge \phi_3^\alpha \wedge \phi_5^\alpha \wedge \psi_1^\beta \wedge \phi_3^\beta + \psi_1^\alpha \wedge \phi_3^\alpha \wedge \phi_6^\alpha \wedge \psi_1^\beta \wedge \phi_4^\beta \\ & + \psi_1^\alpha \wedge \phi_4^\alpha \wedge \phi_6^\alpha \wedge \psi_1^\beta \wedge \phi_3^\beta + \psi_1^\alpha \wedge \phi_4^\alpha \wedge \phi_5^\alpha \wedge \psi_1^\beta \wedge \phi_4^\beta \}. \end{aligned} \quad (4)$$

Dans la Réf.[18] (donnée en annexe), nous avons proposé plusieurs applications pratiques des  $p$ -fonctions internes ( $p \geq 1$ ). L'une d'entre elles concerne les calculs d'interaction de configurations à partir de fonctions de références multi-configurationnelles tels qu'ils sont implémentés dans le programme commercial MOLPRO par exemple.

La méthode d'interaction de configurations consiste à diagonaliser la matrice hamiltonienne dans une base de fonctions à  $n$ -fermions comprenant une ou plusieurs fonctions de référence et des fonctions "excitées" construites à partir des fonctions de référence. Les fonctions " $p$ -excitées" sont construites en excitant successivement  $p$  fois une fonction de référence. Chaque excitation correspond à l'annihilation d'une spin-orbitale  $\psi_i \leftrightarrow$  suivie de la création

d'une spin-orbitale différente  $\psi'_i \wedge$ . Ceci revient à annihiler et à créer des fonctions à  $p$ -fermions mono-configurationnelles,  $\psi_1 \wedge \cdots \wedge \psi_p$  et  $\psi'_1 \wedge \cdots \wedge \psi'_p$ ,

$$\Psi_{exc} := (\psi'_1 \wedge \cdots \wedge \psi'_p) \wedge (\psi_1 \wedge \cdots \wedge \psi_p) \leftrightarrow \Psi_{ref}. \quad (5)$$

Les fonctions annihilées n'étant pas nécessairement éléments de l'espace  $p$ -interne, l'ensemble des fonctions ainsi engendré peut présenter des dépendances linéaires que l'on doit éliminer avant de calculer la matrice hamiltonienne.

Prenons un exemple simple à 8 spin-orbitales. Supposons que la fonction d'onde de référence s'écrive :

$$\Psi_{ref} = \psi_1 \wedge \psi_2 \wedge \psi_3 \wedge \psi_4 + \psi_1 \wedge \psi_2 \wedge \psi_5 \wedge \psi_6 \quad (6)$$

et qu'on dispose des 2 spin-orbitales virtuelles, (non occupées dans la fonction de référence),  $\psi_7, \psi_8$  pour fixer les idées. Par la méthode classique on engendre *a priori*  $\binom{6}{2} = 15$  fonctions 2-excitées. On s'aperçoit en fait que parmi ces 15 fonctions il y a 4 fonctions nulles (celles construites en annihilant les fonctions  $\psi_3 \wedge \psi_5, \psi_3 \wedge \psi_6, \psi_4 \wedge \psi_5, \psi_4 \wedge \psi_6$ ) et deux fonctions identiques (celles obtenues en annihilant les fonctions  $\psi_3 \wedge \psi_4$  d'une part, et  $\psi_5 \wedge \psi_6$ , d'autre part). Nous n'avons donc à l'arrivée que 10 fonctions 2-excitées linéairement indépendantes.

Ce résultat était prévisible car la dimension de l'espace 2-interne est précisément 10. Les outils que nous avons développés [18] (matrice interne, matrice externe, ...) permettent d'obtenir une base de 2-fonctions internes, et de trouver directement un ensemble de 10 fonctions 2-excitées linéairement indépendantes, en excitant par exemple la 2-fonction interne,  $\psi_3 \wedge \psi_4 + \psi_5 \wedge \psi_6$  au lieu des deux fonctions redondantes  $\psi_3 \wedge \psi_4$  et  $\psi_5 \wedge \psi_6$ . Ceci implique simplement que la notion de " $p$ -excitation" ne soit plus conçue comme la succession de  $p$  excitations de spin-orbitales mais comme l'excitation de fonctions à  $p$  particules, générales, c'est-à-dire pouvant être multi-configurationnelles.

La méthode des excitations par  $p$ -fonctions internes est tout à fait générale et facilement programmable, car elle fait appel essentiellement à des méthodes d'algèbre linéaire disponibles dans les bibliothèques de programmes. Elle est plus simple que l'élimination des dépendances linéaires *a posteriori* car elle agit sur des fonctions à  $p$  particules et non sur des fonctions à  $n$  particules (généralement  $n \gg p$ ).

### 2.1.2 Décomposition en somme directe d'une fonction d'onde

La physique ne dépend pas du choix des spin-orbitales utilisées pour développer la fonction d'onde. Toutefois, certains choix sont plus judicieux

que d'autres pour certaines applications pratiques. Nous avons proposé de réduire l'arbitraire du choix des spin-orbitales à l'aide de contraintes basées sur des concepts algébriques, qui admettent en général une interprétation physique. Les développements des fonctions d'onde qui en résultent sont plus compacts et ont parfois des propriétés d'unicité qui leur confèrent un caractère canonique.

Nous avons déjà abordé le concept de spin-orbitales internes qui a permis de condenser l'expression de l'Éq.(2) en celle de l'Éq.(4). Un autre concept de ce type est celui de spin-orbitales factorisant la fonction d'onde. Nous avons donné dans la Réf.[18] un théorème un peu plus général que dans notre thèse, permettant d'obtenir de telles spin-orbitales. Appliqué à la fonction d'onde de l'Éq.(2) il permet de trouver que  $\psi_1^\alpha \wedge \psi_1^\beta$  factorise  $\Psi$ . On peut donc réécrire l'Éq.(4) de façon plus compacte :

$$\Psi = \frac{1}{2} \psi_1^\alpha \wedge \psi_1^\beta \wedge (\phi_3^\alpha \wedge \phi_5^\alpha \wedge \phi_3^\beta + \phi_3^\alpha \wedge \phi_6^\alpha \wedge \phi_4^\beta + \phi_4^\alpha \wedge \phi_6^\alpha \wedge \phi_3^\beta + \phi_4^\alpha \wedge \phi_5^\alpha \wedge \phi_4^\beta). \quad (7)$$

Une dernière méthode permettant de réduire une fonction d'onde à une forme canonique est la décomposition en somme directe. Une fonction d'onde à  $n$ -fermions  $\Psi$  admet une décomposition en somme directe si et seulement si (i) elle peut être écrite comme somme de  $k$  fonctions  $\Omega_i$ , mono-configurationnelles (c'est-à-dire telles que  $\mathcal{I}^1[\Omega_i] = n$ )

$$\Psi = \sum_{i=1}^k \Omega_i, \quad (8)$$

(ii) la dimension de son espace interne,  $\mathcal{I}^1[\Psi]$  vaut  $n.k$ ,

$$\dim \mathcal{I}^1[\Psi] = n.k, \quad (9)$$

ou de façon équivalente, (ii') :

$$\Omega_1 \wedge \cdots \wedge \Omega_k \neq 0. \quad (10)$$

Une méthode générale pour diagnostiquer l'existence d'une décomposition en somme directe et pour la dériver a été proposée par Vivier [43] et améliorée par nos soins. L'application de cette méthode à la fonction d'onde à 3-fermions entre parenthèses dans l'Éq.(7) a été traitée en détail dans la Réf.[18]. Le résultat final est que cette fonction admet bien une décomposition en somme directe après le changement de spin-orbitales suivant,

$$\psi_3^\alpha := \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3^\alpha + \phi_4^\alpha), \quad \psi_3^\beta := \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3^\beta + \phi_4^\beta), \quad (11)$$

$$\psi_4^\alpha := \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3^\alpha - \phi_4^\alpha), \quad \psi_4^\beta := \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3^\beta - \phi_4^\beta), \quad (12)$$

$$\psi_5^\alpha := \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_5^\alpha + \phi_6^\alpha), \quad \psi_5^\beta := \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_5^\beta + \phi_6^\beta), \quad (13)$$

$$\psi_6^\alpha := \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_5^\alpha - \phi_6^\alpha), \quad \psi_6^\beta := \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_5^\beta - \phi_6^\beta). \quad (14)$$

Dans cette nouvelle base, l'Éq.(7) se réécrit :

$$\Psi = \frac{1}{2} \psi_1^\alpha \wedge \psi_1^\beta \wedge (\psi_3^\alpha \wedge \psi_5^\alpha \wedge \psi_3^\beta + \psi_4^\alpha \wedge \psi_6^\alpha \wedge \psi_4^\beta). \quad (15)$$

Comme on démontre que la décomposition en somme directe est unique pour une fonction à plus de deux fermions et que les spin-orbitales factorisant une fonction d'onde sont elles aussi uniques à une transformation linéaire près, cette expression est non seulement beaucoup plus simple que l'expression initiale de  $\Psi$  (Éq.(2)), mais elle constitue une forme qu'on peut qualifier de "canonique" pour  $\Psi$ .

Des fonctions d'onde admettant des décompositions en somme directe apparaissent naturellement en physique quand plusieurs structures résonnantes sont nécessaires pour décrire un système quantique. Par exemple, la fonction d'onde de Weinbaum pour  $He_2^+$ , [46], peut être mise sous la forme de la fonction à 3-fermions entre parenthèses dans l'Éq.(15). Des cas plus généraux où seule une partie de la fonction d'onde se décompose, (comme dans l'Éq.(15) ou éventuellement plus complexes,) sont par exemple les molécules où deux centres se partagent trois électrons [7] comme les  $\pi$ -radicaux nitroxydes et le  $\sigma$ -radical  $HCO_2$ . Bien sûr, des structures résonnantes impliquant plus de 3 fermions sont courantes également.

## 2.2 Une définition quantique du concept de structure moléculaire

Le problème de la définition quantique du concept de structure moléculaire est un problème central en chimie quantique. Deux camps s'affrontent. Une première école de pensée affirme que si l'on ne met pas la structure moléculaire en tant que telle dans la théorie quantique, elle n'en émergera jamais d'elle-même, pour paraphraser Woolley [48]. Un second courant soutient le contraire et plusieurs auteurs ont proposé leur approche pour définir le concept de structure moléculaire en mécanique quantique. Notons que nous entendons ici par structure un arrangement préférentiel des noyaux dans l'espace sans présager d'une quelconque connectivité entre eux.

La majorité de ces approches sont fondées sur l'utilisation de la fonction d'onde électronique ou d'objets dérivés comme des fonctions densités. Nous avons conjecturé que de telles démarches ne pouvaient atteindre leur but

en raison du problème des états excités d'origine vibrationnelle [14] et nous avons proposé une solution basée sur une généralisation de la notion de surface de Born-Oppenheimer. Cette intuition s'est confirmée quelques années plus tard quand avec Dr. D. Jayatilaka, nous avons montré sur l'exemple du di-azote l'apparition de maxima multiples dans la densité électronique moyennée sur le premier état vibrationnel excité [19] (article joint en annexe avec un article complémentaire [20]).

Il en résultait que les fondements mathématiques des approches annoncées comme fondamentales et prétendant résoudre le problème de la structure moléculaire à l'aide de la densité électronique, ne pouvaient être corrects. C'est bien ce que nous avons pu démontrer dans le cas de la théorie AIM ("atoms in molecules") du Prof. Bader et de ses collaborateurs [19, 20, 23].

### 2.2.1 Le problème du mouvement des noyaux

L'idée la plus naturelle lorsque l'on veut montrer que les noyaux d'une molécule ont des dispositions spatiales préférentielles, consiste à analyser le module au carré de la fonction d'onde dont l'interprétation comme densité volumique de charge (à un facteur près, et pour une particule chargée) remonte à Schrödinger. Même si Hartree doutait encore en 1927 [35] de l'interprétation de Schrödinger, l'interprétation moderne de cette quantité comme densité volumique de probabilité de présence a de solides fondations.

On peut donc espérer relier les maxima de cette densité moyennée sur les variables électroniques aux dispositions spatiales préférentielles des noyaux correspondant aux structures des différents isomères d'une molécule. Avant cela, il faut éliminer les translations d'ensemble de la molécule ce qui est un problème bien maîtrisé [29]. Il faut aussi s'affranchir des rotations d'ensemble (et de l'éventuelle symétrie de permutation-inversion [37]) qui donneraient une infinité de structures équivalentes. L'impossibilité de séparer les rotations d'ensemble à la manière d'une factorisation sans briser les symétries permutationnelles a été invoquée pour démontrer l'impossibilité d'une définition quantique de la structure moléculaire [42]. Nous avons montré que cet argument ne tenait pas car on peut traiter le problème rigoureusement par un autre moyen : en quotientant par une relation d'équivalence adéquate [14].

Toutefois, la densité moyennée sur les électrons et quotientée par les rotations n'est pas satisfaisante dans le cas d'un niveau excité car elle peut présenter des maxima multiples d'origine vibrationnelle. On trouve alors plusieurs structures différentes pour un même isomère et pour un état moléculaire donné, là où on voudrait n'en avoir qu'une. Le problème des maxima multiples se répercute aussi au niveau de la densité électronique moyennée sur

les vibrations moléculaires comme l'illustre la figure 1 :

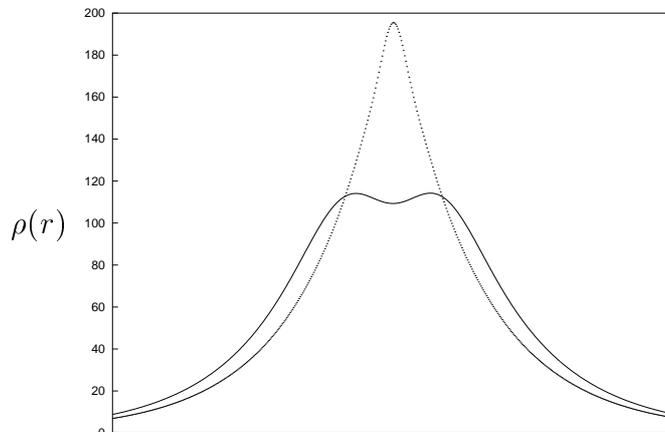


FIG. 1 – Densité électronique le long de l'axe reliant les deux noyaux de la molécule  $N_2$  dans l'état électronique  $X^1\Sigma_g^+$ , sur une tranche de 0.5 u.a. autour d'un noyau d'azote pour la densité de charge statique  $\rho_e$  (pointillés), et pour la densité de charge moyennée sur le premier état vibrationnel excité,  $\bar{\rho}$ , (ligne pleine).

Nous avons proposé pour remédier à ce problème d'utiliser la quantité suivante

$$v(\mathbf{R}) \equiv \frac{\int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})(T_e + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}))\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r}}{\int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r}} \quad (16)$$

où  $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  est le potentiel de Coulomb du système,  $T_e$  est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons,  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  est la fonction d'onde totale du système (électrons plus noyaux), et où l'on intègre sur les variables électroniques uniquement. On note  $\dot{\mathbf{R}}$  l'ensemble de toutes les configurations nucléaires se déduisant les unes des autres par une rotation d'ensemble. Si pour simplifier on considère un état totalement invariant par rotation, on vérifie alors que  $v$  prend la même valeur, notée  $v(\dot{\mathbf{R}})$ , pour toute configuration de  $\dot{\mathbf{R}}$ .  $v$  en tant que fonction de  $\dot{\mathbf{R}}$  est une généralisation de la surface de Born-Oppenheimer habituelle.

Le problème des maxima multiples d'origine vibrationnelle peut être résolu en associant la notion d'isomère aux bassins d'attraction de la surface, tous les maxima tombant a priori dans le même bassin. On définit alors la structure moléculaire de l'isomère dans un état quantique donné comme la géométrie de la configuration du minimum du bassin. Bien sûr, la surface Born-Oppenheimer généralisée dépend de l'état quantique moléculaire et les bassins ne sont pas superposables d'un état à l'autre, même dans le cas de deux états ne différant

que d'un quanta essentiellement vibrationnel si l'on tient compte des effets non Born-Oppenheimer. Mais il est raisonnable de penser qu'on puisse identifier les isomères des deux états en considérant le recouvrement des bassins d'attraction respectifs des deux surfaces Born-Oppenheimer généralisées. En admettant que cette identification soit possible, les minima locaux des surfaces obtenus pour différents états moléculaires donnent les structures des isomères de la molécule relatives à ces états.

### 2.2.2 Le problème du principe variationnel pour les atomes dans les molécules

La réflexion du paragraphe précédent suggère que le principe variationnel pour un sous-système mis au point par Bader et ses collaborateurs et qui semblait donner un caractère fondamental à sa théorie des atomes dans les molécules (AIM), ne peut être correct. En effet, la Fig.1 montre que la théorie de Bader trouve que la molécule de di-azote dans le premier état vibrationnel excité comporte quatre atomes et non deux. Nous avons trouvé plusieurs problèmes mathématiques dans la théorie AIM et nous exposons ici le plus sérieux qui concerne le principe variationnel généralisé proposé par Bader et ses collaborateurs.

La théorie AIM s'appuie sur la fonctionnelle suivante :

$$J(\Psi, \Omega) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \int d\tau' \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \sum_i \nabla_i \Psi^* \cdot \nabla_i \Psi + (V - E) \Psi^* \Psi \quad (17)$$

qu'elle tente de minimiser pour un volume d'intégration  $\Omega$  délimité par une surface  $\partial\Omega$ . La minimisation de  $J$  par rapport à  $\Psi$  implique selon les auteurs de la théorie AIM que la surface  $\partial\Omega$  soit une "surface de flux zéro" définie par :

$$\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0, \quad \forall \mathbf{r} \in \partial\Omega. \quad (18)$$

L'équation (18) montre que  $\partial\Omega$  est une fonction implicite de  $\Psi$  via la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ . Lorsqu'on varie la fonction d'onde de  $\Psi$  à  $\Phi$ , il est requis par le théorème de Courant et Hilbert invoqué par les auteurs de la théorie AIM que les surfaces de zéro flux  $\Omega_{\Psi}$  et  $\Omega_{\Phi}$  se transforment l'une en l'autre par une application bijective différentiable et tendant vers l'identité quand  $\Phi$  tend vers  $\Psi$ . Nous avons démontré par un contre exemple [19] que cette hypothèse n'était pas toujours satisfaite.

## 3 Analyse et prédiction d'observations physiques

### 3.1 Contribution à l'analyse d'expérience de diffraction de neutrons polarisés

Lors de mon stage post-doctoral à l'Université d'Australie Occidentale (UWA), j'ai eu l'opportunité de collaborer avec le groupe de Chimie inorganique du Professeur B. N. Figgis. Celui-ci étudiait des complexes de métaux de transition par la méthode de la diffraction de neutrons polarisés (DNP) dans le but d'obtenir des informations sur la distribution de leurs électrons de valence, mais aucun modèle théorique ne permettait de rendre compte de ses résultats expérimentaux de façon parfaitement satisfaisante.

J'ai proposé une nouvelle approche basée sur le concept de densité d'ensemble ou densité d'états de mélange [10]. Cette idée fut alors mise en oeuvre avec l'aide d'un thésard, S. K. Wolff, pour exploiter les données de DNP recueillies pour le cristal de  $Cs_3CoCl_5$  [13]. La méthode est à ce jour la seule à avoir réussi à rendre compte des deux ensembles de données existants pour ce cristal à l'intérieur des barres d'erreur expérimentales [22] (article joint en annexe).

#### 3.1.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental d'une expérience de diffraction de neutrons polarisés est illustré par la Fig.2. Un mono-cristal cible est monté avec un axe donné soigneusement aligné parallèlement à un champ magnétique appliqué. Ce champ induit un moment magnétique global dans le cas de cristaux paramagnétiques qui nous intéresse ici. Les neutrons incidents ont une longueur d'onde  $\lambda$  donnée et un spin polarisé parallèlement au champ magnétique appliqué après être passés successivement au travers d'un cristal monochromateur et d'un cristal polarisant. Il y a de plus un "inverseur de spin" (flipper) qui permet de renverser la polarisation du faisceau de neutrons anti-parallèlement au champ appliqué. Le cristal est maintenu à la température de l'hélium liquide dans un cryostat pour limiter les effets vibrationnels qui compliquent l'interprétation de l'expérience. Les neutrons diffractés par le cristal sortent préférentiellement suivant des directions particulières. Ils sont détectés par un compteur qui peut être du type "discriminant" c'est-à-dire pouvant compter séparément les neutrons à spin parallèle et ceux à spin anti-parallèle et qui s'applique à centrer le plus précisément possible les directions d'intensité maximale du faisceau diffracté.

Le problème pratique posé par l'exploitation des données produites par

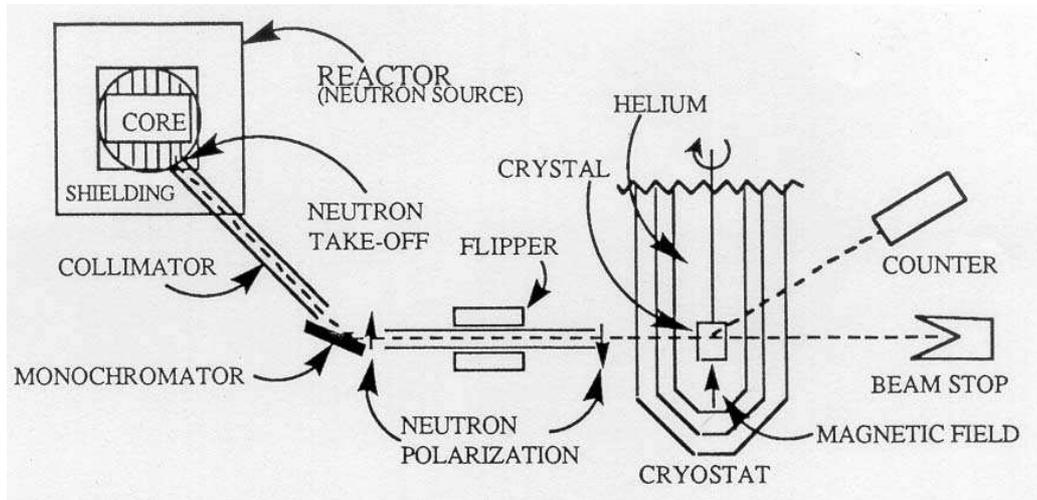


FIG. 2 – Dispositif d’une expérience de diffraction de neutrons polarisés

les expériences de DNP est, comme beaucoup de problèmes intéressants en physique, un "problème inverse". Il s’agit de remonter à partir d’un nombre restreint de données discrètes, (les nombres de neutrons à spin parallèle et antiparallèle détectés pendant un intervalle de temps donné et dans un certain nombre de directions typiquement de l’ordre d’une ou plusieurs centaines), à des densités de quantités définies en tout point de l’espace euclidien à trois dimension (densité de spin, densité de courant, densité de moment magnétique, densité de champ magnétique moléculaire), ou mieux encore, à des opérateurs de densités définis sur l’espace de Hilbert des fonctions d’onde du système étudié. Obtenir l’opérateur de densité d’un système est la gageure la plus ambitieuse qui soit, puisqu’à partir de cette quantité toutes les observables peuvent être calculées, en particulier les densités mentionnées plus haut. Une des originalités majeures de notre approche aura été de relever ce défi.

### 3.1.2 Hypothèses nécessaires à l’interprétation théorique

Nous avons décrit sommairement ci-dessus une expérience de DNP. Il convient de préciser qu’avant d’effectuer une telle expérience il est nécessaire d’avoir réalisé une expérience de diffraction de neutrons (DN) non polarisés. En effet, le potentiel avec lequel le neutron interagit dans le cristal se décompose en deux termes, l’un indépendant l’autre dépendant de la polarisation du spin. Une expérience de DNP permet de jauger le potentiel dépendant de la polarisation du spin, si on a obtenu au préalable la contribution du terme indépendant de la polarisation du spin lors d’une expérience plus simple de DN. L’intérêt de l’expérience de DN ne s’arrête d’ailleurs pas là, elle permet aussi d’obtenir la structure cristalline du composé étudié, le

tenseur thermique décrivant les vibrations cristallines, et le paramètre d'extinction qui rend compte de l'atténuation de l'intensité du faisceau diffracté par rapport à l'intensité à laquelle on s'attendrait dans le cas d'un cristal parfait traité par la méthode des perturbation du premier ordre.

La première hypothèse que nous ferons donc sera de supposer que les résultats de l'expérience de DN associée sont suffisamment précis et non affectés par la présence d'un champ magnétique tel que ceux appliqués dans l'expérience de DNP.

Dans une expérience de diffraction le faisceau incident n'est jamais parfaitement monochromatique ni parfaitement collimaté (c'est impossible à réaliser d'après la mécanique quantique). La symétrie du cristal n'est jamais parfaitement périodique ; le cristal est en réalité un réseau fini (ce qui permet d'y faire entrer le faisceau et de le voir ressortir!), constitué de "domaines cristallins" c'est-à-dire de sous-réseaux périodiques qui ne sont pas dans un même alignement (c'est important en pratique car le faisceau diffracté est moins atténué par l'extinction dite "primaire", il y a en revanche une extinction dite secondaire due aux domaines cristallins), et présentant différents défauts ponctuels. Tout cela plus les effets vibrationnels fait que les pics de diffractions sont étalés par rapport à ce que prédit la théorie de la diffraction d'un faisceau idéal par un cristal parfait. Par ailleurs le détecteur lui aussi est sensible sur tout un angle solide autour de la direction sur laquelle il est centré.

Deuxième hypothèse : nous supposerons que l'intensité du pic étalé intégrée par le détecteur peut être identifiée à l'intensité prédite par la théorie de la diffraction idéale, moyennant convolution par une fonction adéquate pour tenir compte de l'étalement dû aux vibrations cristallines.

Dans les expériences de DNP on s'intéresse exclusivement à la diffraction cohérente élastique c'est-à-dire aux pics de Bragg. Or il existe des phénomènes inélastiques où de l'énergie est échangée avec, par exemple, les phonons du cristal. Il y a aussi l'énergie échangée en cas d'inversion du spin d'un neutron dans le cristal, mais celle-ci est tout à fait négligeable. Nous avons vu plus haut que le détecteur n'est pas ponctuel, nous supposerons ici qu'il est cependant suffisamment discriminant pour isoler les pics de Bragg.

Troisième hypothèse : nous supposerons que les pics dûs à la diffraction cohérente élastique peuvent être distingués des autres pics.

Le phénomène de diffraction observé devrait théoriquement être traité en considérant l'évolution temporelle de l'état initial du système total cristal

plus neutron. Toutefois, on admettra que l'état du cristal n'est pas modifié, et que la probabilité de transition de l'état initial du neutron à son état final est donnée par la règle d'or de Fermi. Plus précisément,

quatrième hypothèse : on supposera que l'on peut utiliser l'approximation de Born c'est-à-dire la théorie des perturbations dépendantes du temps du premier ordre, quitte à ajouter *a posteriori* des corrections *ad hoc* pour tenir compte des termes perturbatifs d'ordre supérieur liés notamment aux phénomènes d'extinction ou de collisions multiples.

La section efficace différentielle par angle solide vaut donc :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{m_n}{2\pi}\right)^2 \sum_{\eta,\lambda} p_\lambda \left\{ n^+ |\langle \eta, \lambda | V(\vec{k}) | \lambda, + \rangle|^2 + n^- |\langle \eta, \lambda | V(\vec{k}) | \lambda, - \rangle|^2 \right\} \quad (19)$$

où  $m_n$  dénote la masse du neutron,  $n^+$  (respectivement  $n^-$ ) la probabilité que le spin du neutron soit parallèle  $|+\rangle$  (respectivement antiparallèle  $|-\rangle$ ) au champ magnétique appliqué, l'opérateur densité définissant l'état du cristal est  $\sum_\lambda p_\lambda |\lambda\rangle\langle\lambda|$ . On a sommé dans cette formule sur l'état final du spin du neutron,  $\eta$ , car on a supposé qu'il n'était pas analysé (détecteur non discriminant).  $V(\vec{k}) = \int d\vec{r} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} V(\vec{r})$  est la transformée de Fourier du potentiel d'interaction du neutron avec le cristal par rapport à la variable de position du neutron. Ce potentiel peut se décomposer comme la somme d'un terme indépendant de la polarisation des neutrons que nous noterons  $V_N$  car il est essentiellement dû aux noyaux atomiques et d'un terme dépendant de la polarisation des neutrons, noté  $V_M$  essentiellement dû au champ magnétique créé par les électrons du cristal.

Cinquième hypothèse : la composante du potentiel d'interaction dépendante de la polarisation du neutron est donnée par :

$$V_M(\vec{r}) = 2 g_n \mu_N \vec{s}_n \cdot \vec{B}_{\text{crys}}(\vec{r}) \quad (20)$$

où  $\vec{s}_n$  dénote le spin du neutron,  $\mu_N$  le magnéton nucléaire,  $g_n$  le rapport gyromagnétique du neutron en unité de magnéton nucléaire,  $\vec{B}_{\text{crys}}(\vec{r})$ , la densité du champ magnétique créé par les électrons du cristal au point  $\vec{r}$  de l'espace.

À l'aide des hypothèses précédentes on peut relier l'intensité diffractée, observée, à l'expression suivante valable dans le cas usuel d'un système à symétrie centrale (la formule générale est donnée dans notre article [13], elle est parfois erronée dans la littérature) :

$$I(\vec{k}) \propto F_N(\vec{k})^2 + 2 F_N(\vec{k}) \vec{P}_0 \cdot \vec{F}_M^\perp(\vec{k}) + \|\vec{F}_M^\perp(\vec{k})\|^2 \quad (21)$$

où  $F_N(\vec{k})$  est à un facteur près le facteur de structure obtenu par diffraction de neutrons non polarisés,  $\vec{P}_0 = \frac{n^+ - n^-}{n^+ + n^-} \frac{\vec{B}}{\|\vec{B}\|}$  est le vecteur de polarisation du faisceau ( $\vec{B}$  étant le champ appliqué),  $\vec{F}_M^\perp(\vec{k})$  est la partie transverse du facteur de structure magnétique vectoriel. Cette dernière quantité est en fait, simplement, la transformée de Fourier du champ magnétique électronique du cristal ramené à une maille,  $\vec{B}_{cell}(\vec{k})$ , divisé par la perméabilité du vide  $\mu_0$  :  $\vec{F}_M^\perp(\vec{k}) = \frac{1}{\mu_0} \vec{B}_{cell}(\vec{k})$ , expression souvent méconnue.

Dans une expérience de DNP, on s'affranchit du facteur de proportionnalité (et on gagne en sensibilité par rapport à la composante dépendante du spin) en comptant pendant un temps donné les neutrons polarisés parallèlement à  $\vec{B}$  et pendant un temps égal, les neutrons dont le spin a été renversé, puis en formant le rapport des deux nombres appelé "le rapport de renversement de spin" ("flipping ratio"). D'après l'Éq.(21), ces derniers peuvent être mis en correspondance avec l'expression théorique suivante :

$$R(\vec{k}) = \frac{F_N(\vec{k})^2 + 2 p F_N(\vec{k}) \cdot F_{Mz}^\perp(\vec{k}) + \|\vec{F}_M^\perp(\vec{k})\|^2}{F_N(\vec{k})^2 - 2 p f F_N(\vec{k}) \cdot F_{Mz}^\perp(\vec{k}) + \|\vec{F}_M^\perp(\vec{k})\|^2}, \quad (22)$$

où  $z$  la direction de  $\vec{B}$ ,  $p$  est le facteur d'efficacité de la polarisation et  $f$  le facteur d'efficacité d'inversion de polarisation. Ces deux dernières quantités sont mesurées expérimentalement avec suffisamment de précision

Toutes les hypothèses précédentes sont assez bien satisfaites dans la pratique, mise à part la quatrième. En effet il ressortira de notre étude que les traitements *ad hoc* de l'extinction et des collisions multiples sont sans doute trop approximatifs.

On souhaiterait arrêter cette section à ce stade, car en utilisant les facteurs  $p$ ,  $f$  et les  $F_N(\vec{k})$  expérimentaux, et en calculant théoriquement les  $\vec{F}_M^\perp(\vec{k})$ , on est capable de calculer théoriquement les rapports de renversement de spin et de les comparer aux nombres expérimentaux. Malheureusement les rapports de renversement de spin expérimentaux ne sont pas disponibles en général. Ils vont subir un raffinement souvent complexe incluant notamment les corrections *ad hoc* évoquées à l'hypothèse 4 et être transformés en facteurs de structure magnétiques scalaires,  $F_M(\vec{k})$ , selon la formule :

$$F_M(\vec{k}) = F_N(\vec{k}) \left\{ \frac{R(\vec{k}) f + 1}{R(\vec{k}) - 1} p \pm \sqrt{\left( \frac{R(\vec{k}) f + 1}{R(\vec{k}) - 1} p \right)^2 - \left( \frac{1}{\sin\theta} \right)^2} \right\}, \quad (23)$$

où  $\theta$  est l'angle entre  $\vec{k}$  et  $\vec{B}$  donné par la matrice d'orientation déterminée expérimentalement.

Sixième hypothèse : on supposera que le signe dans la formule (23) peut être choisi sans ambiguïté sur des bases physiques.

C'est en général le cas car les deux valeurs correspondant aux deux signes possibles sont dans le rapport  $\left(\frac{F_{Mz}^1 \sin\theta}{F_N}\right)^2$ , qui est typiquement très petit et donc les deux valeurs ne peuvent pas être réalistes simultanément, mais il y a des exceptions.

La formule (23) se simplifie grandement lorsque le champ magnétique électronique est engendré par une densité de magnétisation partout colinéaire à  $\vec{B}$ .  $F_M(\vec{k})$  est alors à un facteur près la transformée de Fourier de la composante de cette densité selon  $\vec{B}$ . De plus, en l'absence de courant orbital, la densité de moment magnétique est proportionnelle à la densité de spin électronique.

Les  $F_M(\vec{k})$  sont tabulés par les expérimentateurs et donnés en pâture aux théoriciens. Ces derniers se limitent souvent à calculer des cartes de densité de spin, bien que l'hypothèse de colinéarité ne soit pas toujours vérifiée, et que le courant orbital soit parfois loin d'être négligeable. La comparaison des cartes théoriques à des cartes "expérimentales", dérivées des  $F_M(\vec{k})$ , n'est elle-même guère satisfaisante car l'information physique contenue dans les cartes de densité n'est pas équivalente à celle contenue dans les  $F_M(\vec{k})$  en raison du fait que l'ensemble des  $\vec{k}$  accessible à l'expérience est limité par la sphère d'Ewald. Nous allons voir au paragraphe suivant qu'un des principes directeurs de notre travail a été l'utilisation de données expérimentales aussi brutes que possible, c'est-à-dire qu'au lieu de comparer théorie et expérience au niveau de cartes de densité de spin, nous avons calculé les facteurs de structure et même les rapports de renversement de spin théoriques qui sont les véritables quantités expérimentales obtenues en DNP.

### 3.1.3 Étude détaillée du cristal de $Cs_3CoCl_5$

Nous avons développé en collaboration avec le groupe de Chimie théorique de l'Université d'Australie Occidentale (UWA) une nouvelle méthode d'aide à l'analyse des expériences de diffraction de neutrons polarisés. Nous l'avons appliquée au cas du cristal de  $Cs_3CoCl_5$ . Nos derniers résultats ont donné matière à publication au Journal of Chemical Physics et nous citons ici la conclusion du referee : "The Journal of Chemical Physics is the appropriate journal. It is a significant investigation in chemical physics, bringing toge-

ther sophisticated arguments from quantum theory to illuminate the results of sophisticated experiments which lie on the border between chemistry and physics”. Cet article, Réf.[22] est joint en annexe, et nous invitons le lecteur à s’y reporter pour les détails techniques concernant notre travail. Nous nous bornerons ici à faire ressortir ses conclusions majeures.

Le cristal de  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$ , dont l’unité magnétique responsable de la DNP est l’ion moléculaire  $\text{CoCl}_4^{2-}$  (tétrachlorure de cobalt), a été étudié par le professeur Figgis à l’aide du diffractomètre de Grenoble. Les données produites ont fait l’objet de nombreuses études théoriques et ont été comparées aux prédictions de différentes méthodes standards de la chimie quantique : méthode de Hartree-Fock avec (ROHF) ou sans contrainte (UHF), avec ou sans terme de couplage spin-orbite dans l’hamiltonien, méthode de champ self-consistant multi-configurationnelles (MCSCF), méthode d’interaction de configurations (IC), méthodes de la fonctionnelle de la densité (DFT), méthodes de champ cristallin, etc . . . Ces comparaisons se sont généralement avérées désastreuses lorsqu’on n’optimisait pas au moins un facteur d’échelle empirique, et même avec cela aucune de ces méthodes n’a été capable de rendre compte de façon satisfaisante (facteur  $\chi^2$  inférieur à 1) des facteurs de structure expérimentaux.

De plus, mise à part la méthode du champ cristallin de Barnes [3], aucune de ces approches n’a pu traité rigoureusement les données obtenues avec un champ magnétique appliqué perpendiculairement à l’axe de symétrie principal du cristal, car cela nécessite de considérer non plus des états quantiques purs, représentables par une fonction d’onde, mais des états quantiques de mélange associés à des opérateurs densité d’ensemble. La méthode du champ cristallin, quant à elle, décrit bien l’atome de cobalt mais traite les ligands, c’est-à-dire ici les atomes de chlore, de façon grossière.

L’originalité de notre approche est qu’elle conduit à déterminer un opérateur densité d’ensemble réaliste pour le système étudié,  $\Gamma$ , compatible avec les lois de la mécanique quantique, et traitant sur un pied d’égalité tous les atomes de l’ion moléculaire,

$$\Gamma = \sum_i p_i \frac{|i\rangle\langle i|}{\langle i|i\rangle}. \quad (24)$$

Notre méthode est la seule à ce jour qui réalise un accord avec l’expérience à l’intérieur des barres d’erreurs pour les deux ensembles existants de facteurs de structure expérimentaux : nous avons obtenu un facteur de  $\chi^2$  de 0.971 pour l’ensemble des facteurs de structure expérimentaux correspondants à un champ appliqué parallèlement à l’axe principal de symétrie (“axe  $c$ ”) et un  $\chi^2$  de 0.962 pour l’ensemble des facteurs de structure correspondants à

un champ appliqué perpendiculairement à l'axe  $c$ .

À partir de l'opérateur  $\Gamma$  on peut calculer n'importe quelle observable. En particulier, un tel opérateur permet de dissocier et d'analyser les contributions respectives du spin et du mouvement orbital des électrons au champ magnétique créé en tout point de l'espace par une molécule. Des formules analytiques pour obtenir ce dernier ont été établies à cette fin [17]. Une conclusion majeure de notre étude est que "la polarisation de spin" (c'est-à-dire le fait qu'il existe des zones où la densité de la composante du spin électronique selon l'axe du champ soit négative) n'est pas significative quantitativement dans cette expérience de diffraction de neutrons polarisés.

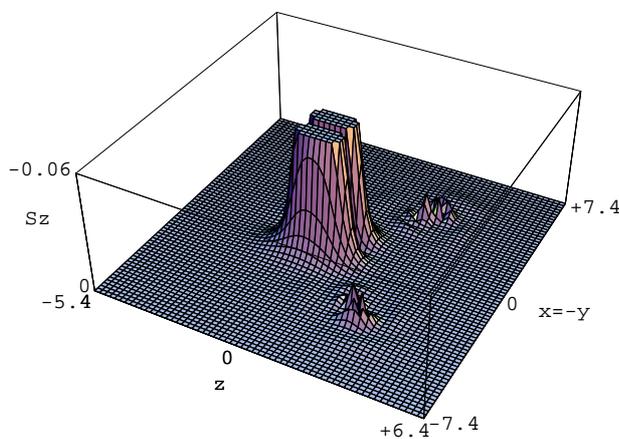


FIG. 3 – Densité de la composante du spin parallèle au champ (en u. a.) pour un plan comprenant un atome de cobalt (au centre) et deux atomes de chlore, lorsque le champ est appliqué parallèlement à l'axe  $c$ . Cette distribution ne présente aucune polarisation de spin bien qu'elle corresponde à un opérateur densité qui réalise un  $\chi^2$  de 0.971

Nous avons aussi montré que l'hypothèse selon laquelle les facteurs de structure correspondant aux réflexions communes mesurées pour les deux orientations du champ étaient proportionnels, n'était pas vérifiée, même en tenant compte des barres d'erreurs expérimentales. Or cette hypothèse a été utilisée par les expérimentateurs au cours du traitement des rapports de renversement de spin. Il nous est donc apparu important de comparer directement des rapports de renversement de spin calculés avec les rapports expérimentaux. Ces derniers ont été retrouvés dans les cahiers du Prof. Figgis. Notre étude est la seule à avoir tenté une telle comparaison directe.

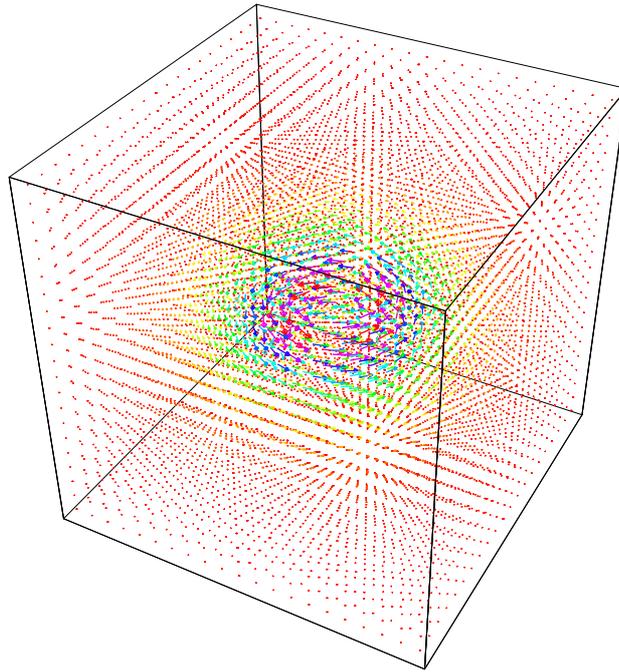


FIG. 4 – Densité de courant orbital (en  $10^{-1}$  u. a.) autour du cobalt, lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe  $c$  qui pointe vers le haut de la figure. L'arête du cube correspond à une distance de 2 u.a. La couleur des flèches est une fonction du module du vecteur courant.

On a constaté que des rapports de renversement de spin  $R(\vec{k})$  calculés, correspondant à des  $F_M(\vec{k})$  en très bon accord avec les valeurs dérivées de l'expérience (écart entre les valeurs très petit par rapport à l'intervalle d'erreur), pouvaient néanmoins être, quant à eux, largement en dehors de l'intervalle d'erreur du rapport de renversement de spin expérimental. Ceci a été observé même pour des réflexions considérées comme peu affectées *a priori* par les phénomènes d'extinction et de collisions multiples. Comme par ailleurs nous avons montré que pour le système étudié, les composantes non colinéaires de la magnétisation étaient négligeables, la relation entre les rapports de renversement de spin et les facteurs de structures scalaires peut être considérée comme biunivoque. On est donc amené à penser qu'il y a un problème au niveau des corrections assez crues ajoutées pour tenir de compte de l'extinction et des collisions multiples ou tout au moins, une incohérence dans les intervalles d'erreur expérimentaux.

## 3.2 Prédiction des signatures spectrales de molécules d'intérêt astrochimique ou atmosphérique

À la suite de notre travail qui avait conclu à l'observabilité de l'ion  $CH_2D^+$  dans le milieu interstellaire [11] nous avons aussi calculé des constantes rotationnelles moyennées sur l'état fondamental vibrationnel, mais elles étaient trop imprécises par rapport à l'intervalle de fréquence susceptible d'être balayé par un radiotélescope lors d'une campagne d'observation pour être véritablement utiles aux radioastronomes. Nous ne disposions pas de schéma hiérarchique d'approximations permettant d'affiner nos prédictions en calculant par exemple des constantes de distorsion centrifuge. J'ai alors conçu une nouvelle méthode perturbative dont le premier ordre correspondait à nos calculs usuels de constantes rotationnelles mais qui pouvait en théorie converger vers un hamiltonien donnant le spectre rotationnel exact de la molécule.

Cette méthode nécessitait un calcul relativement précis d'un grand nombre de niveaux vibrationnels. Elle resta donc sur le papier jusqu'à ce que je rencontre dans un congrès le Prof. J. Liévin, un expert en matière de calcul vibrationnel *ab initio*. Celui-ci m'invita à donner un séminaire à l'Université Libre de Bruxelles (ULB) et au cours de cette prise de contact nous décidâmes de travailler en commun à l'implémentation de cette nouvelle méthode perturbative. Nous avons alors obtenu une bourse franco-belge TOURNESOL pour mener à bien ce projet. Cette collaboration s'est avérée particulièrement fructueuse puisqu'en plus de la méthode perturbative, nous avons également mis au point une nouvelle méthode variationnelle générale pour le problème vibrationnel baptisée VMFCI (interaction de configurations en champ moyen vibrationnelle) [24, 25]. Nous résumons ci-dessous ce travail, plus de détails sont donnés en annexe dans notre article Réf.[24].

### 3.2.1 L'hamiltonien de Watson

Le problème que nous nous sommes attelés à résoudre est celui du spectre de l'hamiltonien de Watson [44, 45]. Celui-ci est l'hamiltonien moléculaire ro-vibrationnel que l'on obtient quand on choisit le système des coordonnées cartésiennes, normales, pondérées par les masses dans le repère d'Eckart. Il s'écrit pour une molécule non linéaire sous la forme (en unités atomiques),

$$H_{RV} = H_0 + \varepsilon H_1, \quad (25)$$

avec,

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_k P_k^2 + V + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} \pi_\alpha \pi_\beta - \frac{1}{8} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}, \quad (26)$$

et,

$$\varepsilon H_1 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (\Pi_\alpha - 2\pi_\alpha) \Pi_\beta. \quad (27)$$

Dans les équations ci-dessus le potentiel Born-Oppenheimer  $V$  est considéré comme une fonction des coordonnées normales  $Q_k$ ; les  $P_k$  sont les moments conjugués des  $Q_k$ ;  $\pi$  est le moment angulaire vibrationnel qui dépend uniquement des  $Q_k$  et des  $P_k$ ;  $\Pi$  est le moment angulaire total;  $\mu$  est la matrice  $3 \times 3$  dont le développement en série en termes des coordonnées normales est donné par,

$$\mu = \sum_{r=0}^{+\infty} \left(\frac{1}{2}\right)^r (r+1) \sum_{k_1, \dots, k_r} I_e^{-1} a_{k_1} I_e^{-1} \dots a_{k_r} I_e^{-1} Q_{k_1} \dots Q_{k_r}, \quad (28)$$

où  $I_e^{-1}$  est l'inverse du tenseur d'inertie,  $I(Q_1, \dots, Q_n)$ , à la géométrie d'équilibre, et où les  $(a_k)$  sont les dérivées de ce dernier par rapport aux coordonnées normales,

$$a_k = \left( \frac{\partial I}{\partial Q_k} \right)_0. \quad (29)$$

$H_0$  est communément appelé "l'hamiltonien de Watson pour  $J = 0$ " ou "l'hamiltonien de Watson vibrationnel".

Dans notre méthode pour résoudre le problème aux valeurs propres de l'hamiltonien,  $H_{RV}$  de l'Éq.(25), nous commençons par diagonaliser  $H_0$  à l'aide de la méthode VMFCI [24, 25] présentée au paragraphe suivant.

### 3.2.2 La méthode VMFCI

En tronquant les développements de  $V$  et de  $\mu$  à des ordres finis,  $H_0$  prend la forme, pour un système à  $n$  "oscillateurs" (ou modes de vibration),

$$H_0 = h_0 + \sum_{i_1} h_1(Q_{i_1}, P_{i_1}) + \sum_{i_1, i_2} h_2(Q_{i_1}, P_{i_1}, Q_{i_2}, P_{i_2}) + \dots + h_n(Q_{i_1}, P_{i_1}, Q_{i_2}, P_{i_2}, \dots, Q_{i_n}, P_{i_n}), \quad (30)$$

où l'opérateur  $h_p$  réunit tous les termes impliquant un couplage entre  $p$  oscillateurs distincts.

Considérons une partition quelconque des  $n$  modes,  $\{1, \dots, n\}$ , en  $q_1$  sous-ensembles,  $I_1^1, I_2^1, \dots, I_{q_1}^1$ , de respectivement  $p_1, p_2, \dots, p_{q_1}$  modes,

$$(I_1^1, I_2^1, \dots, I_{q_1}^1) = (\{i_1^1, i_2^1, \dots, i_{p_1}^1\}, \{i_1^2, i_2^2, \dots, i_{p_2}^2\}, \dots, \{i_1^{q_1}, i_2^{q_1}, \dots, i_{p_{q_1}}^{q_1}\}). \quad (31)$$

Pour chaque contraction,  $I_j^1$ , on définit un hamiltonien partiel en groupant tous les termes de  $H_0$  impliquant exclusivement les modes de  $I_j^1$ ,

$$H_j = \sum_{i_1 \in I_j^1} h_1(Q_{i_1}, P_{i_1}) + \sum_{\{i_1, i_2\} \subset I_j^1} h_2(Q_{i_1}, P_{i_1}, Q_{i_2}, P_{i_2}) + \dots + h_{p_j}(Q_{i_1^j}, P_{i_1^j}, Q_{i_2^j}, P_{i_2^j}, \dots, Q_{i_{p_j}^j}, P_{i_{p_j}^j}). \quad (32)$$

Pour chaque  $I_j^1$ , on construit également la base,  $(\phi_{V_j^1}(Q_{i_1^j}, \dots, Q_{i_{p_j}^j}))_{V_j^1}$ , en formant les fonctions produits de la base initiale de “modales” (c’est-à-dire, de fonctions d’une seule coordonnée normale),  $(\phi_{v_i^0})_{v_i^0}$ ,

$$\phi_{V_j^1}(Q_{i_1^j}, \dots, Q_{i_{p_j}^j}) := \prod_{i \in I_j^1} \phi_{v_i^0}(Q_i), \quad (33)$$

le super-label  $V_j^1$  correspondant à  $(v_1^0, \dots, v_{p_j}^0)$ .

Alors, en moyennant  $H_0$  sur un état donné, qui dans notre travail est le plus souvent le produit des états fondamentaux,  $\phi_0(Q_{i_1^k}, \dots, Q_{i_{p_k}^k}) := \prod_{i \in I_k^1} \phi_0(Q_i)$ , des modes “spectateurs” (c’est-à-dire extérieur à la contraction  $I_j^1$ ), on obtient l’hamiltonien de champ moyen :

$$H_j + \langle \prod_{I_k^1 \neq I_j^1} \phi_0(Q_{i_1^k}, \dots, Q_{i_{p_k}^k}) | H_0 - H_j | \prod_{I_k^1 \neq I_j^1} \phi_0(Q_{i_1^k}, \dots, Q_{i_{p_k}^k}) \rangle. \quad (34)$$

Cet Hamiltonien est diagonalisé dans la base,  $(\phi_{V_j^1}(Q_{i_1^j}, \dots, Q_{i_{p_j}^j}))_{V_j^1}$ , tronquée éventuellement suivant l’énergie des modes individuels ou suivant la somme des énergies de toutes les modales qui forment une fonction produit donnée.

Donc, ceci étant fait pour toutes les contractions  $I_j^1$ , on obtient une nouvelle base pour chaque  $I_j^1$ ,  $(\phi_{v_j^1}(Q_{i_1^j}, \dots, Q_{i_{p_j}^j}))_{v_j^1}$ , où les fonctions  $\phi_{v_j^1}$  sont des fonctions d’ “interaction de configurations vibrationnelles” (fonctions VCI), car ce sont des combinaisons linéaires de configurations vibrationnelles  $\phi_{V_j^1}$ , et également des fonctions de “champ moyen” (fonctions MF), car elles sont obtenues en diagonalisant un hamiltonien de champ moyen. Notons que nous avons utilisé des  $v$  minuscules pour étiqueter les nouvelles fonctions de base VCI car ce ne sont pas des indices multiples comme les  $V$  majuscules.

Une telle étape VMFCI peut être itérée. Supposons que, pour une partition donnée  $(I_1^{n-1}, \dots, I_{q_{n-1}}^{n-1})$ , on ait obtenu à l’étape  $(n-1)$  la base VMFCI

$$\left( \phi_{v_1^{n-1}}(Q_{i_1^1}, \dots, Q_{i_{p_1}^1}) \right)_{v_1^{n-1}}, \dots, \left( \phi_{v_{q_{n-1}}^{n-1}}(Q_{i_1^{q_{n-1}}}, \dots, Q_{i_{p_{q_{n-1}}}^{q_{n-1}}}) \right)_{v_{q_{n-1}}^{n-1}},$$

on considère à l’étape  $n$  une partition identique ou plus grossière,  $(I_1^n, I_2^n, \dots, I_{q_n}^n)$ . C’est-à-dire, une partition telle que  $q_n \leq q_{n-1}$  et

$$\forall I_k^{n-1} \in (I_1^{n-1}, I_2^{n-1}, \dots, I_{q_{n-1}}^{n-1}) \exists I_l^n \in (I_1^n, I_2^n, \dots, I_{q_n}^n) \text{ telle que } I_k^{n-1} \subseteq I_l^n. \quad (35)$$

Alors, de nouveaux hamiltoniens partiels sont définis en remplaçant dans l'Éq.(32) les  $(I_1^1, I_2^1, \dots, I_{q_1}^1)$  par les nouvelles contractions  $(I_1^n, I_2^n, \dots, I_{q_n}^n)$ ; et on construit de nouvelles bases produits,

$$\phi_{V_j^n}(Q_{i_1^j}, \dots, Q_{i_{p_j}^j}) := \prod_{I_k^{n-1} \subseteq I_j^n} \phi_{v_k^{n-1}}(Q_{i_1^k}, \dots, Q_{i_{p_k}^k}), \quad (36)$$

le super-label  $V_j^n$  posant pour  $(v_k^{n-1})_k$  où  $k$  parcourt tous les indices tels que  $I_k^{n-1} \subseteq I_j^n$ .

En utilisant dans l'Éq.(34) le produit des fonctions fondamentales correspondant à la partition de l'étape  $n$ , (c'est-à-dire en substituant  $I_k^n$  et  $I_l^n$  à  $I_k^1$  et  $I_l^1$  dans cet équation), on obtient les hamiltoniens de champ moyen de l'étape  $n$ . Finalement, en diagonalisant ces derniers dans la base de fonctions produits  $\phi_{V_j^n}$  (tronquée éventuellement suivant l'énergie des fonctions VMFCI individuelles de l'étape  $(n-1)$ ,  $\phi_{v_k^{n-1}}$ , dont elles sont formées, ou suivant la somme de leurs énergies), on obtient la base VMFCI de l'étape  $n$ ,  $(\phi_{v_j^n})_{v_j^n}$ .

En résumé, la méthode VMFCI est une méthode variationnelle particulièrement générale. En choisissant d'itérer le processus VMFCI avec une partition identique jusqu'à convergence, on obtient les méthodes de champ self-consistant (méthodes SCF). Par exemple, l'itération du processus avec la partition  $(\{1\}, \{2\}, \dots, \{n\})$  donne la "méthode SCF vibrationnelle" (méthode VSCF) [5, 31]. À un autre extrême, la partition  $(\{1, 2, \dots, n\})$  correspond à un calcul d'interaction de configurations vibrationnelles traditionnel c'est-à-dire impliquant tous les modes. Entre ces deux extrêmes, n'importe quel schéma de contraction peut être imaginé, ce qui fait de la méthode VMFCI une méthode exceptionnellement souple, permettant d'introduire progressivement et de manière hiérarchique les couplages inter-modes. Les troncatures de la base à chaque étape intermédiaire réduisent de façon drastique la taille de la base de l'étape finale par rapport à la dimension de l'espace engendré par la base de modales de l'étape initiale.

La méthode VMFCI a été implémentée dans le programme CONVIV pour un hamiltonien de la forme donnée par l'Éq.(30), où tous les  $h_p$  sont des fonctions polynômes

$$h_p(Q_{i_1}, P_{i_1}, \dots, Q_{i_p}, P_{i_p}) = \sum_{r_1, \dots, r_p, s_1, \dots, s_p} c_{r_1, \dots, r_p, s_1, \dots, s_p} Q_{i_1}^{r_1} P_{i_1}^{s_1} \dots Q_{i_p}^{r_p} P_{i_p}^{s_p}, \quad (37)$$

et avec des fonctions d'oscillateur harmonique, (solutions de la partie harmonique du potentiel BO), comme fonctions de base de modales, ce qui est un

choix pratique pour un hamiltonien exprimé en coordonnées normales.

La méthode VMFCI est différente de la méthode d'interaction de configurations contractée [6, 27, 38] parce qu'elle tire partie de l'approche du champ moyen à chaque étape de contraction, et c'est là, la clé de son succès. En effet, grâce à cela le nombre de modes qu'il est important de coupler pour obtenir une représentation réaliste de la physique du système est très limité même pour de grosses molécules.

Par exemple dans le cas de  $CH_2D_2$  la table 1 montre que seule la prise en compte des couplages entre les modes 1 et 2 d'une part et les modes 3 et 4 d'autre part améliorent significativement le calcul VSCF parmi les 36 couplages possibles.

**Table 1 : Énergie de point zéro (ZPE) des contractions de 2 modales pour  $CH_2D_2$  (ZPE VSCF  $8460.04cm^{-1}$ )**

1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
<b>8447.97</b>	8460.04	8460.00	8459.83	8459.99	8459.90
1-8	1-9	2-3	2-4	2-5	2-6
8459.99	8460.00	8459.91	8459.74	8459.81	8458.98
2-7	2-8	2-9	3-4	3-5	3-6
8459.85	8460.02	8460.02	<b>8453.51</b>	8460.04	8460.04
3-7	3-8	3-9	4-5	4-6	4-7
8460.03	8460.01	8459.93	8460.03	8460.03	8460.04
4-8	4-9	5-6	5-7	5-8	5-9
8459.82	8459.78	8460.02	8460.00	8459.93	8460.03
6-7	6-8	6-9	7-8	7-9	8-9
8460.03	8460.03	8460.02	8460.04	8459.91	8459.97

Après contraction de ces deux paires de modes, on peut encore améliorer la ZPE par de nouvelles contractions mais de façon beaucoup moins spectaculaire et au prix d'efforts computationnels importants. On observe que le spectre vibrationnel final est déjà qualitativement bien décrit au niveau des contractions de deux modes mais pas au niveau VSCF. Un calcul VMFCI limité aux contractions à deux modes étant toujours faisable là où un calcul VSCF a été possible, même pour des molécules biologiques aussi grosse qu'une protéine [32], notre méthode en prenant en compte la corrélation intermode devrait permettre d'approfondir certaines études VSCF.

### 3.2.3 La méthode de perturbation de Rayleigh-Schrödinger généralisée

Après la résolution du problème aux valeurs propres de  $H_0$ , c'est-à-dire après avoir obtenu les vecteurs propres de  $H_0$ ,  $(\varphi_k)_k$ , associés aux valeurs

propres  $(\mu_k)_k$ , l'étape suivante pour résoudre le problème aux valeurs propres de l'hamiltonien de Watson, Eq.(25), (de façon approchée) consiste à traiter  $\varepsilon H_1$  comme une perturbation. Notons que ce n'est pas là la façon traditionnelle d'appliquer la théorie des perturbations au problème ro-vibrationnel, telle qu'elle est décrite dans [1, 39] par exemple, et implémentée dans les codes *ab initio* [30, 34].

Dans l'approche habituelle, l'hamiltonien ro-vibrationnel s'écrit comme une somme,

$$H_{RV} = H_{2,0} + H_{3,0} + H_{4,0} + H_{2,1} + H_{0,2} + H_{5,0} + H_{3,1} + H_{1,2} + H_{6,0} + H_{4,1} + H_{2,2}. \quad (38)$$

Les  $H_{mn}$  dans l'Éq.(38) sont les termes de l'hamiltonien de degré  $m$  en les opérateurs vibrationnels et de degré  $n$  en les opérateurs rotationnels. Leur expression détaillée est donnée dans la Réf.[39]. Le développement perturbatif de l'hamiltonien par rapport au paramètre  $\kappa \approx \frac{1}{10}$  de Born et Oppenheimer,

$$H_{RV} = H_0 + \kappa H_1 + \kappa^2 H_2 + \kappa^3 H_3 + \kappa^4 H_4 + \dots \quad (39)$$

correspond à la classification d'Oka [40] :

$$\begin{aligned} H_0 &= H_{2,0}, \\ H_1 &= \kappa^{-1} H_{3,0}, \\ H_2 &= \kappa^{-2} (H_{4,0} + H_{2,1} + H_{0,2}), \\ H_3 &= \kappa^{-3} (H_{5,0} + H_{3,1} + H_{1,2}), \\ H_4 &= \kappa^{-4} (H_{6,0} + H_{4,1} + H_{2,2}). \end{aligned}$$

L'approche moins conventionnelle que nous avons suivie [24] consiste à prendre l'hamiltonien de Watson pour  $J = 0$  comme hamiltonien d'ordre zéro.

$$H_{RV} = H_0 + \kappa^2 H_1, \quad (40)$$

où cette fois :

$$\begin{aligned} H_0 &= H_{2,0} + H_{3,0} + H_{4,0} + H_{5,0} + H_{6,0} + \dots, \\ H_1 &= \kappa^{-2} (H_{2,1} + H_{0,2} + H_{3,1} + H_{1,2} + H_{4,1} + H_{2,2} + \dots), \end{aligned}$$

sont donnés par les Éqs.(26) et (27).

La correction perturbative étant ici en  $\kappa^2$ , on s'attend à ce que la série perturbative converge plus rapidement que dans l'approche traditionnelle, en particulier pour les molécules contenant des atomes d'hydrogène aux larges amplitudes de vibration. La Tab. 2 confirme le bien fondé de cette attente.

**Table 2 : Énergies en  $cm^{-1}$  des niveaux rotationnels du méthane dans son état vibrationnel fondamental**

	Perturbation de Van Vleck <sup>a</sup>			Notre méthode <sup>b</sup>			STDS <sup>c</sup>
	ord2	ord4	ord6	ord0	ord2	ord4	
$J = 1$	10.59973	10.44174	10.44237	10.63296	10.48010	10.48008	10.481648
$J = 2$	31.79918	31.32521	31.32439	31.89887	31.43746	31.43742	31.442121
	31.79918	31.32521	31.32463	31.89887	31.43772	31.43769	31.442387
$J = 3$	63.59837	62.65041	62.64064	63.79775	62.86645	62.86635	62.875779
	63.59837	62.65041	62.64162	63.79775	62.86749	62.86742	62.876841
	63.59837	62.65041	62.64285	63.79775	62.86879	62.86877	62.878169

<sup>a</sup> X. G. Wang et E. L. Sibert, *Spectrochimica Acta A*, **58** (2002) 863. 12 constantes de forces ajustées sur l'expérience. Les ordres donnés par ces auteurs diffèrent de ceux de notre exposé. Leur ordre 2 correspond en fait à l'ordre 0. La levée de dégénérescence n'arrive qu'à l'ordre 6 (correspondant à l'ordre 4).

<sup>b</sup> Réf. [24]. Résultats purement *ab initio*. La levée de dégénérescence apparaît dès l'ordre 2.

<sup>c</sup> Réf. [47]. Le programme STDS a généré ces valeurs à partir d'un hamiltonien effectif reproduisant les données expérimentales à  $10^{-5} cm^{-1}$  près.

Notre méthode de perturbation est une méthode de Rayleigh-Schrödinger généralisée du fait de la dépendance supplémentaire de  $H_1$  par rapport aux angles d'Euler et leurs moments conjugués. En conséquence, la méthode de perturbation ne donne pas une valeur moyenne corrigée de l'énergie comme dans la théorie standard de Rayleigh-Schrödinger mais un hamiltonien effectif, fonction des opérateurs rotationnels.

Cette subtilité mise à part, la méthode de perturbation généralisée procède exactement de la même façon que la méthode de perturbation de Rayleigh-Schrödinger. On obtient ainsi à l'ordre 4 pour un état vibrationnel non dégénéré,  $\varphi_0$ ,

$$H^{eff} = H_0^{eff} + H_1^{eff} + H_2^{eff} + H_3^{eff} + H_4^{eff}, \quad (41)$$

où  $H_0^{eff}$  est l'énergie de  $\varphi_0$ ,

$$H_0^{eff} = \mu_0, \quad (42)$$

et où  $H_1^{eff}, \dots, H_4^{eff}$ , sont les opérateurs effectifs, “correctifs”, donné ci-dessous :

$$H_1^{eff} = \langle \varphi_0 | \varepsilon H_1 | \varphi_0 \rangle, \quad (43)$$

$$H_2^{eff} = \sum_{k \neq 0} \frac{\langle \varphi_0 | \varepsilon H_1 | \varphi_k \rangle \langle \varphi_k | \varepsilon H_1 | \varphi_0 \rangle}{\mu_0 - \mu_k}, \quad (44)$$

$$\begin{aligned} H_3^{eff} = & \sum_{k, k' \neq 0} \frac{\langle \varphi_0 | \varepsilon H_1 | \varphi_k \rangle \langle \varphi_k | \varepsilon H_1 | \varphi_{k'} \rangle \langle \varphi_{k'} | \varepsilon H_1 | \varphi_0 \rangle}{(\mu_0 - \mu_k)(\mu_0 - \mu_{k'})} \\ & - \sum_{k \neq 0} \frac{\langle \varphi_0 | \varepsilon H_1 | \varphi_k \rangle \langle \varphi_0 | \varepsilon H_1 | \varphi_0 \rangle \langle \varphi_k | \varepsilon H_1 | \varphi_0 \rangle}{(\mu_0 - \mu_k)^2}, \end{aligned} \quad (45)$$

$$\begin{aligned} H_4^{eff} = & \sum_{k, k', k'' \neq 0} \frac{\langle \varphi_0 | \varepsilon H_1 | \varphi_k \rangle \langle \varphi_k | \varepsilon H_1 | \varphi_{k'} \rangle \langle \varphi_{k'} | \varepsilon H_1 | \varphi_{k''} \rangle \langle \varphi_{k''} | \varepsilon H_1 | \varphi_0 \rangle}{(\mu_0 - \mu_k)(\mu_0 - \mu_{k'}) (\mu_0 - \mu_{k''})} \\ & - \sum_{k, k' \neq 0} \frac{\langle \varphi_0 | \varepsilon H_1 | \varphi_k \rangle \langle \varphi_k | \varepsilon H_1 | \varphi_{k'} \rangle \langle \varphi_0 | \varepsilon H_1 | \varphi_0 \rangle \langle \varphi_{k'} | \varepsilon H_1 | \varphi_0 \rangle}{(\mu_0 - \mu_k)(\mu_0 - \mu_{k'})^2} \\ & - \sum_{k, k' \neq 0} \frac{\langle \varphi_0 | \varepsilon H_1 | \varphi_k \rangle \langle \varphi_0 | \varepsilon H_1 | \varphi_0 \rangle \langle \varphi_k | \varepsilon H_1 | \varphi_{k'} \rangle \langle \varphi_{k'} | \varepsilon H_1 | \varphi_0 \rangle}{(\mu_0 - \mu_k)^2 (\mu_0 - \mu_{k'})} \\ & - \sum_{k, k' \neq 0} \frac{\langle \varphi_0 | \varepsilon H_1 | \varphi_k \rangle \langle \varphi_0 | \varepsilon H_1 | \varphi_{k'} \rangle \langle \varphi_{k'} | \varepsilon H_1 | \varphi_0 \rangle \langle \varphi_k | \varepsilon H_1 | \varphi_0 \rangle}{(\mu_0 - \mu_k)^2 (\mu_0 - \mu_{k'})} \\ & + \sum_{k \neq 0} \frac{\langle \varphi_0 | \varepsilon H_1 | \varphi_k \rangle \langle \varphi_0 | \varepsilon H_1 | \varphi_0 \rangle^2 \langle \varphi_k | \varepsilon H_1 | \varphi_0 \rangle}{(\mu_0 - \mu_k)^3}. \end{aligned} \quad (46)$$

Dans les expressions, Eqs. (43), (44), (45) et (46) ci-dessus, la notation de Dirac signifie que l’on intègre sur les coordonnées vibrationnelles uniquement. L’hamiltonien moyenné sur les vibrations qui en résulte,  $H^{eff}$ , dépend encore des opérateurs rotationnels de  $\varepsilon H_1$  (cf. Éq.(27)). Il donne lieu à une nouvelle équation aux valeurs propres qui détermine les fonctions d’onde rotationnelles du système,

$$H^{eff} \psi = E_{RV} \psi. \quad (47)$$

Chaque produit,  $\varphi_0 \psi$  est un vecteur propre approché de  $H_{RV}$ , associé à la valeur propre  $E_{RV}$ .

Cette méthode a été implémentée à l’aide de programmes (WATCOR, ROTEFF, MakeSpec) qui complètent le programme CONVIV. Les logiciels que nous avons développés sont immédiatement applicables à un système de taille arbitraire, si l’on dispose d’une surface d’énergie potentielle (SEP)

Born-Oppenheimer, contrairement à la plupart des autres logiciels existants dans la communauté scientifique qui souvent sont spécifiques d'un type de molécule donné.

### 3.2.4 Application au méthane

Le méthane est une espèce ayant un grand intérêt en astrophysique et en sciences de l'atmosphère. C'est l'une des deux molécules avec l'eau pour lesquelles des transitions non assignées ont été néanmoins incluses dans la base de données spectroscopiques moléculaires HITRAN. Nous avons donc décidé de tester nos prédictions sur cette molécule en les comparant aux prédictions du programme STDS [47] basé sur l'utilisation d'hamiltoniens effectifs empiriques [24] (article en annexe) et aux transitions tabulées dans HITRAN [25].

Prenant le fichier d'HITRAN par le début nous nous sommes intéressés à la branche-Q de l'état vibrationnel fondamental de  $^{12}\text{CH}_4$  et  $^{13}\text{CH}_4$ . Notre calcul est à notre connaissance le seul calcul *ab initio* de ce spectre.

Nous avons d'abord calculé à l'aide des programmes WATCOR et CONVIV tous les états vibrationnels des isotopomères  $^{12}\text{CH}_4$  et  $^{13}\text{CH}_4$  jusqu'à environ  $12200\text{ cm}^{-1}$  (sur notre PC portable, le facteur limitant étant la RAM de 640 Mo). Nous avons toutefois montré que tronquer la sommation infinie sur les états vibrationnels dans les Éqs.(44), (45) et (46) à 535 fonctions c'est-à-dire aux niveaux vibrationnels au-dessous de  $7660\text{ cm}^{-1}$  ne modifiait pas le spectre de la branche-Q de façon significative.

Puis l'hamiltonien rotationnel effectif a été calculé par le programme ROTEFF et traité par un script Mathematica. Ce dernier diagonalise d'abord l'hamiltonien dans une base d'harmoniques sphériques pour  $J \leq 30$ . Puis les niveaux dégénérés sont identifiés et leurs vecteurs propres sont orthonormalisés. Les intensités sont calculées dans les unités de la base HITRAN selon la formule (A.5) en appendice de la Réf.[41].

Nous avons montré que deux transitions au-dessus du seuil d'inclusion dans HITRAN manquaient dans la base de données à la température de référence (296 K), et que les intensités de nombreuses transitions pour  $J = 23$  étaient sans doute erronées. Ceci mis à part nos prédictions sont à cette température en très bon accord avec les données de la base comme le montrent les figures 5 et 6.

Lorsqu'on calcule les spectres non plus à la température de référence mais à 500 K et qu'on les compare aux spectres que l'on peut extrapoler à partir d'HITRAN, il n'y a aucune différence à l'oeil entre les raies spec-

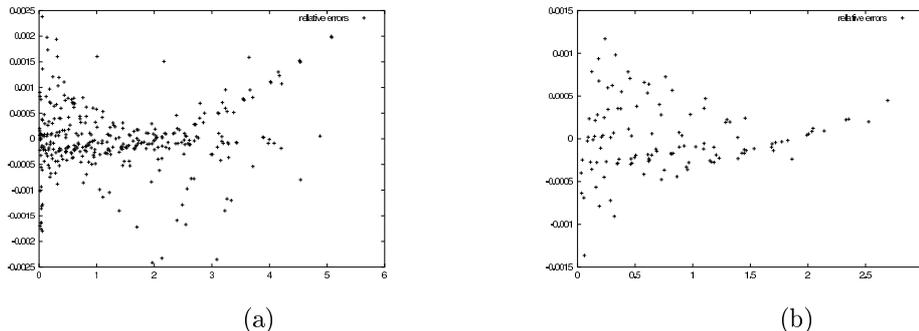


FIG. 5 – Branche-Q de l’état vibrationnel fondamental du méthane à 296 K. Erreurs relatives entre les fréquences de transition calculées et celles dans HITRAN en ordonnée, fréquences (en  $\text{cm}^{-1}$ ) en abscisse (a)  $^{12}\text{CH}_4$  (b)  $^{13}\text{CH}_4$ .

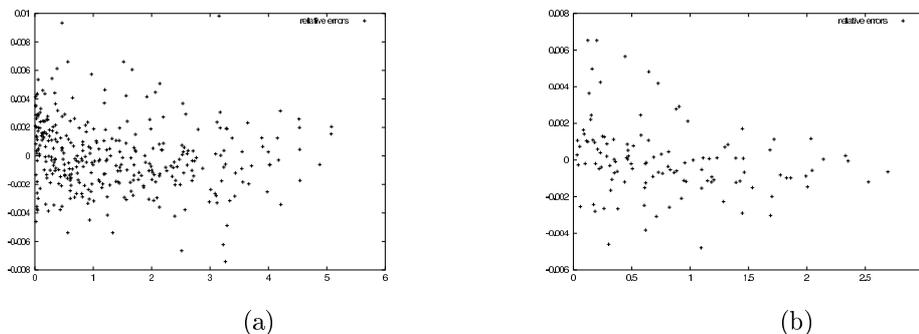


FIG. 6 – Branche-Q de l’état vibrationnel fondamental du méthane à 296 K. Erreurs relatives entre les intensités calculées en  $[\text{cm}^{-1} / (\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-2})]$  et celles dans HITRAN en ordonnée, fréquences (en  $\text{cm}^{-1}$ ) en abscisse (a)  $^{12}\text{CH}_4$  (b)  $^{13}\text{CH}_4$ .

trales correspondant aux transitions tabulées dans la base de données (cf. figure 7). Toutefois, les spectres calculés comprennent de nombreuses raies supplémentaires, en particulier le spectre du méthane- $^{13}\text{C}$ . Les raies absentes correspondent à des transitions “chaudes”, à fort moment de transition (par rapport aux autres transitions de la bande), mais à partir de niveaux peu peuplés à la température de référence. Leur intensité à 296 K ne franchit pas le seuil de troncature de la base de données mais à plus haute température elles peuvent dominer le spectre. Le calcul *ab initio* contrairement à la base de données considère toutes les transitions possibles quelque soit la température et tronque éventuellement les plus faibles après avoir évalué leur intensité à la température choisie.

Notre méthode apparaît donc comme un outil d’aide à l’assignation des

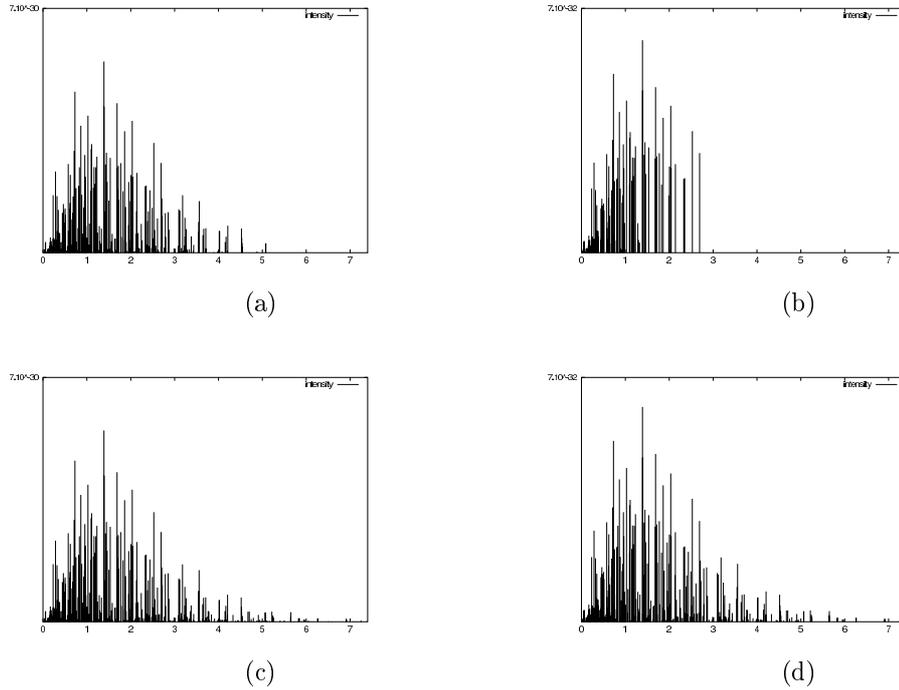


FIG. 7 – Branche-Q de l'état vibrationnel fondamental du méthane à 500K. Comparaison des spectres extrapolés à partir d'HITRAN pour  $^{12}\text{CH}_4$  (a) et  $^{13}\text{CH}_4$  (b) avec les spectres calculés *ab initio* pour  $^{12}\text{CH}_4$  (c) et  $^{13}\text{CH}_4$  (d). Unités comme dans HITRAN ; intensités en  $[\text{cm}^{-1} / (\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-2})]$ , nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . Abondances isotopiques : 0.988274 pour  $^{12}\text{CH}_4$ , 0.0111031 pour  $^{13}\text{CH}_4$ .

spectres expérimentaux mais aussi comme une alternative aux bases de données pour la modélisation des atmosphères chaudes. Nous espérons en particulier pouvoir répondre aux attentes exprimées par la communauté des naines brunes et des planètes extra-solaires [2] : “More accurate models (que les modèles d’atmosphères de naines brunes utilisant les bases de données HITRAN et GEISA) will require a calculation of the  $\text{CH}_4$  molecule from first principles.”

## 4 Conclusion

Nous espérons avoir montré au cours de cet exposé notre capacité, d'une part, à nous intégrer au sein d'une équipe de recherches et à renouveler sa manière d'aborder les problèmes, et d'autre part à initier une recherche originale à la fois conceptuelle et proche de l'expérience.

Nous voudrions conclure sur nos projets scientifiques. Le calcul *ab initio* de spectres de molécules atmosphériques est un sujet "chaud" sur lequel plusieurs groupes travaillent dans le monde. Compte tenu de son importance dans la modélisation des spectres des objets de masse substellaire (planètes, Naines brunes) le manque de données pour  $CH_4$  est une préoccupation majeure. L'absence de données concernant les bandes chaudes est même susceptible d'entraîner une dépendance de l'opacité en fonction de la température ayant le mauvais signe [4]. Nous avons pris contact avec le groupe de France Allard à l'ENS de Lyon afin d'essayer de coupler nos calculs avec leur code de modélisation de spectres de Naines brunes.

Contrairement à nos collègues de la NASA (groupe de Schwenke, Ames Research Center, Moffett Field, CA) qui ont développé des méthodes de résolution de l'hamiltonien ro-vibrationnel très précises mais aussi très spécifiques d'un système donné, le logiciel que nous avons développé est immédiatement applicable à un système de taille arbitraire, si l'on dispose d'une surface d'énergie potentielle (SEP) Born-Oppenheimer. La nouvelle méthode VMFCI permet en effet d'obtenir des spectres dont la précision dépend de celle de la SEP plutôt que du nombre de modes vibrationnels. Nous voudrions à présent développer notre propre méthode de calcul de SEP.

Nos travaux sur les algèbres de Hopf en collaboration avec le département de mathématiques de l'UNSA nous a fait entrevoir une manière très prometteuse de coder une fonction d'interaction de configurations, qui pourrait permettre de réaliser de façon simple et parallélisable les opérations nécessaires à l'implémentation d'une méthode d'interaction de configurations en champ moyen pour les fonctions d'onde électroniques. Une telle approche, analogue électronique de la méthode VMFCI pour les vibrations, constituerait une méthode originale pour le calcul de SEP. Nous aurions alors fait le lien entre notre thématique sur les fondements théoriques des méthodes quantiques et celle sur la prédiction des signatures spectrales.

## Références

- [1] M. R. Aliev and J. K. G. Watson, in “Molecular Spectroscopy : Modern Research” (K. Narahari Rao, Ed.), Vol. 3 pp. 1-67, Academic Press, Orlando, FL, 1985.
- [2] F. Allard, P. H. Hauschildt, I. Baraffe and G. Chabrier, *Astrophys. J.* **465**, L123 (1996).
- [3] L. A. Barnes, G. S. Chandler et B. N. Figgis, *Mol. Phys.* **68**, 711 (1989).
- [4] Burrows A, Hubbard WB, Lunine JI, Liebert J, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 719-765 (2001).
- [5] G. D. Carney, L. L. Sprandel and C. W. Kern in “Advances in Chemical Physics”, Vol. 37, I. Prigogine and S.A. Rice, Eds., (Wiley, New York, 1978), pp. 305-379.
- [6] S. Carter and N. C. Handy, *Comp. Phys. Rep.* **5**, 15 (1986).
- [7] P. Cassam-Chenaï, Y. Ellinger et G. Berthier, *Phys. Rev. A* **48**, 2746 (1993).
- [8] P. Cassam-Chenaï, *Variational spaces of electronic calculations in quantum chemistry*, *J. Math. Chem.* **15**, 303-321 (1994).
- [9] P. Cassam-Chenaï, F. Pauzat et Y. Ellinger, *Is stripping of polycyclic aromatic hydrocarbons a route to molecular hydrogen?*, AIP Conference Proceedings **312** (I. Nenner ed., AIP Press, New York, 1994), p.543.
- [10] P. Cassam-Chenaï, *Ensemble densities for atoms and molecules I General theory*, *Int. J. Quantum Chem.* **54**, 201 (1995).
- [11] P. Cassam-Chenaï, F. Pauzat, et Y. Ellinger, *Electronic and vibronic dipole moments of  $CH_2D^+$* , *J. Mol. Struct. (Theochem)* **330**, 167 (1995).
- [12] P. Cassam-Chenaï, *Folia Chimica Theoretica Latina* **XXIII**, 9 (1995).
- [13] P. Cassam-Chenaï, S.K. Wolff et G.S. Chandler, *Ensemble densities for atoms and molecules II Application to  $CoCl_4^{2-}$*  *Int. J. Quantum Chem.* **60**, 667 (1996).
- [14] P. Cassam-Chenaï, *A Mathematical Definition of Molecular Structure Open Problem*, *J. Math. Chem.* **23**, 61 (1998).
- [15] P. Cassam-Chenaï, *Symmetrising Broken Symmetry Wave Functions in Quantum Chemistry*, *Int. J. Quantum Chem.* **68**, 91 (1998).
- [16] P. Cassam-Chenaï, D. Jayatilaka, G.S. Chandler, *Gaussian Functions Optimised for Molecules*, *Journal de Chimie Physique* **95**, 2241 (1998).
- [17] P. Cassam-Chenaï, *Analytical Formulas for the Magnetic Field Produced by a Spin or a Paramagnetic Current density in the case of Gaussian Basis Functions*, *Int. J. Quantum Chem.* **81**, 11 (2001).

- [18] P. Cassam-Chenaï, in *Recent research developments in quantum chemistry* **2**, (Transworld Research Network, Trivandrum, 2001), pp.23-39.
- [19] P. Cassam-Chenaï, D. Jayatilaka, *Some Fundamental Problems with Zero Flux Partitioning of Electron Densities*, *Theor. Chim. Acta.* **105**, 213 (2001).
- [20] P. Cassam-Chenaï, *Frequently asked questions on « Some fundamental problems with zero flux partitioning of electron densities»*, *J. Math. Chem.* **31**, 145 (2002).
- [21] P. Cassam-Chenaï, *Ab Initio infra red spectra of ironpolycyclic aromatic hydrocarbons compounds : a model case*, *Planetary and Space Science* **50**, 871-876 (2002).
- [22] P. Cassam-Chenaï, *"Ensemble Representable Densities for Atoms and Molecules III Analysis of Polarised Neutron Diffraction Experiments when several Zeeman Levels are Populated*, *J. Chem. Phys* **116**, 8677-8690 (2002).
- [23] P. Cassam-Chenaï, D. Jayatilaka, *A complement to « Some fundamental problems with zero flux partitioning of electron densities»*, *Theor. Chim. Acta.* **107**, 383 (2002).
- [24] P. Cassam-Chenaï and J. Liévin, *Int. J. Quantum Chem.* **93**, 245-264 (2003).
- [25] P. Cassam-Chenaï, *Ab Initio Predictions for the Q-Branch of the Methane Vibrational Ground State*, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, sous presse (2003).
- [26] P. Cassam-Chenaï, F. Patras, *The Hopf algebra of identical, fermionic particle systems - Fundamental Concepts and Properties*, soumis à publication.
- [27] C. L. Chen, B. Maessen, M. Wolfsberg, *J. Chem. Phys* **83**, 1795 (1985).
- [28] A. J. Dorney and J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **42**, 135-148 (1972).
- [29] A. Fröman, *J. Chem. Phys* **36**, 1490 (1962).
- [30] J. F. Gaw, A. Willets, W. H. Green and N. C. Handy, in *Advances in molecular vibrations and collision dynamics*, J. Bowman ed., (JAI Press, Greenwich, 1991).
- [31] R. B. Gerber and M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **68**, 195 (1979).
- [32] R. B. Gerber, B. Brauer, S. K. Gregurick and G. M. Chaban, *Phys. Chem. Comm.* **5**, 142 (2002).
- [33] G. Granucci, P. Cassam-Chenaï et Y. Ellinger, *J. Chem. Phys* **108**, 2538 (1998).
- [34] L. B. Harding and W. C. Ermler, *J. Comp. Chem.* **6**, 13 (1985).
- [35] R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).

- [36] P. C. Hiberty and C. Leforestier, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2012 (1978).
- [37] H. C. Longuet-Higgins, *Mol. Phys.* **6**, 445 (1963).
- [38] B. Maessen and M. Wolfsberg, *J. Phys.* **89**, 3876 (1985).
- [39] I. M. Mills, in “Molecular Spectroscopy : Modern Reseach”, K. Narahari Rao and C. W. Mathews, Eds., (Academic Press, New York, 1972), pp. 115-140.
- [40] T. Oka, *J. Chem. Phys* **47**, 5410 (1967).
- [41] L. S. Rothman, J. Schroeder, A. McCann, R. R. Gamache, R. B. Wattson, J.-M. Flaud, A. Perrin, V. Dana, J.-Y. Mandin, A. Goldman, S. Massie, P. Varanasi and K. Yoshino, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **60**, 665 (1998)..
- [42] B. Sutcliffe, in “Mathematical Models and Methods for Ab Initio Quantum Chemistry”, M. Defranceschi and C. Le Bris, Eds., (Springer-Verlag, Berlin, 2000), pp. 3-15.
- [43] M. Vivier, *Annales scientifiques de l’Ecole Normale Supérieure* **73**, 26 (1956).
- [44] J. K. G. Watson, *Mol. Phys.* **15**, 479-490 (1968).
- [45] J. K. G. Watson, *Mol. Phys.* **19**, 465-487 (1970).
- [46] S. Weinbaum, *J. Chem. Phys* **3**, 547 (1935).
- [47] C. Wenger and J. P. Champion, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **59**, 471-480 (1998).
- [48] R.G. Woolley, *Chem. Phys. Lett.* **55**, 443 (1978).

## 5 PUBLICATIONS ANNEXÉES

\* Référence [18]

\* Référence [19]

\* Référence [20]

\* Référence [22]

\* Référence [24]